

N° d'ordre: 2792

# THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

Ecole Doctorale des Sciences Physiques et de l'Ingénieur

par Luis David Patiño López

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Laser et Matière Dense

## Caractérisation des propriétés thermoélectriques des composants en régime harmonique : Techniques et Modélisation.

Soutenue le 6 février 2004

après avis de :

MM. Alain Cornet	Chercheur IISN, Université de Louvain La Neuve	Rapporteur
Yves Scudeller	Professeur, Ecole Polytechnique de l'université de Nantes	Rapporteur

Devant la commission formée par :

MM. Jean C. Batsale	Professeur, ENSMA-Université Bordeaux 1
Wilfrid Claeys	Professeur, CPMOH-Université Bordeaux 1
Stefan Dilhaire	Maître de conférences , CPMOH-Université Bordeaux 1
Sebastian Volz	Chargé de recherche, EM2C- Ecole Centrale Paris

**-2004-**



*A Alejandra et Tania*

## Remerciements

Quand je suis arrivé en France, en octobre 1999, j'avais avec moi un bagage de connaissances orientés vers l'électronique numérique, ma femme et moi étions seuls dans un pays inconnu. Je n'avais jamais été hors du Mexique.

Quatre ans après, me voilà ayant mis les mains dans l'optique, la microélectronique, la thermique à l'échelle micro et millimétrique, la thermoélectricité, un peu de mécanique et pas mal d'informatique. Désormais, je connais les secrets de techniques et méthodes aussi diverses en applications qu'en complexité: l'interférométrie, la réflectométrie, le self-mixing, Le SThM, l'imagerie thermique et de déformation, la méthode des quadripôles thermiques, la méthode 3 Omega...etc. Depuis, nous avons eu le plaisir de mieux connaître et irrémédiablement plus aimer la France et sa culture. En effet, à présent j'ai été à des endroits magiques comme le Périgord, le Pays basque, la Touraine, la Bretagne et le pays "Tartare" mieux connu comme le pays Cathare. A chaque fois nous y avons trouvé des sujets d'étude intéressants telles que le Pessac-Leognan, le St. Emilion, le Fronsac, l'Entre-deux-Mers, le Sauternes, le Jurançon...ou le foie Gras, le Magret, l'entrecôte Bordelais, les huîtres au bassin d'Arcachon...la liste est interminable. Pour compléter le cadre, nous avons une petite fille née à Bordeaux!

Cette expérience aussi riche du côté culturelle que scientifique et humaine, n'aurait pas été possible sans l'aide des personnes qui l'ont accompagnée et encadrée. Tout d'abord je voudrais remercier le CONACYT conseil de sciences mexicain, pour m'avoir accordé la bourse qui m'a permis de mener à bien cette thèse. Je tiens à remercier à M. Jacques Rouch pour m'avoir accueilli dans la formation doctorale "LASER et Matière Dense". Ensuite, merci à deux personnages clés dans mon évolution scientifique et humaine, à qui je ne pourrais jamais assez remercier. M. Wilfrid Claeys, directeur de ces travaux, pour m'avoir fait profiter de son énorme expérience dans la recherche, aussi bien dans le travail de terrain, que dans le rapport avec le transfert industriel de l'activité scientifique. Et M. Stefan Dilhaire, toujours généreux pour faire partager son expérience dans la salle de manipulations, et qui m'a épaulé dans un début difficile de mon séjour français. Ils ont toujours veillé -même au-delà de leur devoir- à que mon travail se déroule dans les meilleures conditions. Qu'ils trouvent ici l'expression de toute ma reconnaissance.

Je remercie vivement à M. Jean Christophe Batsale, "auteur intellectuel" de la partie modélisation de cette mémoire. Son enthousiasme et vision m'ont fait avancer énormément dans l'accomplissement de ce travail. Je remercie également Stéphane Grauby, pour sa bonne et très fine humeur, et particulièrement pour son aide dans la rédaction des articles scientifiques et pour m'avoir aidé -avec S. Dilhaire- avec acharnement à corriger mon accent. Dommage que ça n'ait pas marché... Je remercie sincèrement "Speckleman", pour son aide désintéressée et sa bonne humeur et patience, il m'a appris aussi comment faire mieux et moins cher! Il nous reste qu'à monter une boîte.....Merci aussi à "l'Informagicien", Jean Michel toujours prêt à l'aide des "non-initiés", et avec qui j'ai partagé toute la durée de la thèse. Je tiens tout spécialement à remercier à M. Amine Salhi, pour sa générosité dans l'effort au laboratoire. Les résultats de deux derniers chapitres lui appartiennent autant qu'à moi.

Merci aussi à Younes Ezzahri et Imad Abbadi dont la curiosité et enthousiasme ont dévoilé pas mal de lacunes dans mes connaissances et qui m'ont aidé à développer le côté pédagogique de la recherche. Je m'excuse auprès d'eux de mon irritabilité due au stress de la dernière ligne droite de la thèse.

Je remercie le personnel du LET, de l'ENSMA à Poitiers, et tout particulièrement à Stéphane Lefèvre, sans qui les mesures du chapitre SThM n'auraient pas été aussi belles, et pour m'avoir aidé à mieux comprendre l'interaction échantillon-sonde SThM. Je remercie aussi le personnel du CPMOH, qui m'a aidé tout au long de ma thèse, et particulièrement à Max, William, Philippe et Toati, dont le savoir-faire touche une bonne partie des bancs de mesure dans ce travail. Enfin, je remercie Mme Lavigne et M. Plano de l'IXL pour leur aide dans la préparation des échantillons.

# TABLE DE MATIERES

<b>INTRODUCTION</b>	<b>11</b>
<b>CHAPITRE I – EFFETS THERMOELECTRIQUES : PRINCIPES ET TECHNIQUES DE MESURE</b>	
1.1 HISTORIQUE	13
1.2 LES EFFETS THERMOELECTRIQUES	
<i>L'effet Seebeck</i>	15
<i>L'effet Peltier</i>	15
<i>L'effet Thomson</i>	17
<i>Les relations de Kelvin</i>	17
<i>L'effet Joule</i>	17
1.3 RENDEMENT DES SYSTEMES THERMOELECTRIQUES	
<i>Réfrigération</i>	18
<i>Génération d'énergie</i>	18
<i>Le facteur de mérite</i>	19
1.4 PROPRIETES THERMIQUES ET THERMOELECTRIQUES : TECHNIQUES DE MESURE	
1.4.1 Conductivité thermique	20
<i>Méthodes du régime permanent</i>	20
<i>Méthode directe</i>	20
<i>Méthodes comparatives</i>	21
<i>Méthode Maldonado impulsionnelle</i>	21
<i>Méthodes de mesure de la diffusivité thermique</i>	22

<i>Méthode d'Angstrom</i>	23
<i>Méthode Flash</i>	23
<i>Méthode calorimétrique</i>	24
<i>Méthode <math>3\omega</math></i>	24
<i>Méthode Mirage</i>	25
<i>SThM (Scanning Thermal Microscope)</i>	26
1.4.2 <i>Coefficient Seebeck</i>	26
1.4.3 <i>Résistivité électrique</i>	28
1.4.4 <i>Facteur de mérite</i>	30
BIBLIOGRAPHIE	33

## CHAPITRE II – THERMOELECTRICITE EN REGIME HARMONIQUE

2.1 La méthode des quadripôles thermiques	
<i>Premier cas : exemple du milieu passif</i>	36
<i>Milieu avec pertes latérales</i>	37
<i>Milieu avec pertes latérales et sources internes</i>	38
2.2 L'échantillon	39
2.3 Le cas du couple thermoélectrique	40
2.4 Thermoélectricité en régime sinusoïdal établi	43
<i>L'effet Peltier</i>	43
<i>L'effet Joule</i>	44
<i>Système quadripolaire pour l'harmonique fondamentale</i>	44
<i>Les températures aux interfaces</i>	44
<i>La réponse électrique</i>	46
<i>Le champ de température</i>	47
<i>Les températures moyennes</i>	49
<i>Couplage entre l'ordre zéro et l'ordre 1</i>	51
2.5 Etude de sensibilité du modèle	
<i>Les zones de sensibilité</i>	52
<i>Les températures aux interfaces</i>	53
<i>La tension du couple</i>	53
<i>Le champ de température</i>	54
Conclusions	55

## **CHAPITRE III - ANALYSE DU CHAMP DE TEMPERATURE PAR MICROSCOPIE THERMIQUE AFM (SThM)**

3.1 Description du microscope AFM thermique (SThM)	57
<i>Principe</i>	57
<i>Système d'acquisition de signal</i>	58
<i>Système d'alimentation du couple</i>	58
<i>Préparation des jonctions PN</i>	59
3.2 Résultats de mesure	60
3.3 Calibrage de l'SThM	62
<i>Modèle quadripolaire pour le transfert pointe-échantillon</i>	62
<i>Tension de sortie du pont de Wheatstone</i>	64
<i>La résistance de contact échantillon-pointe</i>	66
3.4 Méthode d'identification des propriétés transports	67
<i>Les diffusivités thermiques</i>	68
<i>Les conductivités thermiques</i>	68
<i>Les coefficients Seebeck et les résistances de contact</i>	68
<i>Résultats de l'identification</i>	68
Conclusion	70
Bibliographie	70

## **CHAPITRE IV – LA REPONSE ELECTRIQUE**

4.1 La réponse harmonique	73
4.2 L'harmonique fondamentale	75
4.3 Mesure de la résistivité électrique	76
<i>Confrontation avec la méthode Harman traditionnelle</i>	77
4.4 Mesure du facteur de mérite : Méthode Harmonique vs. Méthode Harman	
<i>Méthode Harman</i>	78
<i>Méthode Harmonique</i>	79
4.5 Modèle aux quadripôles thermiques : validation de la partie électrique	79
Conclusion	81



Bibliographie	81
<b>CHAPITRE V – METHODE PHOTO-THERMIQUE : BALAYAGE LASER, DETECTION PAR EFFET SEEBECK</b>	
5.1 Principe	83
5.2 Résultats de mesure	84
5.3 Le problème thermique	87
<i>Système quadripolaire, cas du chauffage sur le bloc N</i>	89
<i>Système quadripolaire, cas du chauffage sur le bloc P</i>	91
<i>La tension Seebeck, effet moyennant des électrodes</i>	91
<i>Différence de coefficient de convection</i>	92
<i>L'absorptivité</i>	93
5.4 Banc photo-thermique : Validation du modèle thermique	93
Perspectives	95
<i>Corrections suggérées</i>	95
Bibliographie	96
<b>ANNEXE A : Amplificateur isolateur pour l'AFM</b>	97
<b>ANNEXE B : Algorithme de minimisation au sens de moindres carrés</b>	98
<b>ANNEXE C : Estimation des coefficients de convection</b>	99



## Introduction

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la coopération entre le groupe de travail "Caractérisation Optique de Composants Electroniques" dirigé par le professeur Wilfrid Claeys du laboratoire CPMOH, et l'entreprise japonaise Netsu-Denshi, intéressée par la caractérisation des phénomènes thermoélectriques en régime alternatif (AC).

La thermoélectricité connaît à nos jours une nouvelle renaissance. D'une part, grâce aux nouveaux développements technologiques permettant d'améliorer le facteur de mérite des matériaux, plus particulièrement les nanotechnologies telles que les superéseaux, et d'autre part, grâce au besoin grandissant de nouveaux systèmes de refroidissement à petite échelle dans la microélectronique.

Cette effervescence se traduit par la découverte de nouveaux matériaux, parfois de superéseaux construits à partir de matériaux massifs déjà connus, et la construction de microrefrigerateurs à partir de ces structures.

Cette mémoire répond en première instance aux besoins de Netsu-Denshi, et deuxièmement, il propose à la communauté thermoélectrique une panoplie des techniques de caractérisation simples, qui s'ajoutent aux techniques déjà existantes avec une particularité avantageuse : l'utilisation d'un outil de mesure puissant comme l'est la détection synchrone.

Une nouvelle approche théorique est également proposée, basée sur la méthode des quadripôles thermiques, dont l'originalité réside d'abord dans le caractère analytique du modèle. En plus, malgré la nature non-linéaire des phénomènes thermoélectriques, on a été capable de résoudre le problème thermique en régime alternatif établi, quelque chose d'inédit à nos jours.

L'ensemble des techniques qui seront présentées, associés à chaque fois à notre modèle aux quadripôles thermiques permettent la caractérisation intégrale de matériaux et systèmes thermoélectriques.

Dans une première partie, une brève histoire de la thermoélectricité raconte les aventures de M. Seebeck, Peltier, Thomson, Ioffe, et plus récemment M. Venkatasubramanian, autant de gens qui ont contribué au développement de la thermoélectricité. Ensuite nous décrirons brièvement les effets thermoélectriques : Seebeck, Peltier et Thomson. Les caractéristiques d'un bon matériel thermoélectrique seront passées en revue : Un haut coefficient Seebeck, et des faibles conductivité thermique et résistivité électrique. Cela nous amènera à définir la figure de mérite  $ZT$ . Nous présenterons ensuite, un condensé de différentes techniques

existantes pour la mesure de ces propriétés et la caractérisation de systèmes thermoélectriques.

Dans une seconde partie, les bases de l'approche théorique qui permettra de résoudre le problème thermique en régime alternatif établi seront exposées : La méthode des quadripôles thermiques. Ensuite, l'objet d'étude de cette thèse sera présenté, un échantillon mono-jonction composé de deux semi-conducteurs de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  dopés N et P. Le modèle prédisant les réponses thermique et électrique de l'élément thermoélectrique sera présenté. Les hypothèses permettant de faire une analyse AC des phénomènes thermoélectriques (malgré leur nature non-linéaire) seront traitées également. Une étude approfondie de sensibilité du modèle sera fait également.

Les chapitres 3 et 5 décortiquent respectivement deux techniques très différentes l'une de l'autre, mais qui fourniront pourtant la même information pratiquement. En effet, la première mesure le profil de température du composant en fonctionnement, alors que la deuxième permet de mesurer le profil de la tension Seebeck en fonction de la position d'un faisceau LASER en guise de source de chaleur. Des propriétés thermiques et thermoélectriques pertinentes telles que la conductivité thermique, la diffusivité thermique, le coefficient Seebeck et les résistances de contact en seront tirées.

Le troisième chapitre décrit en détail le banc SThM (Scanning Thermal Microscope) qui permettra de mesurer le champ de température du composant en fonctionnement en régime alternatif. Ce dernier cache des précieuses informations directement exploitables, telle que la diffusivité thermique et les résistances thermiques de contact. Etant donné que l'échantillon passera par deux bancs de mesure différents, il subira plusieurs traitements décrits en détail : enrobage dans la résine époxy et polissage de la surface pour les bancs SThM et le banc excitation laser. Un modèle analytique décrivant le transfert échantillon-sonde SThM sera proposé. Ceci, plus une méthode d'identification permettra aussi d'identifier la conductivité thermique, le coefficient Seebeck et les résistances de contact.

Nous consacrerons le quatrième chapitre à l'étude de la réponse électrique de l'échantillon en régime alternatif. En effet, la réponse à la première harmonique présente l'allure d'un filtre passe-bas. Nous montrerons que la fréquence de coupure de ce filtre est régie par la diffusivité thermique et la géométrie du composant. La réponse du couple à haute fréquence permettra l'identification de la résistivité électrique du matériau.

Finalement, dans une cinquième partie, un montage photothermique simple et à faible coût, permettant la mesure du profil de la tension Seebeck sur le composant sera décrit. Nous y verrons que ce profil montre une ressemblance frappante avec le profil de température mesuré avec le SThM. Un modèle versatile tenant en compte la particularité de la source de chaleur à position variable sera également proposé. Les propriétés identifiées dans le banc précédent pourront être aussi mesurées, à condition de connaître l'absorptivité de l'échantillon.

*Luis David Patiño López*

## CHAPITRE I

# EFFETS THERMOELECTRIQUES : PRINCIPES ET TECHNIQUES DE MESURE

### 1.1 HISTORIQUE

De la mise en évidence de la force électromotrice thermoélectrique par Seebeck au siècle dernier à l'obtention d'un facteur de mérite de 2,4 par Venkatasubramanian en 2001 [1], 180 ans se sont écoulés. Entre temps, la thermoélectricité a connu à plusieurs reprises des périodes d'oubli délimitées sporadiquement par des découvertes importantes.

En effet, une première époque, entre 1821 et 1851 fut marquée d'abord par la découverte de Seebeck, lorsqu'il observe le champ magnétique dans un circuit fermé formé par deux matériaux différents, dont les jonctions sont à des températures différentes. Il conclut erronément que le phénomène est d'origine magnétique, et il essaye d'expliquer le magnétisme terrestre à partir de la différence de température entre les pôles et la région équatoriale. Douze années plus tard, en 1824, Peltier met en évidence des variations de température autour d'une jonction formée de deux matériaux différents lorsque celle-ci est traversée par un courant électrique. Cet effet n'est pourtant correctement expliqué par Lenz qu'en 1838; où il conclut que l'absorption ou le dégagement de chaleur dans une jonction dépend du sens du courant, ce qu'il démontre en gelant de l'eau autour d'une jonction de Bismuth-Antimoine, et en la décongelant en inversant le sens du courant. Quelques années plus tard, en 1844 Joule découvre un effet irréversible sur les conducteurs, de la chaleur dégagée proportionnellement au carré du courant injecté. Le développement de la thermodynamique a généré de l'intérêt par toute forme de conversion d'énergie, dont la thermoélectricité. En 1851, William Thomson (Lord Kelvin), établit la relation entre les coefficients Seebeck et Peltier, et il prédit l'existence d'un troisième effet, l'effet Thomson; qu'il observe ultérieurement.

Les 80 années suivantes ne donnent qu'une seule contribution, celle de Altenkirch, qui en 1911 établit les bases de l'efficacité des générateurs et réfrigérateurs thermoélectriques, tout en montrant qu'un bon matériel thermoélectrique doit avoir un coefficient Seebeck ( $\alpha$ ) grand, avec une faible conductivité thermique ( $\lambda$ ) afin de maintenir un gradient de température important, et une résistivité électrique ( $\rho$ ) faible, de manière à minimiser les pertes par effet Joule. Ceci a conduit à définir le facteur de mérite ( $ZT$ ), englobant toutes ces dernières propriétés:  $ZT = \alpha^2 \sigma / \lambda T$ . Les métaux, seuls matériaux techniquement disponibles à l'époque, exhibent un rendement trop faible pour concevoir des applications.

Ce n'est qu'à la fin des années trente, avec le développement de la physique de l'état solide, et l'obtention de semi-conducteurs synthétiques, que l'intérêt renaît. En 1947, Telkes construit un générateur avec une efficacité de 5%. Deux années après, Ioffe développe sa théorie de thermoéléments semi-conducteurs. Il démontre également en 1956 que la conductivité thermique des semi-conducteurs peut-être réduite davantage en faisant des alliages avec des éléments ou composés isomorphes. L'inertie produite par ces découvertes emportera la recherche jusqu'aux années 70. Le Tellure du Bismuth devient le matériau thermoélectrique par excellence. Les meilleurs matériaux possèdent à l'époque un  $ZT$  entre 0,75 et 1 [2].

La crise pétrolière de 1974, et quelques années plus tard, l'amincissement de la couche d'ozone, ont fait considérer la possibilité d'utiliser la thermoélectricité comme source d'énergie à grande échelle, et comme une possibilité pour remplacer les systèmes de réfrigération à détente de gaz. Encore une fois, cette possibilité s'est heurtée à la difficulté de produire du semi-conducteur à grande échelle avec un coût raisonnable. De plus, il aurait été nécessaire d'augmenter considérablement le facteur de mérite pour défier les performances des systèmes existants.

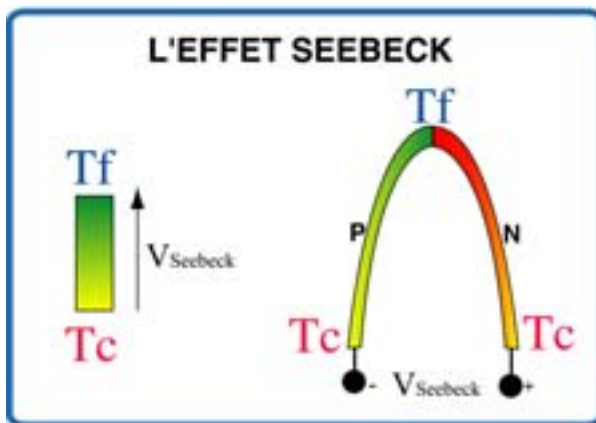
Malgré ses limitations, la thermoélectricité connaît actuellement des applications très diverses; notamment quand la facilité de faire varier la capacité de refroidissement, l'absence de parties mobiles, la robustesse, la modularité, la fiabilité propres des systèmes thermoélectriques sont plus importantes que le rendement et coût du système. En effet, des dispositifs tels que le RTG (Radioisotope Thermoelectric Generator), utilisés dans les sondes spatiales, le module Peltier, pour refroidir des diodes lasers, capteurs infrarouges, circuits électroniques, spécimens biologiques ou les pacemakers thermoélectriques sont autant d'applications de la thermoélectricité [3,4]. Des générateurs thermoélectriques sont également appropriés pour des environnements hostiles ou d'accès difficile. Des applications plutôt futiles comme le refroidissement de sièges de voitures de luxe et paniers de pique-nique thermoélectriques sont aussi une réalité. Vous pouvez vous procurer aussi une montre thermoélectrique fonctionnant avec la chaleur corporelle, mais cela reste encore très cher.

De nos jours, comme cela s'est déjà passé jadis, la thermoélectricité vit une période d'effervescence. Le "très respecté" protocole de Kyoto préconise le remplacement des combustibles fossiles par des moyens plus écologiques de conversion d'énergie, dont la thermoélectricité. Actuellement, deux axes de recherche dominant le spectre d'activité scientifique: d'une part, la fabrication à l'échelle sub-micron de matériaux connus et d'autre part la quête de nouveaux matériaux ayant une complexité chimique plus importante.

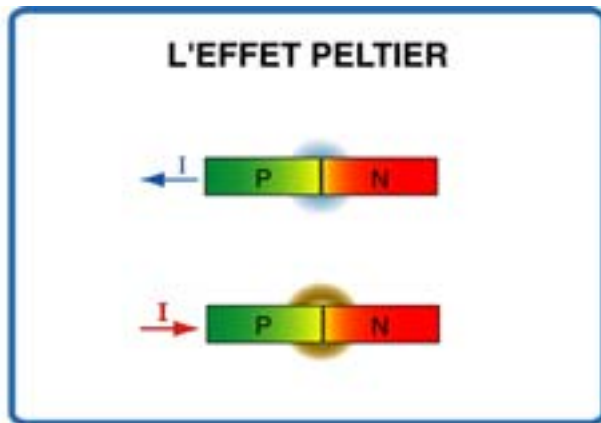
La microélectronique a tout de suite profité de cette relance, avec la construction de microréfrigérateurs intégrés pour des besoins de refroidissement très localisé dans les microcircuits [5-7]. Le secteur des MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) a également bénéficié de ce renouveau, notamment avec des actuateurs SMA (Shape Memory Alloy) contrôlés par effet thermoélectrique [8-10]. C'est dans ce contexte que Venkatasubramanian [1] a laissé toute la communauté thermoélectrique "froide" avec son superréseau à facteur de mérite de 2,4 il y a deux ans! En effet, les configurations à l'échelle submicronique telles que les nanotubes et les superéseaux, présentent des propriétés de transport plus intéressantes que les matériaux massifs pour des applications thermoelectriques. Tout ceci s'annonce très prometteur. Aura-t-on dit le dernier mot en terme d'amélioration de  $ZT$ ?...

## 1.2 LES EFFETS THERMOELECTRIQUES

### L'effet Seebeck



**Figure 1.1** L'effet Seebeck :  
a) Dans un Matériau b) Dans un couple



**Figure 1.2** L'effet Peltier : Chaleur absorbée (a)  
ou dégagée (b) selon les sens du courant

Soit un matériau quelconque soumis à une différence de température sur sa longueur  $T_f - T_c$  où  $T_f < T_c$  (figure 1.1a). Les porteurs de charge du côté chaud, ayant plus d'énergie cinétique que ceux du côté froid, ont tendance à diffuser vers le côté froid. Une FEM apparaît pour s'opposer à ce flux de charges, de manière à rétablir l'équilibre. La tension ainsi générée est proportionnelle au gradient de température. On peut écrire la relation de Seebeck :

$$V_{Seebeck} = \alpha (T_f - T_c) \quad (1.1)$$

$\alpha$  est le coefficient Seebeck du matériau. Le coefficient Seebeck s'exprime en V/K. Bien que l'effet Seebeck se manifeste dans les matériaux homogènes, il est surtout exploité en formant des couples assemblant deux matériaux différents. La figure 1.1b décrit cette configuration, où la tension Seebeck est proportionnelle à la différence des coefficients Seebeck des deux matériaux.

$$V_{Seebeck} = (\alpha_n - \alpha_p)(T_f - T_c) \quad (1.2)$$

D'où l'intérêt d'associer des matériaux ayant des coefficients de signes opposés. C'est le cas de couples de Tellure de Bismuth, utilisant des semi-conducteurs dopés P et N, dont les coefficients Seebeck sont positif et négatif respectivement. L'usage le plus connu de ce phénomène est le thermocouple. L'effet Seebeck est aussi à l'origine des applications de génération d'énergie. Il s'agit d'un phénomène réversible.

### L'effet Peltier

Cet effet se manifeste dans les jonctions traversées par un courant électrique. Prenons comme exemple la jonction de la figure 1.2, associant deux semi-conducteurs dopés N et P. Lorsque le courant circule du semi-conducteur N vers le P, la jonction refroidit. Si l'on inverse le sens du courant, la jonction chauffe. La quantité de chaleur absorbée ou dégagée  $Q_{Peltier}$  est proportionnelle au courant injecté  $I$ , pour une température de jonction fixe et uniforme ( $\nabla T = 0$ ). On écrit la relation de Peltier :

$$Q_{Peltier} = \pi_{np} I \quad (1.3)$$

où  $\pi_{np}$  est le coefficient Peltier de la jonction. Les porteurs de charge absorbent ou dégagent de la chaleur au moment où ils traversent la jonction entre les deux matériaux. En effet, les énergies potentielles des porteurs sont différentes de chaque côté de la jonction ; ceci s'explique par des différences dans les mécanismes de dispersion qui gouvernent l'équilibre entre les porteurs et le réseau cristallin.

En conséquence, quand un courant traverse la jonction, les porteurs doivent échanger de l'énergie avec le milieu afin de respecter les lois de conservation de l'énergie et de la charge [4]. L'effet Peltier est amplement utilisé pour la réfrigération. Il est aussi de nature réversible.

Pour expliquer l'origine microscopique de l'effet Peltier [11], prenons une configuration réelle, un contact semi-conducteur P-métal-semi-conducteur N, à l'image d'un bloc élémentaire d'un module à effet Peltier. La figure 1.3 montre le schéma de bandes d'énergie simplifié d'un tel système pour les deux sens du courant.

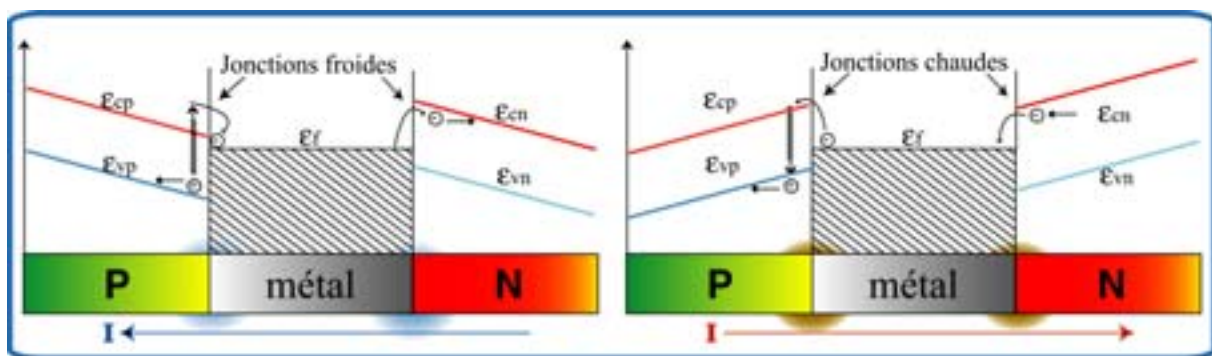


Figure 1.3 Bandes d'énergie pour un bloc élémentaire d'un module Peltier

Dans un premier cas, le courant traverse du semi-conducteur N vers le P ; à la jonction N-métal, les électrons doivent prendre au réseau une énergie de l'ordre de  $\epsilon_{cn} - \epsilon_f$ . La jonction refroidit. A la jonction métal-semi-conducteur P, pour assurer la continuité du flux d'électrons au voisinage de la soudure, la bande de conduction du semi-conducteur se dépeuple, ses électrons passent dans le métal. L'équilibre entre la densité de trous de la bande de valence et la densité d'électrons dans la bande de conduction est donc rompu. Pour rétablir cet équilibre il va y avoir création spontanée de paires électron-trou. Les électrons créés passent ainsi dans le métal pour y assurer la conduction électronique, tandis que les trous créés se déplacent à travers le semi-conducteur et y produisent le courant électrique.

La création d'une paire électron-trou prélève au réseau une énergie de l'ordre de  $\epsilon_{cp} - \epsilon_{vp}$  tandis que le passage d'un électron du bas de la bande de conduction du semi-conducteur P au niveau de Fermi du métal entraîne la cession au réseau d'une énergie de l'ordre de  $\epsilon_{cp} - \epsilon_f$ . En faisant le bilan énergétique, le réseau a dû céder une énergie de l'ordre de  $\epsilon_f - \epsilon_{vp}$ . La jonction refroidit aussi.

Dans un second cas, quand le courant traverse du semi-conducteur P vers le N, les électrons allant du semi-conducteur N au métal cèdent une énergie de l'ordre de  $\epsilon_{cn} - \epsilon_f$ . La jonction chauffe. A la jonction métal-semi-conducteur P, les électrons arrivant du métal passent dans la bande de conduction du semi-conducteur. Un déséquilibre est ainsi créé ; il en résulte une recombinaison entre ces électrons de la bande de conduction et les trous de la bande de valence qui arrivent à la jonction du fait du courant. En faisant, comme dans le cas qui précède, le bilan énergétique de l'opération, on s'aperçoit que le réseau reçoit une énergie égale à  $\epsilon_f - \epsilon_{vp}$ . La jonction s'échauffe.



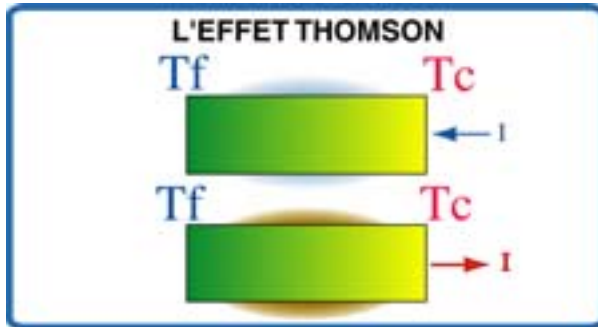


Figure 1.4 L'effet Thomson

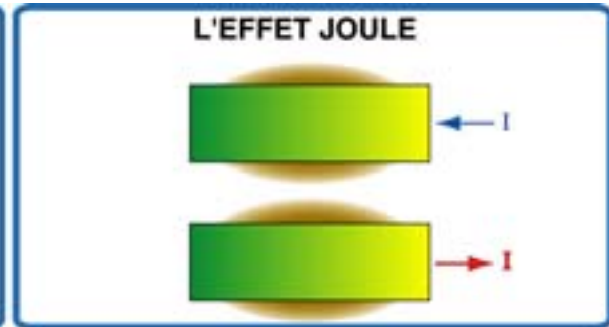


Figure 1.5 L'effet Joule

### L'effet Thomson

Prenons un matériau soumis à un gradient de température (figure 1.4) et traversé par un courant électrique. De la chaleur est absorbée ou dégagée sur l'ensemble du conducteur proportionnellement au gradient de température et au courant injecté. Cette chaleur est exprimée par la relation :

$$Q_{\text{Thomson}} = \beta I \Delta T \quad (1.4)$$

où  $\beta$  est le coefficient Thomson du matériau.

L'origine de l'effet Thomson est essentiellement la même que celle de l'effet Peltier. En effet, le gradient de température sur le conducteur est responsable de la différence d'énergie potentielle des porteurs de charge et de la différence des mécanismes de dispersion. L'effet Thomson est souvent ignoré dans les calculs, puisque, **pour des faibles gradients de température et des faibles courants**, la chaleur Thomson est négligeable devant la chaleur Peltier. L'effet Thomson est de nature réversible. Il a été démontré que l'effet Thomson dérive de la dépendance de la température du coefficient Seebeck. Si ce dernier est pris en compte dans les calculs, l'inclusion d'un terme Thomson serait redondante.

### Les Relations de Kelvin

Les coefficients de transport thermoélectriques sont reliés par les relations de Kelvin :

$$\alpha_{np} = \frac{\pi_{np}}{T} \quad \text{et} \quad \frac{d\alpha_{np}}{dT} = \frac{\beta_n - \beta_p}{T} \quad (1.5)$$

Ces relations peuvent être obtenues à partir des relations réciproques d'Onsager et de la théorie standard de la thermodynamique irréversible (hors équilibre).

### L'effet Joule

Bien qu'il ne soit pas considéré comme un effet thermoélectrique, nous allons mentionner l'effet Joule, parce qu'il va coexister avec les autres effets, et il va s'avérer gênant parfois dans la caractérisation des coefficients thermoélectriques. Lorsqu'on fait passer du courant dans un matériau, il s'ensuit un dégagement de chaleur proportionnel au carré de l'intensité qui traverse le matériau. Cet effet correspond à la résistance qu'oppose le matériau au mouvement des électrons, responsables du courant électrique. Tous les matériaux, à l'exception des supraconducteurs, produisent de l'effet Joule sous l'action du passage du courant. La chaleur Joule s'exprime par la relation :

$$Q_{\text{Joule}} = RI^2 \quad (1.6)$$

où  $R$  est la résistance électrique du matériau. L'effet Joule est de nature irréversible, et il est limitatif du rendement des systèmes thermoélectriques.

### 1.3 RENDEMENT DES SYSTEMES THERMOELECTRIQUES

#### Réfrigération

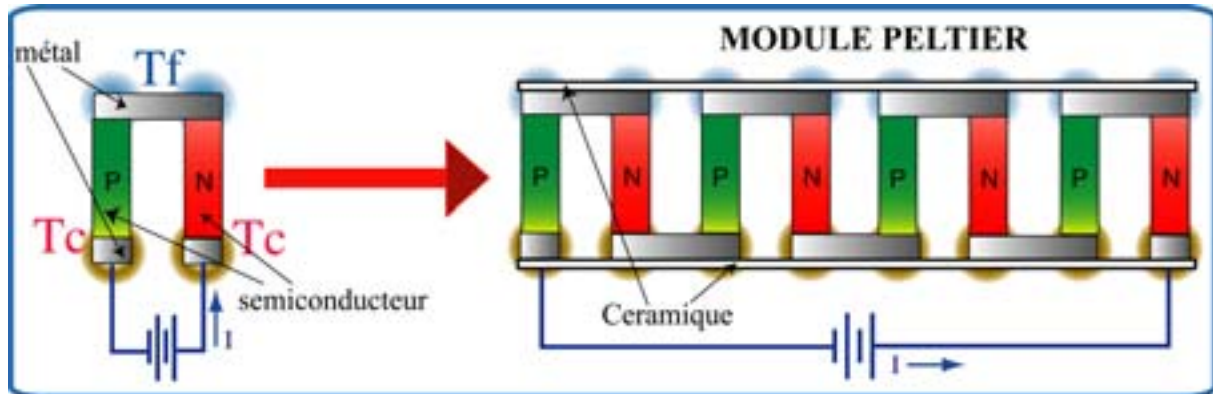


Figure 1.6 Module Peltier

Prenons comme point de départ le bloc élémentaire d'un module à effet Peltier de la figure 1.6, dont les bandes d'énergie ont été analysées précédemment. Ceci n'entraînera pas la perte de généralité de l'analyse. Quelques hypothèses sont faites:

- La seule résistance électrique prise en compte, est celle des semi-conducteurs.
- Résistances de contact électrique et thermique nulles entre les semi-conducteurs et les plaques métalliques.
- On ne prend pas en compte les pertes par convection et radiation.
- On suppose  $\alpha$ ,  $\lambda$ , et  $\rho$  indépendantes de la température.

Nous cherchons à trouver le coefficient de performance (COP) d'un tel système réfrigérant. Le COP est défini comme le rapport entre la puissance pompée du côté froid  $Q_f$  du module et la puissance appliquée au module  $W$  [3,4].

$$COP = \frac{Q_f}{W} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)IT_f - K\Delta T - \frac{1}{2}I^2R}{I((\alpha_p - \alpha_n)\Delta T + IR)} \quad (1.7)$$

où  $K$  et  $R$  sont la conductance thermique équivalente et la résistance électrique équivalente du couple. De l'expression (1.7), on peut estimer intuitivement les caractéristiques d'un bon matériau thermoélectrique : faibles conductivité thermique et résistivité électrique, et un grand coefficient Seebeck, de manière à maximiser la capacité de pompage de chaleur.

#### Génération d'énergie

Prenons le cas réel d'un générateur thermoélectrique, un RTG (Radioisotope Thermoelectric Generator) (servant à alimenter l'instrumentation des sondes spatiales [3,4]), pour en analyser le rendement. Dans un RTG, une matrice de couples thermoélectriques, électriquement en série, et en parallèle thermiquement, entoure un noyau radioactif chaud. L'extérieur du cylindre est exposé à l'espace extérieur. On a donc un fort gradient de température sur les blocs semi-conducteurs. A nouveau, à partir du schéma de la figure 1.7, nous reconnaissons les caractéristiques idéales d'un matériau thermoélectrique. En effet, un grand coefficient Seebeck est désirable, afin d'obtenir un maximum de puissance électrique à la sortie du système. Une faible conductivité thermique empêchera l'épuisement rapide du noyau radioactif, et une résistance électrique faible évitera les pertes par effet Joule.



Figure 1.7 Principe du RTG

Comme dans le cas précédent, l'analyse d'un bloc élémentaire du générateur n'entraîne pas la perte de généralité du calcul. Le bloc élémentaire (à gauche dans la figure 1.7) est en principe le même que celui du module Peltier. De même, les hypothèses valables pour l'analyse du rendement du réfrigérateur thermoélectrique sont ici reprises. Le rendement d'un générateur thermoélectrique s'exprime donc :

$$\eta = \frac{W}{Q_c} = \frac{I((\alpha_p - \alpha_n)\Delta T - IR)}{(\alpha_p - \alpha_n)IT_c + K\Delta T - \frac{1}{2}I^2R} \quad (1.8)$$

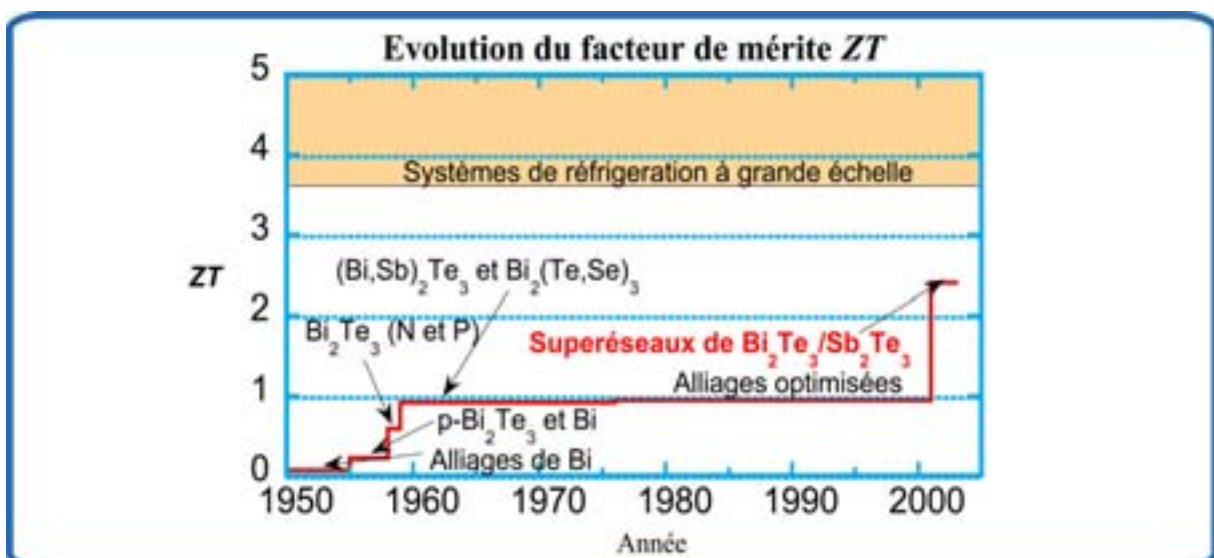
où  $W$  est la puissance délivrée à la charge externe, et  $Q_c$  le flux de chaleur de la source vers l'extérieur.

### Le facteur de mérite ( $Z$ )

Les propriétés qui modifient le rendement des systèmes thermoélectriques, à savoir  $\alpha$ ,  $\rho$ , et  $\lambda$  ont été groupées dans un seul terme appelée facteur du mérite ( $Z$ ) :

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho\lambda} \quad (1.9)$$

$Z$  s'exprime en  $K^{-1}$ .  $Z$  est d'autant plus grand que le matériau est un bon matériau thermoélectrique. Comme  $Z$  est dépendant de la température, il est souvent présenté sous la forme du facteur de mérite adimensionnel  $ZT$ .

Figure 1.8 Histogramme de  $ZT$  à température ambiante. Référence [12]

La figure 1.8 montre l'évolution de  $ZT$  au cours des cinq dernières décennies. Depuis les années cinquante, l'amélioration du facteur de mérite a été au cœur des efforts dans la recherche scientifique. Malgré cela, il faudrait augmenter  $ZT$  d'un facteur  $\approx 1,5$  pour que le rendement des systèmes thermoélectriques rivalise avec celui des systèmes de réfrigération à grande échelle. D'où l'importance de la caractérisation des propriétés concernées. C'est dans ce contexte que cette thèse propose une série de techniques permettant l'identification des propriétés de transport thermoélectriques des matériaux.

## 1.4 PROPRIETES THERMIQUES ET THERMOELECTRIQUES: TECHNIQUES DE MESURE

### 1.4.1 Conductivité Thermique ( $\lambda$ )

La conductivité thermique est de loin la propriété de transport la plus difficile à mesurer correctement.  $\lambda$  est typiquement  $< 2$  W/mK pour un bon matériau thermoélectrique, ce qui risque de privilégier des chemins de plus haute conductivité pour le flux de chaleur autres que l'échantillon lui-même; par exemple pertes par convection-radiation, ou fuites à travers les thermocouples. Cela peut se traduire par une incertitude importante sur le flux traversant l'échantillon. En effet, l'estimation des pertes est cruciale pour déterminer avec précision le flux de chaleur qui traverse l'échantillon. Néanmoins, nous récapitulons ici quelques techniques en reprenant les expressions des cas idéaux. Le lecteur intéressé devra consulter les références pour un traitement approfondi des incertitudes dues aux pertes de chaleur.

#### Méthodes du régime permanent

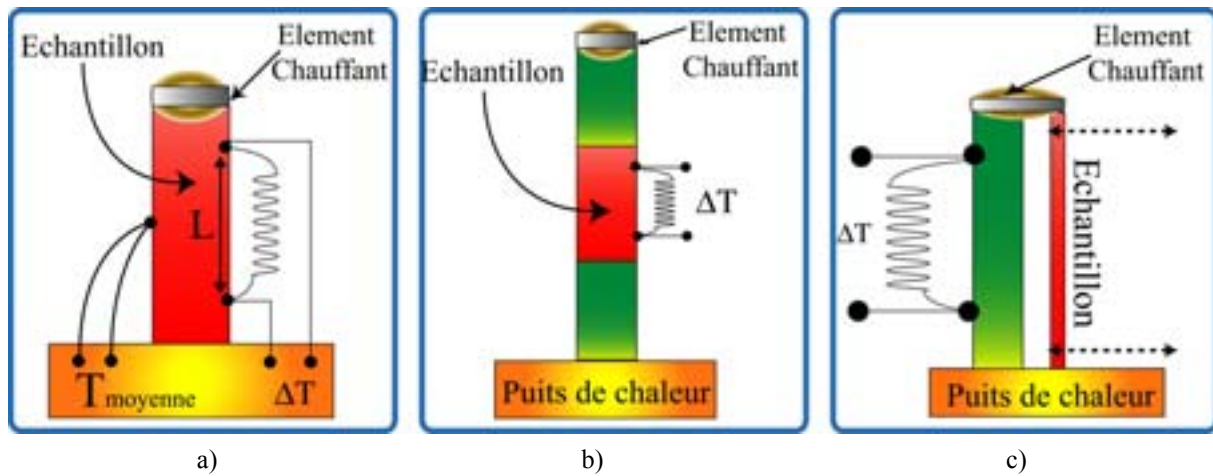


Figure 1.9 Méthodes du régime permanent : a) directe b) série c) parallèle

#### Méthode Directe[3,12,13]

La méthode la plus répandue pour la mesure de  $\lambda$  dans les matériaux massifs, est la méthode du régime permanent. La figure 1.9a en montre le principe de base. Une extrémité de l'échantillon est couplée à un puits de chaleur et l'autre à un élément chauffant. Ce dernier est typiquement une résistance chauffante. La puissance dissipée sur la résistance donne naissance à un flux de chaleur qui traverse l'échantillon. Un thermocouple différentiel mesure le gradient de température induit dans l'échantillon sur une distance  $L$ . La conductivité de l'échantillon s'écrit donc :

$$\lambda_{ech} = \frac{Q_{RE} L_{ech}}{A_{ech} \Delta T} \quad (1.10)$$

où  $Q_{RE}$  et  $A_{ech}$  sont le flux de chaleur en régime permanent et la section de l'échantillon. L'incertitude sur  $\lambda_{ech}$  est principalement liée à la détermination de  $Q_{RE}$ , dû aux pertes de chaleur.

### Méthodes Comparatives

Ces méthodes déterminent  $\lambda$  par rapport à un matériau étalon. Elles sont indiquées quand les conductivités de l'étalon et l'échantillon sont comparables. La figure 1.9b montre le principe de la méthode série. Le matériau à identifier est mis en série avec un matériau connu. Les gradients de température sur l'échantillon et l'étalon sont utilisés pour identifier  $\lambda$ . Si les sections sont identiques, la conductivité s'écrit :

$$\lambda_{ech} = \frac{\lambda_{ET} \left( \frac{\Delta T}{\Delta x} \right)_{ET}}{\left( \frac{\Delta T}{\Delta x} \right)_{ech}} \quad \text{méthode série} \quad (1.11)$$

où  $\lambda_{ech}$  et  $\lambda_{ET}$  sont les conductivités de l'échantillon et l'étalon.  $(\Delta T/\Delta x)_{ech}$  et  $(\Delta T/\Delta x)_{ET}$  sont les gradients de température sur l'échantillon et l'étalon.

Il existe une autre méthode comparative, la méthode parallèle [14-16], où l'échantillon est mis thermiquement en parallèle avec l'étalon. Cette méthode s'avère très pratique quand les dimensions de l'échantillon sont réduites; par exemple des fibres, nanotubes etc. Sur ce genre d'échantillons, il est difficile de fixer des thermocouples, et encore plus de déterminer le flux de chaleur provenant d'un élément chauffant. C'est pourquoi on préfère déterminer la conductance thermique du système équivalent. En effet, on relève le gradient sans ( $\Delta T_{ET}$ ) et avec échantillon  $\Delta T_{ech+ET}$ . On en déduit la conductivité inconnue :

$$\lambda_{ech} = \frac{L_{ech}}{A_{ech} Q} (\Delta T_{(ech+ET)} - \Delta T_{ET}) \quad \text{méthode parallèle} \quad (1.12)$$

où  $L_{ech}$  et  $A_{ech}$  sont la longueur et la section de l'échantillon et  $Q$  le flux provenant de l'élément chauffant. Malheureusement, les méthodes comparatives transmettent l'incertitude de la conductivité de l'étalon à celle de l'échantillon.

### Méthode Maldonado Impulsionnelle [17]

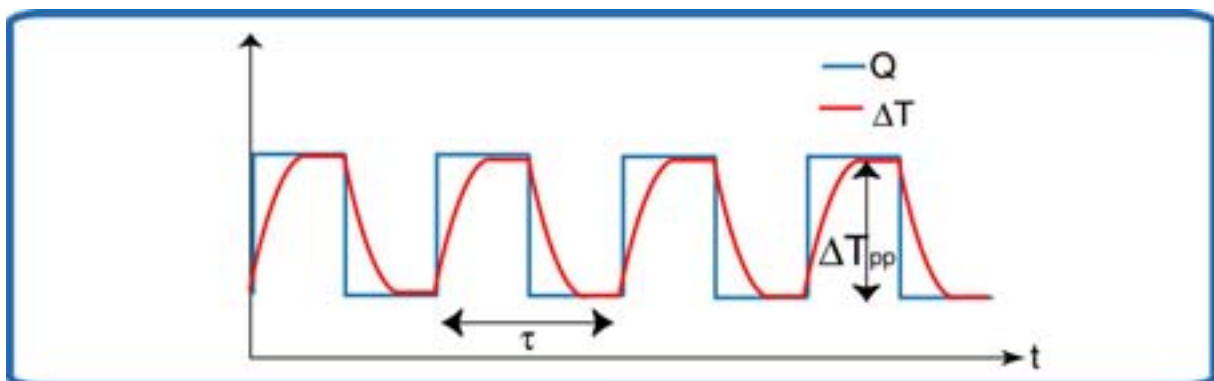


Figure 1.10 Thermogramme typique pour la méthode impulsionnelle

Cette méthode est similaire à celle du régime permanent (voir Figure 1.9a). D'un point de vue du montage expérimental, elles sont identiques. La différence réside dans l'alimentation de l'élément chauffant. Dans la première, la résistance chauffante est alimentée avec un créneau,

alors que la deuxième reçoit un train d'impulsions carrées de période  $\tau$ . Dans une telle configuration la conductivité s'écrit :

$$\lambda_{ech} = \frac{QL_{ech}}{\Delta T_{pp} A_{ech}} \tanh \left( \frac{\lambda_{ech} A_{ech} \tau}{L_{ech}} \frac{1}{2C_{ch}} \right) \quad (1.13)$$

où  $\Delta T_{pp}$  est la valeur pic à pic du gradient de température et  $C_{ch}$  la capacité thermique (J/K) de l'échantillon.

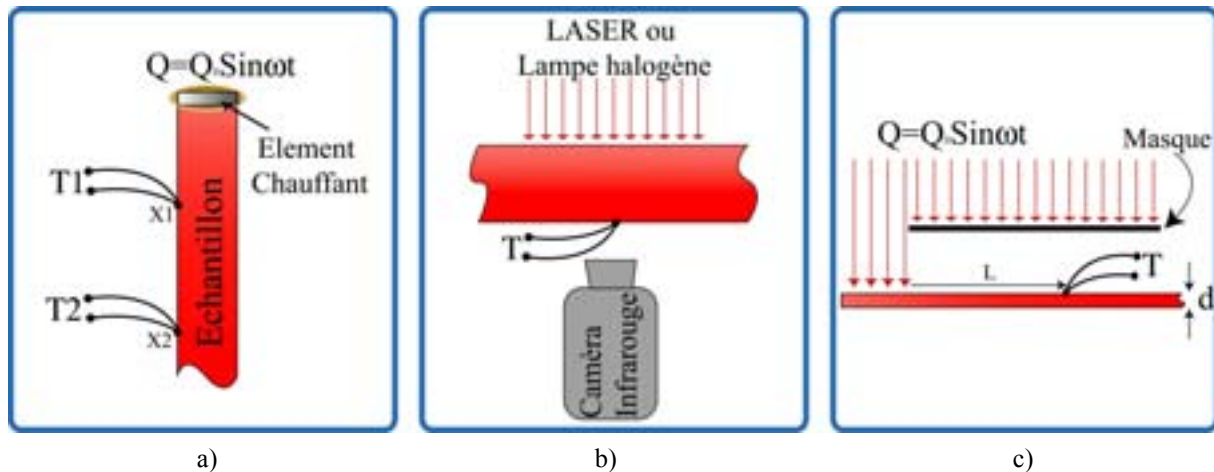
Si  $\frac{\lambda_{ech} A_{ech} \tau}{L_{ech}} \gg 2 C_{ch}$  on atteint le régime permanent. Nous retrouvons à nouveau l'expression (1.10)

$$\lambda_{ech} = \frac{QL_{ech}}{A_{ech} \Delta T_{pp}} \quad (1.14)$$

La méthode Maldonado permet aussi la mesure du coefficient Seebeck de l'échantillon. En effet, il suffit de prélever la tension aux bornes de l'échantillon et définir le coefficient Seebeck comme le rapport entre la tension mesurée et le gradient de température  $\Delta T_{pp}$ .

Cette méthode a l'avantage du choix du temps de mesure, du fait qu'on peut régler  $\tau$ , de plus, on pourra toujours comparer avec le résultat du régime permanent; et cela sans changer de montage.

### Méthodes de mesure de la diffusivité thermique



**Figure 1.11** Techniques basées sur la mesure de la diffusivité thermique :  
a) Méthode Angstrom b) Méthode Flash c) Méthode calorimétrique AC.

Si la capacité calorifique  $\rho c$  du matériau à caractériser est bien connue, une méthode mesurant la diffusivité thermique permet l'identification de la conductivité thermique indirectement. En effet on sait que :

$$a = \frac{\lambda}{\rho c} \quad (1.15)$$

où  $a$  est la diffusivité thermique. Elle s'exprime en  $m^2/s$ . Ces méthodes ont l'avantage d'avoir un temps de mesure réduit, puisqu'elles n'attendent pas l'équilibre thermique de l'échantillon pour faire l'acquisition. Elles sont très utilisées pour la caractérisation à haute température.

**Méthode d'Angstrom [3]**

C'est la méthode la plus ancienne, développée en 1861. Elle est utilisée pour la caractérisation des matériaux massifs. Un échantillon cylindrique est chauffé par un flux de chaleur sinusoïdal (Figure 1.11a). La température est relevée à deux points différents  $x_1$  et  $x_2$ . Si la longueur de l'échantillon est beaucoup plus grande que la section, on peut négliger le gradient radial. Le problème de transfert thermique se réduit donc à une dimension. Dans ces conditions, la température à un point  $x$  de l'échantillon est de la forme :

$$T(x, t) = T_m e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2a}}x} \cos\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2a}}x - \varepsilon\right) \quad (1.16)$$

où  $T_m$  est la température à l'origine et  $\omega$  la pulsation du flux de chaleur. Pour une distance entre les thermocouples  $L=x_2-x_1$  inférieure à la longueur de diffusion du matériel  $L < 2\pi(2a/\omega)^{1/2}$ , on peut trouver la diffusivité à partir des amplitudes ( $A_1$  et  $A_2$ ) de températures aux points d'abscisses  $x_1$  et  $x_2$  :

$$a = \frac{\omega L^2}{2 \ln^2(A_1 - A_2)} \quad (1.17)$$

ou bien à partir du déphasage entre les températures ( $\varphi_2 - \varphi_1$ ) :

$$a = \frac{L^2 \omega}{2(\varphi_2 - \varphi_1)^2} \quad (1.18)$$

**Méthode Flash [3,12,18]**

C'est de loin la méthode la plus utilisée de nos jours. La configuration typique d'un montage Flash est montrée sur la Figure 1.11b. L'échantillon se présente typiquement sous forme d'une tranche, dont l'épaisseur est beaucoup plus petite que les dimensions dans le plan de la tranche. Une source lumineuse (Laser, lampe flash, faisceau d'électrons) irradie une face de la tranche pendant une durée inférieure à la milliseconde. La température de l'autre face est relevée par un capteur (photodiode, caméra infrarouge, thermocouple). Pour avoir une bonne approximation d'un flux unidimensionnel, le faisceau incident doit être uniforme, et la surface de mesure beaucoup plus petite que la surface éclairée.

Sous ces conditions, la température croît sous l'influence de l'impulsion de chaleur, puis ensuite décroît asymptotiquement jusqu'à la température ambiante. Le temps mis pour atteindre la moitié de la température maximale  $t_{1/2}$  peut être utilisé pour déterminer la diffusivité thermique :

$$a = \frac{1.37d^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (1.19)$$

où  $d$  est l'épaisseur de la tranche. Cette dernière doit être suffisamment fine pour que l'impulsion arrive de l'autre côté avant qu'il y ait des pertes. Elle doit être également suffisamment épaisse pour que le temps de montée soit beaucoup plus grand que la durée de l'impulsion.

### Méthode Calorimétrique [3]

Cette méthode est utilisée pour la caractérisation de couches minces. Elle mesure la diffusivité parallèle au plan de la couche. L'échantillon est éclairé par une source lumineuse dont l'intensité est modulée sinusoïdalement (voir Figure 1.11c). Une partie de l'échantillon est masquée par une plaque opaque. Un microthermocouple relève la température à une distance  $L$  du bord de la masque. Encore une fois, il s'agit de résoudre un problème de transfert de chaleur à une dimension. Pour ce faire, la longueur de diffusion doit être beaucoup plus grande que l'épaisseur de la couche,  $d \ll 2\pi(2a/\omega)^{1/2}$  afin de négliger le gradient perpendiculaire au plan. Pour retrouver la diffusivité, il suffit de relever la température en deux positions différentes du masque. L'amplitude ou la phase de cette dernière, avec les expressions (1.17) ou (1.18) permettent l'identification de la diffusivité thermique  $a$ .

### Méthode $3\omega$ [19-21]

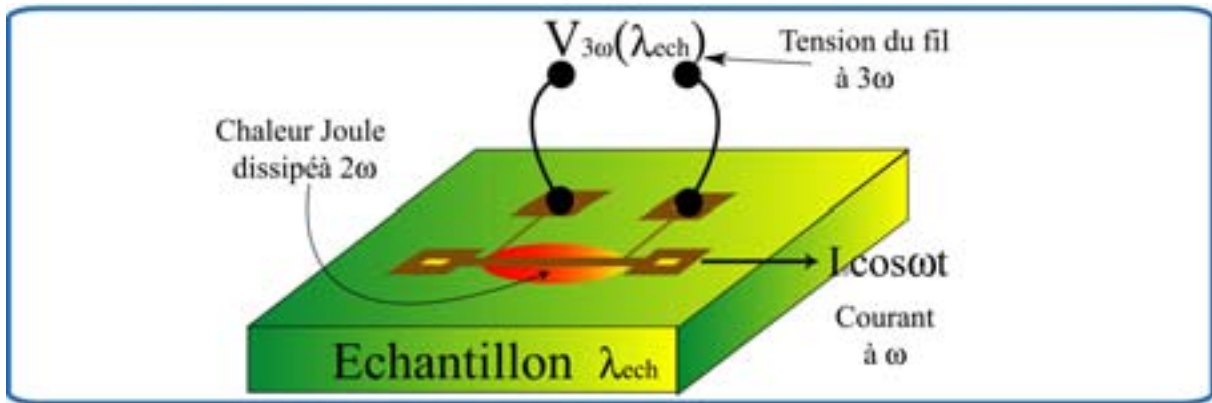


Figure 1.12 Méthode  $3\omega$

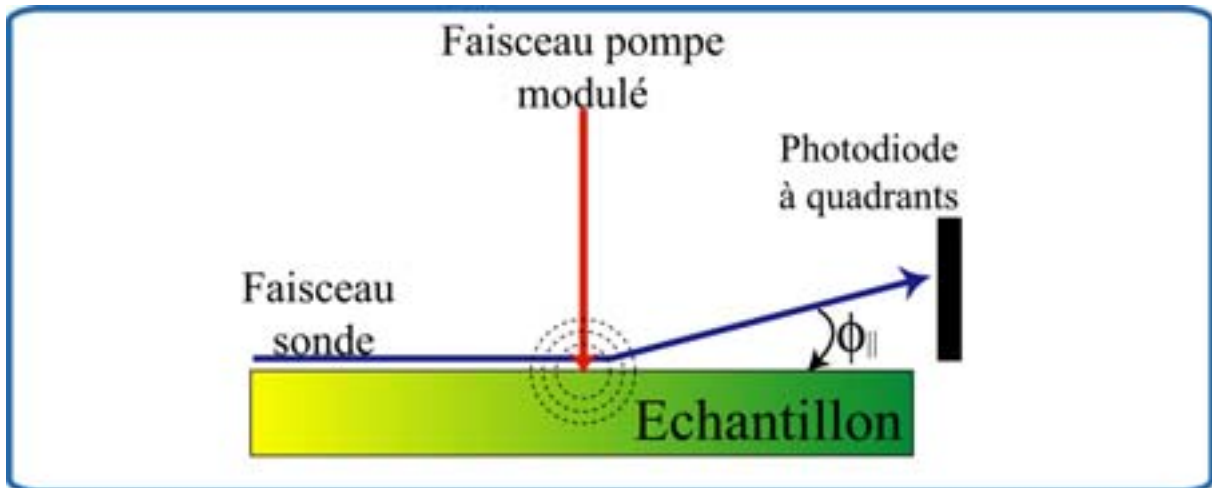
Cette méthode a été originalement développée pour la caractérisation de verres et d'autres solides amorphes. Par la suite, elle s'est avérée idéale pour la caractérisation de couches minces. La figure 1.12 montre le principe de la technique. Un fil métallique est déposé sur l'échantillon par évaporation. Ce dernier se présente sous forme de bloc. Il faut signaler qu'un échantillon conducteur électrique nécessite une couche isolante avant l'évaporation du fil. Le fil est branché électriquement dans une configuration à quatre fils, typique pour la mesure de tension. Le fil est excité sinusoïdalement. Il se comporte donc comme une source de chaleur linéique dissipant au double de la fréquence d'excitation  $2\omega$ , du fait du caractère quadratique de l'effet Joule.

La chaleur diffuse vers l'échantillon avec une symétrie cylindrique avec le fil chauffant comme axe. Ceci produit une variation de la température du fil à la fréquence  $2\omega$ . Etant donné que la résistance du fil dépend de la température, elle variera aussi à  $2\omega$ . La différence de potentiel aux bornes du fil contiendra donc une composante à la troisième harmonique  $3\omega$ . Deux mesures de la troisième harmonique de la tension  $V_{3\omega 1}$  et  $V_{3\omega 2}$  à des fréquences d'excitation différentes  $\omega_1$  et  $\omega_2$  permettent l'identification de la conductivité thermique :

$$\lambda_{ech} = \frac{V_{1\omega}^3 \ln\left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)}{4\pi R^2 (V_{3\omega 1} - V_{3\omega 2})} \frac{dR}{dT} \quad (1.20)$$

où  $V_{1\omega}$  est l'amplitude de la première harmonique de la tension du fil et  $R$  la résistance électrique au repos du fil.



**Méthode Mirage [22]****Figure 1.13** Méthode Mirage

La figure 1.13 montre le principe de cette méthode. L'échantillon est chauffé périodiquement par un faisceau pompe modulé. La diffusion de la chaleur correspondante provoque une variation de l'indice de réfraction de l'air à proximité de l'échantillon. Un deuxième laser, en direction parallèle à la surface de l'échantillon, frôle cette dernière. Le faisceau est dévié par les variations d'indice de l'air. Cette déflexion est détectée à l'aide d'une photodiode à quadrants. L'angle de déflexion  $\phi_{||}$  transverse à la surface obéit à la loi :

$$\phi_{||} = |\phi_{||}| e^{-i\left(\omega t + \frac{x}{l_c} + \varepsilon\right)} \quad (1.21)$$

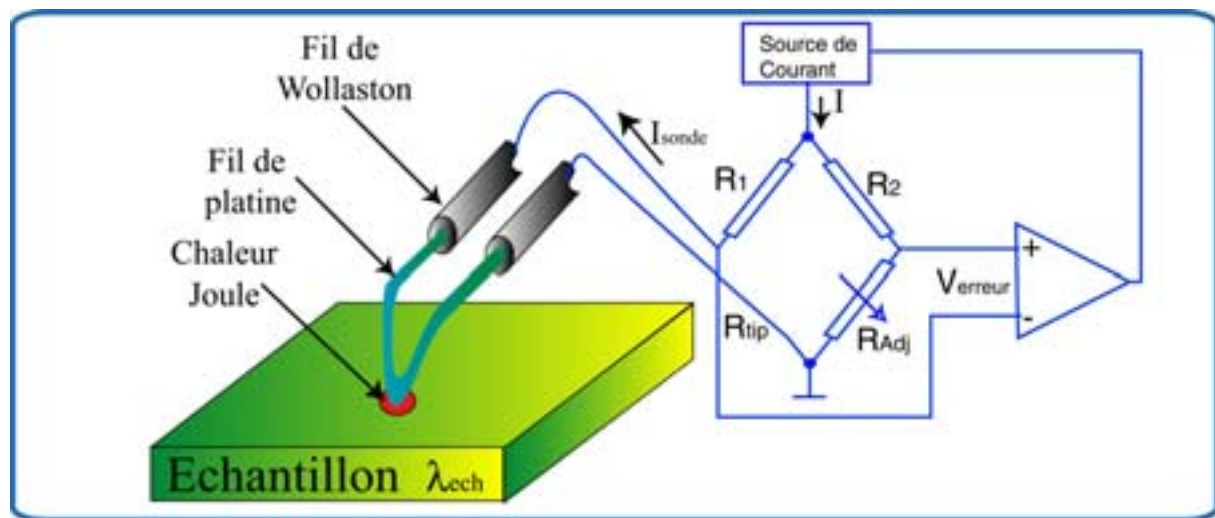
où  $\omega$  est la pulsation du faisceau pompe,  $x$  le déplacement latéral du faisceau pompe dans la direction du faisceau sonde;  $l_c$  est la longueur caractéristique de l'onde thermique, et  $\varepsilon$  est une fonction dépendant de plusieurs paramètres du montage expérimental, et que l'on considère constante.

Il est évident que le fait de déplacer la pompe par rapport à la sonde de façon perpendiculaire entraîne une variation linéaire de la phase de la température. Une régression linéaire de la phase obtenue à différentes positions permet l'extraction de la longueur caractéristique de l'onde thermique. On en tire la diffusivité par la relation :

$$a = \frac{\omega}{2} l_c^2 \quad (1.22)$$

Cette relation est valable pour un faisceau sonde très proche de la surface de l'échantillon. Dans le cas contraire, on risque de mesurer les propriétés de l'air. Heureusement, cet effet affecte la mesure seulement avec un fond continu. On peut s'en affranchir en faisant des mesures relatives :

$$a = \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta l_c}{\Delta \frac{1}{\sqrt{\omega}}} \right)^2 \quad (1.23)$$

**SThM ( Scanning Thermal Microscope) [23]**

**Figure 1.14** Principe de la mesure de  $\lambda$  avec SThM

Le microscope à force atomique est un instrument versatile, allant des applications d'imagerie thermique et de déformation à la mesure localisée de conductivité. Une description complète de l'instrument est disponible au chapitre 3. Dans cette section on s'intéressera à la dernière des applications mentionnées.

La sonde du SThM (voir figure 1.14) consiste en un fil de Wollaston en platine gainé avec de l'argent. Une partie du fil de platine est dénudée à l'extrémité de la sonde. Le fil fait partie d'un pont de Wheatstone. Une boucle de contre-réaction relie la tension du pont au courant injecté à travers des variations de résistivité électrique du fil en platine.

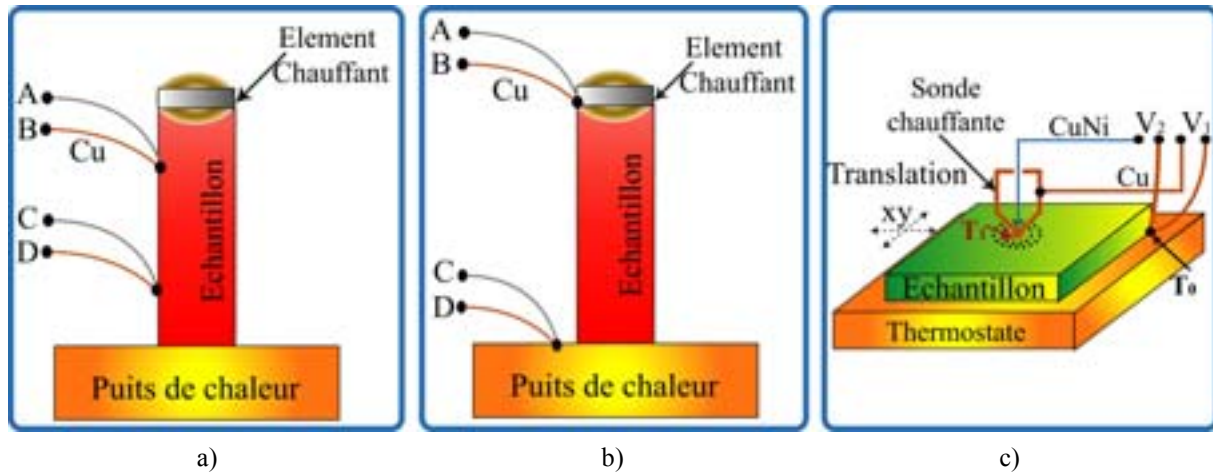
En effet, le système est au repos quand la sonde est hors contact. On ajuste  $R_{adj}$  de manière à avoir  $V_{erreur}=0$ . Un courant de repos  $I_0$  traverse le pont. En réalité, la pointe se comporte comme un élément chauffant, dissipant de la chaleur à un taux de  $R_{pointe}I_{sonde}^2$ , et ayant une température moyenne de repos  $T_0$ .

Quand la sonde entre en contact avec l'échantillon, les fuites de chaleur vers ce dernier font chuter la température du fil, donc sa résistivité électrique. Le pont est ainsi déséquilibré,  $V_{erreur}$  n'est plus nul. Par contre-réaction, le courant dans le pont est modifié proportionnellement à la variation de température du fil. Le courant augmente, le fil dissipe davantage de chaleur et sa température remonte. Il retrouve à nouveau sa température moyenne de repos, mais maintenant le courant du pont est  $I=I_0+I_{ech}$ . Une procédure de calibrage permet de retrouver la conductivité thermique de l'échantillon à partir des variations de courant dans le pont.

### 1.4.2 Coefficient Seebeck ( $\alpha$ )

Le coefficient Seebeck est défini comme le rapport entre la tension prélevée aux bornes d'un matériau en circuit ouvert et le gradient de température imposé entre les extrémités du matériau.

Trois configurations pour la mesure de  $\alpha$  sont montrées dans la figure 1.15; les deux premières décrivent des bancs essentiellement identiques à ceux pour la mesure de la conductivité thermique avec la méthode du régime permanent. Deux thermocouples cuivre-constantan mesurent le gradient de température; de plus, les fils en cuivre des thermocouples servent aussi à mesurer la tension thermoélectrique. C'est une pratique conseillée de faire varier le gradient de température  $\Delta T$  et de définir la FEM Seebeck comme :



**Figure 1.15** Configurations de mesure du coefficient Seebeck : a) Thermocouples sur l'échantillon. b) Thermocouples sur le puits de chaleur et l'élément chauffant. c) Mesure avec résolution spatiale.

$$\alpha = \frac{dV_{BD}}{d(\Delta T)} \quad (1.24)$$

où  $V_{BD}$  est la tension entre les bornes de cuivre des thermocouples; ceci permet de compenser partiellement les différences entre les thermocouples. Il faut également remarquer que ces configurations donnent le coefficient Seebeck par rapport au cuivre. Le coefficient Seebeck du cuivre  $\approx 2 \mu\text{V/K}$  doit être ajouté de manière à obtenir celui de l'échantillon.

Dans la première approche, les thermocouples sont directement fixés sur l'échantillon. La température au point de contact risque d'être affectée, à cause des fuites dans les fils du thermocouple. Ceci n'est pas un désavantage en soi mais, s'il y a un gradient entre la jonction du thermocouple et la surface de l'échantillon, provoqué par une résistance thermique de contact non-négligeable entre le thermocouple et l'échantillon, ou encore par un flux important vers les thermocouples, la température estimée ne correspondra pas tout à fait à la température à la surface de l'échantillon. Malheureusement, ce problème est exacerbé quand la conductivité thermique de l'échantillon est faible, ce qui est le cas pour les matériaux thermoélectriques. Pour minimiser ces sources d'erreur, les fils des thermocouples doivent être le plus minces possible, et de préférence, le cuivre doit être remplacé par un matériau de conductivité thermique moindre.

Pour la caractérisation des matériaux thermoélectriques, il est parfois préférable d'adopter la configuration de la figure 1.15b. Les thermocouples sont cette fois fixés sur le puits de chaleur et à l'élément chauffant, qui sont souvent en cuivre, ou en tout cas possèdent une conductivité thermique plus grande que l'échantillon. Si l'échantillon est soudé des deux côtés, on peut être certain de mesurer les bonnes différences de potentiel et température.

La figure 1.15c présente une configuration permettant la mesure de  $\alpha$  sur des petits volumes de matériau, tout en étant sensibles à ses inhomogénéités. Une sonde chauffante dont la pointe est un thermocouple, est en contact superficiel avec l'échantillon. Un deuxième thermocouple est fixé à l'échantillon loin de la sonde. La sonde balaye la surface de l'échantillon. En mesurant les tensions entre les thermocouples  $V_1$  et  $V_2$ , on peut obtenir la valeur locale de  $\alpha(x,y)$ , sans se soucier de la valeur du gradient de température  $T_1 - T_0$ .

$$\alpha(x, y) = \frac{V_1}{V_2(x, y) - V_1} \alpha_{\text{Cu/CuNi}} + \alpha_{\text{Cu}} \quad (1.25)$$

où  $\alpha_{\text{Cu/CuNi}}$  est le coefficient Seebeck du thermocouple sonde et  $\alpha_{\text{Cu}}$  celui du cuivre.

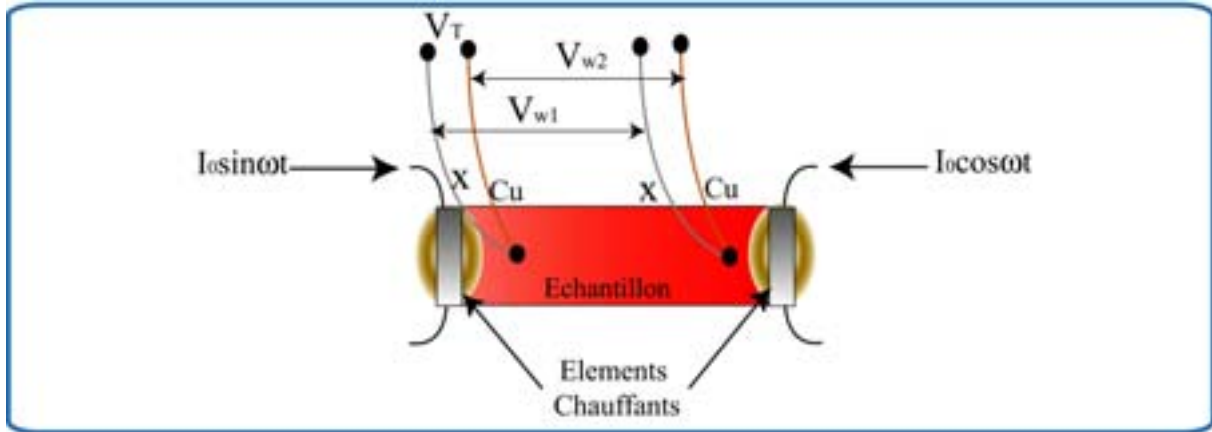


Figure 1.16 Méthode alternative (AC) pour la mesure du coefficient Seebeck

La configuration de la figure 1.16 propose l'utilisation de deux résistances chauffantes collées aux extrémités de l'échantillon. Deux thermocouples prélèvent la température aux extrémités de l'échantillon. Les résistances chauffantes sont alimentées en courant sinusoïdal, orthogonal l'un par rapport à l'autre. Cette particularité permet de minimiser le gradient constant sur l'échantillon, dû au terme continu dans la chaleur Joule dissipée par les résistances, et aussi à minimiser les variations de la température moyenne de l'échantillon. Le gradient continu provoque des erreurs de mesure quand il est plus grand que le gradient alternatif, à partir duquel le coefficient Seebeck à la température  $T$   $\alpha_{ech}(T)$  est estimé, en résolvant le système [24] :

$$\begin{cases} V_{w1} = (\alpha_{ech}(T) - \alpha_{Cu}) \Delta T_{AC} \\ V_{w2} = (\alpha_{ech}(T) - \alpha_x) \Delta T_{AC} \\ T(V) = T_{ic}(V) \\ V = V_T + \frac{V_{w2} - V_{w1}}{2} \end{cases} \quad (1.26)$$

$V_{w1}$  et  $V_{w2}$  sont les différences de potentiel mesurées entre les fils des thermocouples (voir figure 1.16),  $V_T$  est la tension de l'un de deux thermocouples,  $T_{ic}(V)$  est la relation température-tension des thermocouples (issue du fabricant ou d'un calibrage).  $\alpha_x$  et  $\alpha_{Cu}$  sont les coefficients Seebeck des matériaux formant les thermocouples.  $\Delta T_{AC}$  est le gradient alternatif évoluant à deux fois la fréquence d'excitation des résistances chauffantes.

### 1.4.3 Résistivité électrique( $\rho$ )

Bien que la mesure de résistivité électrique soit un exercice plutôt banal de nos jours, il pose des problèmes particuliers dans le cas de matériaux thermoélectriques. En effet, le passage du courant produit de la chaleur Peltier aux interfaces, provoquant des gradients de température sur le matériau étudié. Une FEM Seebeck proportionnelle au gradient de température sera donc superposée à la tension résistive dans tous les cas. Cette particularité sera analysée dans le paragraphe 1.4.4. Négligeons pour l'instant ce problème. Pour un échantillon de section  $S$  et largeur  $L$ , dans des conditions isothermes, la résistivité électrique  $\rho$  s'écrit :

$$\rho = \frac{AR}{L} \quad (1.27)$$

où  $R$  est la résistance électrique de l'échantillon. Ceci bien entendu, si on considère qu'il n'y a pas de contribution due aux contacts électriques dans la valeur de la résistance.

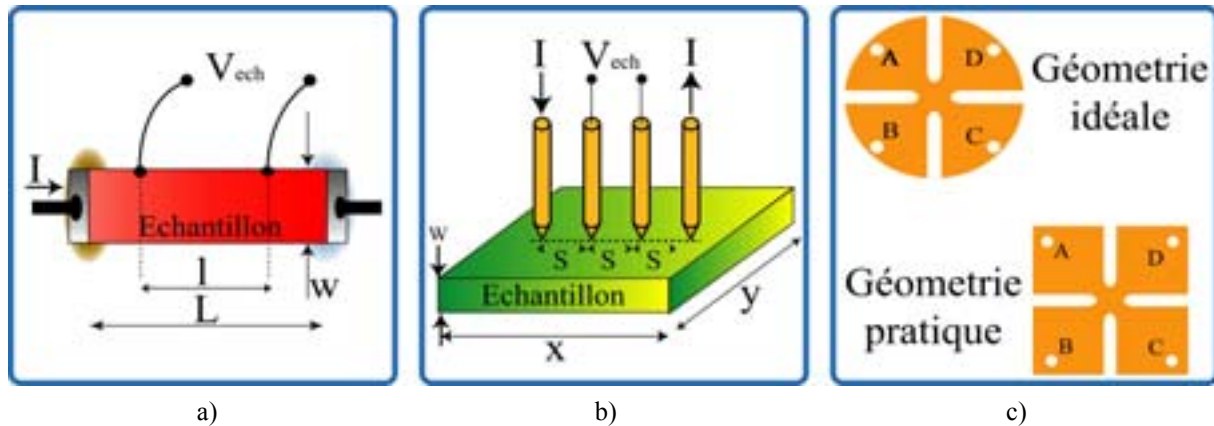


Figure 1.17 Configurations de mesure de la résistivité électrique : a) Classique b) Couches minces c) Méth. Van der Pauw

Typiquement, les échantillons de matériaux thermoélectriques possèdent une résistance de l'ordre de quelques milliohms. En conséquence, les contacts doivent être impérativement de bonne qualité, si on veut en ignorer les effets. En pratique, ce problème peut être résolu en utilisant une configuration de mesure à quatre fils comme dans la figure 1.17a. Le courant électrique est amené par des électrodes couvrant toute la surface latérale de l'échantillon. Deux électrodes fines sont directement fixées sur le corps de l'échantillon, afin d'éviter toute chute de tension due aux contacts. A moins que l'on soit sûr que les extrémités de l'échantillon sont équipotentielles, la position des électrodes doit être telle que:  $(L-l) > 2w$  afin d'assurer que les surfaces sont équipotentielles à ces endroits. La résistivité électrique est donc :

$$\rho = \frac{AV_{ech}}{I} \quad (1.28)$$

La figure 1.17b montre une variante de la technique à quatre fils, adaptée pour la caractérisation de couches minces. Quatre électrodes sont espacées d'une distance identique  $s$  les unes des autres. Les dimensions caractéristiques de la couche sont  $x$ ,  $y$ , et  $w$  respectivement. La résistivité électrique est donnée par la relation :

$$\rho = \frac{V_{ech}w}{I} C_1(x/y) C_2(w/s) \quad (1.29)$$

où  $C_1$  est un facteur de correction dépendant de dimensions dans le plan, et  $C_2$  est un facteur dépendant du rapport de l'épaisseur et de la distance entre les électrodes. Des valeurs de  $C_1$  et  $C_2$  pour des géométries et tailles différentes sont classées dans le tableau 1.1 [25].

$y/s$	$C_1$ Disque	$C_1$ Rectangle				$w/s$	$C_2$
		$x/y=1$	$x/y=2$	$x/y=3$	$x/y \geq 4$		
1,0				0.9988	0.9994		
1.3				1.2467	1.2248		
1.5			1.4788	1.4893	1.4893	0.4000	0.9995
1.8			1.7196	1.7238	1.7238	0.5000	0.9974
2.0			1.9454	1.9475	1.9475	0.5555	0.9948
2.5			2.3532	2.3541	2.3541	0.6250	0.9898
3.0	2.2662	2.4575	2.7000	2.7005	2.7005	0.7143	0.9798
4.0	2.9289	3.1137	3.2246	3.2248	3.2248	0.8333	0.9600
5.0	3.3625	3.5098	3.5749	3.5750	3.5750	1.0000	0.9214
7.5	3.9273	4.0095	4.0361	4.0362	4.0362	1.1111	0.8907
10.0	4.1716	4.2209	4.2357	4.2357	4.2357	1.2500	0.8490
15.0	4.3646	4.3882	4.3947	4.3947	4.3947	1.4286	0.7938
20	4.4364	4.4516	4.4553	4.4553	4.4553	1.6666	0.7225
40	4.5076	4.5120	4.5129	4.5129	4.5129	2.0000	0.6336
$\infty$	4.5324	4.5324	4.5324	4.5325	4.5324		

Tableau 1.1 Facteurs de correction pour la résistivité électrique de couches minces

La méthode Van der Pauw est aussi utilisée pour la caractérisation de couches minces et échantillons de taille réduite. La figure 1.17c en montre la géométrie idéale –mais difficile à construire- et celle qui est plus souvent utilisée. L'erreur de mesure est d'autant plus petite que la surface centrale de la croix est réduite. La résistivité électrique s'écrit dans ce cas là :

$$\rho = \frac{\pi t (R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2 \ln 2} f \quad (1.30)$$

où  $t$  est l'épaisseur de la couche,  $R_{AB,CD}$  est définie comme  $V_{CD}/I_{AB}$ , où  $V_{CD}$  est la tension entre les bornes  $C$  et  $D$ , quand le courant  $I_{AB}$  circule de la borne  $A$  vers la  $B$ . Par analogie,  $R_{BC,DA}$  est définie comme  $V_{DA}/I_{BC}$ .  $f$  est un coefficient dépendant du rapport entre les deux résistances mentionnées,  $f_R = R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$ . Quand  $R > 1$ , alors :

$$\frac{f_R - 1}{f_R + 1} = \frac{f}{\ln 2} \cosh^{-1} \left[ \frac{e^{\ln\left(\frac{2}{f}\right)}}{2} \right] \quad (1.31)$$

Quand les quatre bornes sont parfaitement symétriques,  $f=1$  et l'équation (1.29) devient :

$$\rho = \frac{\pi t R_{AB,CD}}{\ln 2} \quad (1.32)$$

#### 1.4.4 Facteur de mérite (Z)

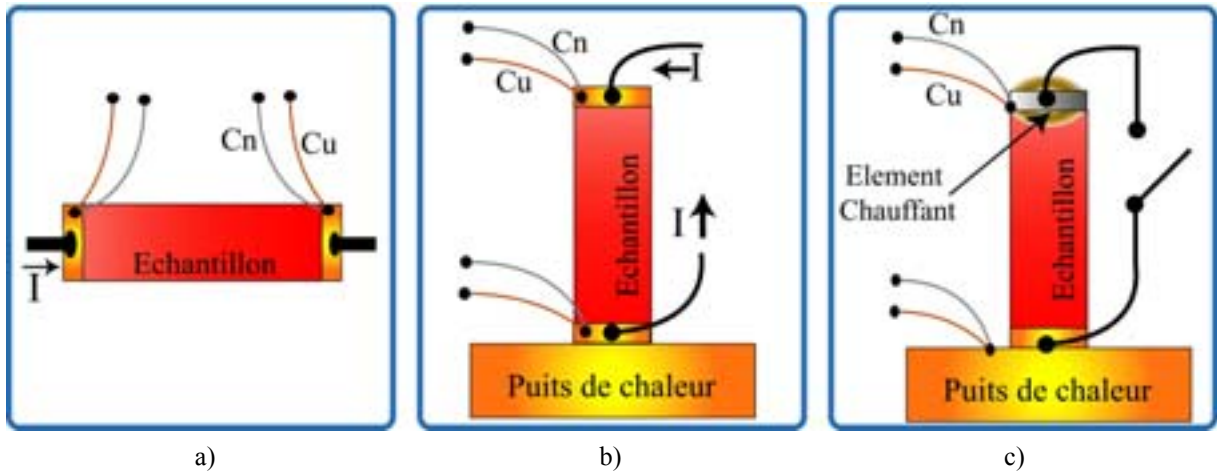


Figure 1.18 Configurations de mesures de Z :

a) Échantillon suspendu. b) Échantillon couplé au puits de chaleur c) Méthode du courant de court-circuit.

La figure 1.18a montre la configuration suspendue pour la mesure de  $Z$  d'après la méthode Harman [12,26]. Cette configuration minimise les pertes de chaleur dans les éléments externes tels que les thermocouples et les électrodes pour le courant. Négligeons donc les pertes pour l'instant. Si les contacts sont identiques, la chaleur Peltier à chaque interface est  $\alpha_{ech/Cu} I (T_m + \Delta T/2)$  et  $\alpha_{ech/Cu} I (T_m - \Delta T/2)$  respectivement. En ignorant la chaleur Joule pour le moment, le bilan de chaleur s'écrit donc :

$$\alpha_{ech/Cu} I T_m = \frac{\lambda_{ech} A \Delta T}{L} \quad (1.33)$$

où  $\alpha_{ech/Cu}$  est le coefficient Seebeck de la jonction formée par l'échantillon et les électrodes en cuivre.  $T_m$  est la température moyenne de l'échantillon,  $A$  et  $L$  sont la section et la longueur de l'échantillon.

La différence de température  $\Delta T$  génère une FEM Seebeck donnée par :

$$V_{Seebeck} = \alpha_{ech/Cu} \Delta T = \frac{\alpha^2_{ech/Cu} IL T_m}{\lambda_{ech} A} \quad (1.34)$$

En l'absence de gradient de température, sous des conditions isothermes, la différence de potentiel  $V_i$  aux bornes de l'échantillon serait la tension due à la résistance électrique :

$$V_i = \frac{IL\rho}{A} \quad (1.35)$$

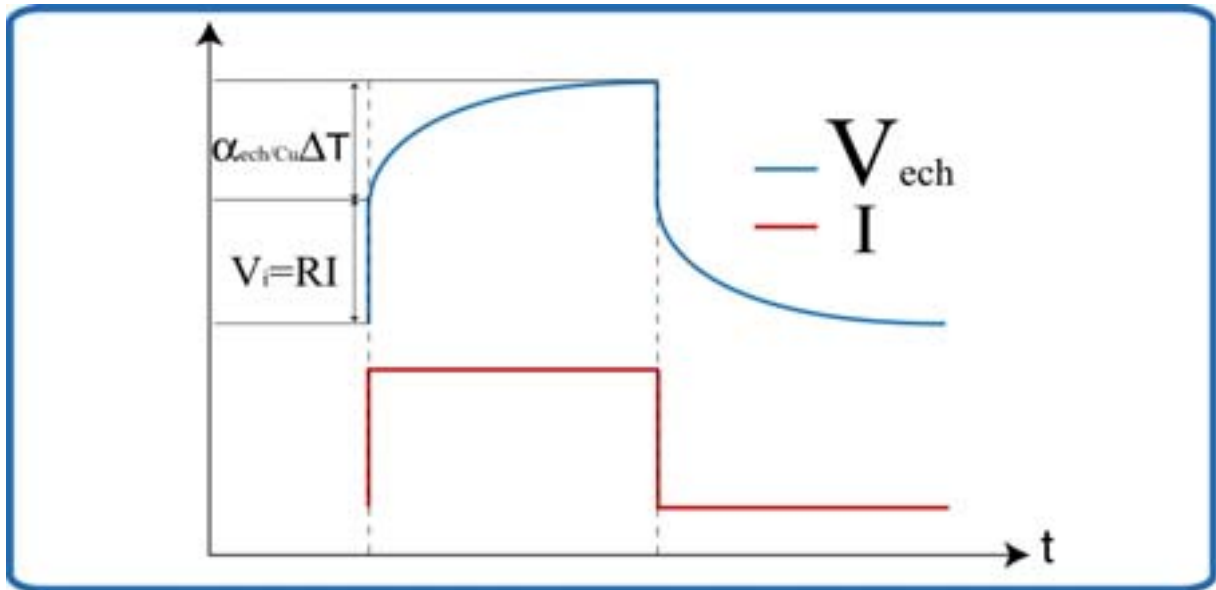
La tension totale en conditions adiabatiques est donc :

$$V_{ech} = V_i + V_{Seebeck} = V_i + \frac{\alpha^2 IL T_m}{\lambda A} = V_i \left[ 1 + \frac{\alpha^2 T_m}{\lambda \rho} \right] \quad (1.36)$$

En remplaçant  $\alpha^2/\lambda\rho$  par  $Z$  on a :

$$ZT_m = \frac{V_{ech}}{V_i} - 1 \quad (1.37)$$

Les fils en cuivre des thermocouples peuvent être utilisés pour la mesure de  $V_{ech}$ . Pour mesurer  $V_i$ , on doit le séparer de  $V_{Seebeck}$ , ce qui peut être accompli compte tenu des constantes de temps différentes de ces deux tensions.



**Figure 1.19** Séparation de deux contributions dans la tension d'un matériau thermoélectrique

En effet, tandis que la tension résistive  $V_i$  se développe à l'instant même où le courant est appliqué,  $V_{Seebeck}$  requiert un certain temps pour s'établir, en raison de la capacité calorifique de l'échantillon. Un système d'acquisition rapide synchronisé sur le front montant d'un courant carré comme sur la figure 1.19 permet de faire une telle mesure.

Si on tient compte des pertes dans la configuration suspendue, l'expression (1.37) devient :

$$ZT_m = \left[ \frac{V_{ech}}{V_i} - 1 \right] \left[ 1 + \frac{\beta PL^2}{12\lambda_{ech}} + \frac{\beta_c A_c L}{2\lambda_{ech} A} + \frac{K_1 L}{2\lambda_{ech} A} \right] \quad (1.38)$$

où  $\beta$  est le coefficient de convection-radiation de l'échantillon,  $P$  est le périmètre de la section de l'échantillon,  $\beta_c$  est le coefficient de convection-radiation des électrodes aux extrémités,  $A_c$  est la surface des électrodes et  $K_l$  est la conductance thermique des fils qui amènent le courant.

La configuration de la figure 1.18b présente l'avantage d'un meilleur contrôle de la température moyenne de l'échantillon, et permet d'étudier  $Z$  en fonction de la température. Néanmoins, certaines précautions doivent être observées. Le fait de placer un puits de chaleur à l'une des extrémités de l'échantillon introduit une dissymétrie à l'ensemble. Si la chaleur Joule est considérable, le gradient de température sur l'échantillon ne sera pas le même selon le sens du courant.

En l'absence de pertes de chaleur, l'expression (1.33) est ici toujours valable, à condition que  $\Delta T$  soit considéré comme la moyenne des gradients pour les deux sens du courant. De la même façon, l'expression (1.37) peut toujours être utilisée, si on prend pour  $V_{ech}$  la moyenne des tensions pour les deux sens du courant.

Si on tient compte des pertes,  $ZT$  pour la configuration de la figure 1.18b s'écrit alors :

$$ZT_m = \left[ \frac{V_{ech}}{Vi} - 1 \right] \left[ 1 + \frac{\beta PL^2}{3\lambda_{ech}A} + \frac{\beta_c A_c L}{\lambda_{ech}A} + \frac{K_l L}{\lambda_{ech}A} \right] \quad (1.39)$$

Finalement, Rowe [27] propose la configuration de la figure 1.18c, laquelle permet de retrouver  $Z$  à partir de la tension de l'échantillon en circuit ouvert  $V_{co}$  et du courant de court-circuit  $I_{cc}$ .  $R$  est la résistance de l'échantillon.

$$ZT_m = \frac{V_{co}}{I_{cc}R} - 1 \quad (1.40)$$

ou bien à partir des gradients de température en circuit ouvert  $\Delta T_{co}$  et fermé  $\Delta T_{cc}$  :

$$ZT = \frac{\Delta T_{co}}{\Delta T_{cc}} - 1 \quad (1.41)$$



**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T.Colpitts, and B. O'Quinn, *Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit*, Nature **413**, 597-602 (2001).
- [2] Cronin B. Vining, *Semiconductors are cool*, Nature **413**, 577-578 (2001).
- [3] D.M. Rowe, *CRC Handbook of THERMOELECTRICS* (CRC Press, 1995).
- [4] D.M. Rowe and C.M. Bhandari, *Modern Thermoelectrics* (Holt, Rinehart and Winston, 1983).
- [5] Ali Shakouri, X. Fan, G. Zeng, C. LaBounty, J. Bowers, E. Croke, C.C Ahn, S. Huxtable, and A. Majumdar, *SiGeC/Si superlattice microcoolers*, Applied Physics Letters **78**, 1580-1582 (2001).
- [6] D.D.L. Wijngaards, S.H. Kong, M. Bartek, and R.F. Wolffenbuttel, *Design and fabrication of on-chip integrated polySiGe and polySi Peltier devices*, Sensor and Actuators **85**, 316-323 (2000).
- [7] G. Chen and A. Shakouri, *Heat transfer in nanostructures for solid-state energy conversion*, Transactions of the ASME **124**, 242-252 (2002).
- [8] J. Abadie, N. Chaillet, and C. LExcellent, *An integrated shape memory alloy micro-actuator controlled by thermoelectric effect*, Sensor and Actuators A **99**, 297-303 (2002).
- [9] D.C Lagoudas and Z. Ding, *Modeling of thermoelectric heat transfer in shape memory alloy actuators: transient and multiple cycle solutions*, International Journal of Engineering Science **33**, 2345-2364 (1995).
- [10] D.C. Lagoudas and A. Bhattacharyya, *Modeling of thin layer extensional thermoelectric SMA actuators*, International Journal of Solids Structures **35**, 331-362 (1998).
- [11] J. Tavernier and D. Calecki, *Introduction aux Phénomènes de Transport Linéaires dans les Semiconducteurs* (Masson et Cie., Paris, 1970).
- [12] H.J. Goldsmid, G. S. Nolas, and J. Sharp, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments* (Springer, 2001).
- [13] T.M. Tritt, in *Measurement and characterization techniques for thermoelectric materials*, 1997 Material Research Society proceedings, 1997 (Material Research Society), p. 25-36.
- [14] T. M. Tritt, B. Zawilski, R. T. Littleton IV, and A. L. Pope, in *Parallel Thermal Conductance Technique for Measuring Thermal Conductivity of Smaller Thermoelectric Materials*, 18th International Conference of Thermoelectrics proceedings, Baltimore, MD, 1999, p. 421.
- [15] T.M. Tritt, B.M. Zawilski, and R.T. Littleton, *Measurement of small sample thermal conductivity by parallel thermal conductance technique*, CLEMSON University - Complex & Advanced materials laboratory, <http://virtual.clemson.edu/groups/TMRL/>, INTERNET, 2000
- [16] T.M. Tritt, A.L. Pope, and R.T. Littleton, *Apparatus for the rapid measurement of electrical transport properties for both "needle-like" and bulk materials*, Review of Scientific Instruments **72**, 3129-3131 (2001).
- [17] O. Maldonado, *Pulse method for simultaneous measurement of Electric thermopower and heat conductivity at low temperatures*, Cryogenics **12**, 908-912 (1992).
- [18] P.G. Bison, S. Marinetti, A. Mazzoldi, E. Grinzato, and C. Bressan, *Cross-comparison of thermal diffusivity measurements by thermal methods*, Infrared Physics & technology **43**, 127-132 (2002).

- [19] D.G. Cahill and R.O. Pohl, *Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau*, Physics Reviews **835**, 4067 (1987).
- [20] D.G. Cahill, H.E. Fisher, T. Klitsner, E.T. Swartz, and R.O. Pohl, *Thermal conductivity of thin films: Measurements and understanding*, Journal of Vacuum science and technology **A7**, 1259 (1989).
- [21] D.G. Cahill, *Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the  $3\omega$  method*, Review of Scientific Instruments **61**, 802 (1990).
- [22] M. Bertolotti, R. Li Voti, G. Liakhou, and C. Sibilìa, *On the photodeflection method applied to low thermal diffusivity measurements*, Review of Scientific Instruments **64**, 1576-1583 (1993).
- [23] A. Majumdar, *Scanning Thermal Microscopy*, Annual Review of Materials Science **29**, 505 (1999).
- [24] F. Chen, J.C. Cooley, W.L. Hults, and J.L. Smith, *Low-frequency ac measurement of the Seebeck coefficient*, Review of Scientific Instruments **72**, 4201-4206 (2001).
- [25] F.M. Smits, Bell Systems Technical Journal, 711 (1958).
- [26] H.J. Goldsmid, *Thermoelectric Refrigeration* (Heywood, London, 1964).
- [27] D.M. Rowe and Gao Min, *A novel principle allowing rapid and accurate measurement of a dimensionless thermoelectric figure of merit*, Measurement Science and Technology **12**, 1261-1262 (2001).

## CHAPITRE II

### THERMOELECTRICITE EN REGIME HARMONIQUE

Il existe une grande variété d'approches théoriques utilisées pour décrire les phénomènes thermoélectriques. La plupart concernent la réponse en régime DC établi ou transitoire, très peu de travaux concernent le régime harmonique.

Dans la littérature, on trouve des modélisations pour des microréfrigérateurs, utilisant le logiciel SPICE en tant que simulateur électrothermique [1-3], ou des modules TEC [4] qui donnent une description correcte du comportement des systèmes, mais qui manquent de la rigueur nécessaire permettant d'extraire des propriétés des matériaux. Des approches aux éléments finis telle que celle de Preis [5] pour un microréfrigérateur ou celle de Buist [6] pour un couple thermoélectrique - cette dernière est très intéressante puisqu'elle tient compte de la dépendance en température des propriétés de transport, et prédit le champ de température en régime DC établi-. Il s'agit encore d'outils orientés plutôt vers la conception de composants. Taylor propose un modèle pour déterminer la différence de température dans un couple en régime transitoire [7], il est valable pour des gradients de température inférieurs à 10K. Bywaters [8] a supposé une distribution linéaire de température pour résoudre les équations thermiques d'un couple en régime transitoire. Une approximation linéaire est proposé par Ogawa [9], qui utilise des approximations de premier ordre pour les propriétés de transport. La dépendance en température des propriétés doit être connue. L'ensemble de ces approches ignore complètement les résistances thermiques de contact dans leur analyse, du fait de la difficulté à les mesurer. Rowe a pris en compte l'influence de ces résistances dans le rendement des systèmes thermoélectriques [10], et Xuan [11] a approfondi cette analyse.

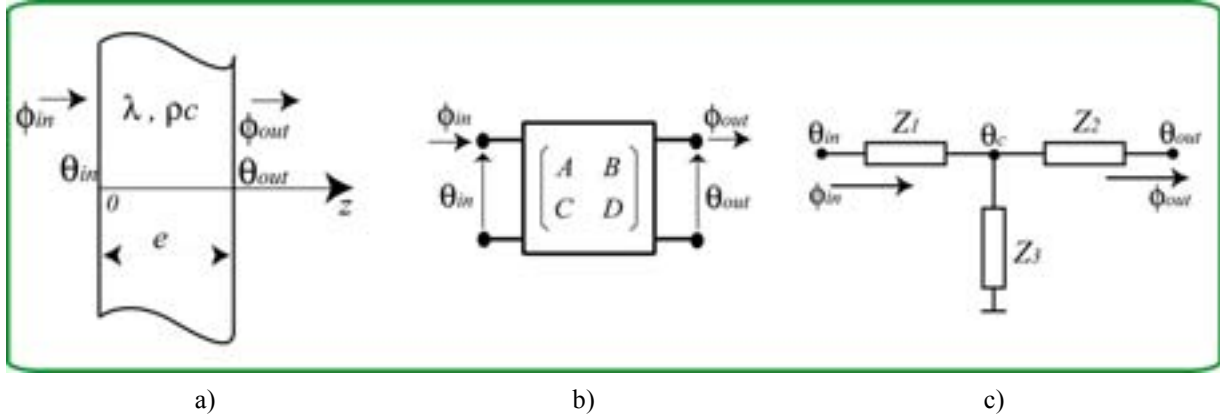
Les approches en régime alternatif sont plutôt rares. Gray a développé un modèle du type fonction de transfert, en utilisant une méthode de linéarisation pour les petits signaux [12]. Huang et Duang [13] ont développé un modèle type fonction de transfert pour un module TEC, toujours en linéarisant pour des petits signaux, modèle qui doit être modifié selon la température d'opération.

De cette analyse de la situation, il apparaît idéalement un réel besoin de développement de modèles thermiques pour l'analyse en régime harmonique incluant l'influence des résistances de contact. L'approche proposée ici est basée sur la méthode des quadripôles thermiques, elle consiste en un modèle analytique qui prédit la réponse électrique et thermique à la première harmonique du courant d'excitation d'un couple thermoélectrique, sa précision permettant son application en métrologie des propriétés des matériaux thermoélectriques. Il s'agit d'un modèle du type fonction de transfert, qui tient compte de l'influence des interfaces dans la réponse du couple.

Nous commençons par détailler l'approche théorique utilisée pour décrire les phénomènes thermoélectriques. La méthode des quadripôles thermiques a été choisie pour sa simplicité, et parce qu'elle est bien adaptée pour décrire le transfert de chaleur dans les systèmes multicouches. Nous décrivons ensuite l'échantillon, un couple PN de Tellure de Bismuth. Nous nous intéressons ici à la réponse harmonique du couple. Compte tenu de la nature non-linéaire des phénomènes thermoélectriques, les hypothèses permettant de faire l'analyse AC de ce problème seront posées.

## 2.1 La méthode des quadripôles thermiques [14]

### Premier cas : exemple du milieu passif



**Figure 2.1** Principe de la méthode :

a) milieu passif b) représentation quadripolaire c) analogie électrique-thermique

Soit un milieu passif et isotrope (fig. 2.1a) caractérisé par sa conductivité thermique ( $\lambda$ ), chaleur volumique ( $\rho c$ ), son épaisseur ( $e$ ) et sa section ( $S$ ). En résolvant l'équation de la chaleur dans le milieu, pour un transfert unidimensionnel dans le sens de l'axe  $z$ , on retrouve d'une part dans l'espace de Laplace temporel une relation linéaire entre température et flux d'entrée et température et flux de sortie. D'autre part, cette relation peut être représentée sous forme d'une matrice  $M$  à quatre éléments :

$$\begin{bmatrix} \theta_{in} \\ \phi_{in} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_{out} \\ \phi_{out} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cosh\left(\sqrt{\frac{p}{a}}e\right) & \frac{1}{\lambda\sqrt{\frac{p}{a}}S} \sinh\left(\sqrt{\frac{p}{a}}e\right) \\ \lambda\sqrt{\frac{p}{a}}S \sinh\left(\sqrt{\frac{p}{a}}e\right) & \cosh\left(\sqrt{\frac{p}{a}}e\right) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_{out} \\ \phi_{out} \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

où  $\theta_{in}$  et  $\phi_{in}$  sont les transformées de Laplace de la température ( $T_{in}$ ) et du flux ( $\Phi_{in}$ ) d'entrée du milieu et  $\theta_{out}$  et  $\phi_{out}$  sont les transformées de Laplace de la température ( $T_{out}$ ) et du flux ( $\Phi_{out}$ ) de sortie,  $p$  est la variable de Laplace et  $a = \lambda/\rho c$  est la diffusivité thermique.

Le système (2.1) est valable pour toutes sortes de conditions aux limites. Les propriétés particulières de cette matrice de transfert, à savoir  $\text{Det}(M)=1$  et  $A=D$ , sont typiques d'une matrice de transfert d'un système symétrique. Un tel système reste inchangé si l'axe  $z$  est inversé. Ceci fait penser aux propriétés d'un réseau électrique à quatre pôles. Par analogie, le système peut également être représenté par un circuit "T" à trois impédances thermiques (voir figure 2.1c). Dans cette représentation, le niveau de la masse correspond à la température

ambiante. Les impédances du circuit thermique dépendent des coefficients de la matrice de transfert :

$$Z_1 = Z_2 = \frac{A-1}{C} = \frac{\cosh\left(\sqrt{\frac{p}{a}}e\right) - 1}{\lambda S \sqrt{\frac{p}{a}} \sinh\left(\sqrt{\frac{p}{a}}e\right)} \quad (2.2)$$

$$Z_3 = \frac{1}{C} = \frac{1}{\lambda S \sqrt{\frac{p}{a}} \sinh\left(\sqrt{\frac{p}{a}}e\right)} \quad (2.3)$$

Il est à noter que la température centrale  $\theta_c$  ne correspond pas à la température au milieu du matériau. Ce nœud n'a aucune signification physique. La représentation par impédances est une vue de l'esprit qui correspond au rapport entre les conditions aux limites du matériau. Toutefois, il est possible de connaître la température à n'importe quel point  $z$  dans le matériau à partir de la relation :

$$\begin{bmatrix} \theta_z \\ \phi_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A(e-z) & B(e-z) \\ C(e-z) & D(e-z) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_{out} \\ \phi_{out} \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

où  $e$  a été remplacé par  $e-z$  dans les expressions (2.1) des coefficients de la matrice de transfert.

### Milieu avec pertes latérales (modèle d'ailette)

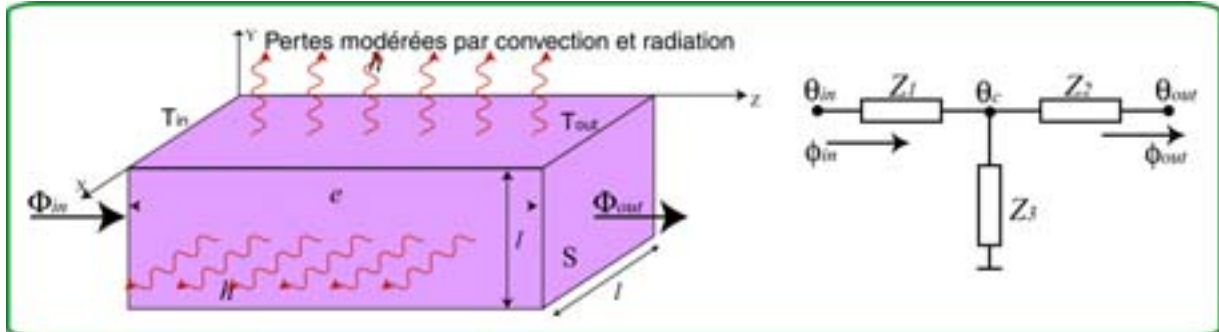


Figure 2.2 Principe du modèle d'ailette

Un problème de transfert de chaleur à deux ou trois dimensions peut être parfois simplifié à une seule sous certaines conditions. Deux cas de figure sont à considérer :

1. Le bloc possède une conductivité thermique haute, une taille réduite, et les pertes latérales sont relativement faibles. Le nombre de Biot doit être inférieur à 0,1. Ces conditions doivent être vérifiées dans au moins deux directions de l'espace ( $x$  et  $y$  pour le cas de la figure 2.2). Cette condition est vérifiée quand l'épaisseur  $e$  est beaucoup plus grande que les dimensions de la section  $S$  du bloc. Le gradient radial est donc négligeable devant le gradient longitudinal.
2. Si la conductivité thermique du matériau est faible, la simplification est toujours possible, pourvu que le bloc soit excité par une source de chaleur plane et uniforme perpendiculaire à l'axe  $z$ . Ceci assure un faible gradient dans les directions  $x$  et  $y$ , même si l'épaisseur et la section du bloc sont comparables.

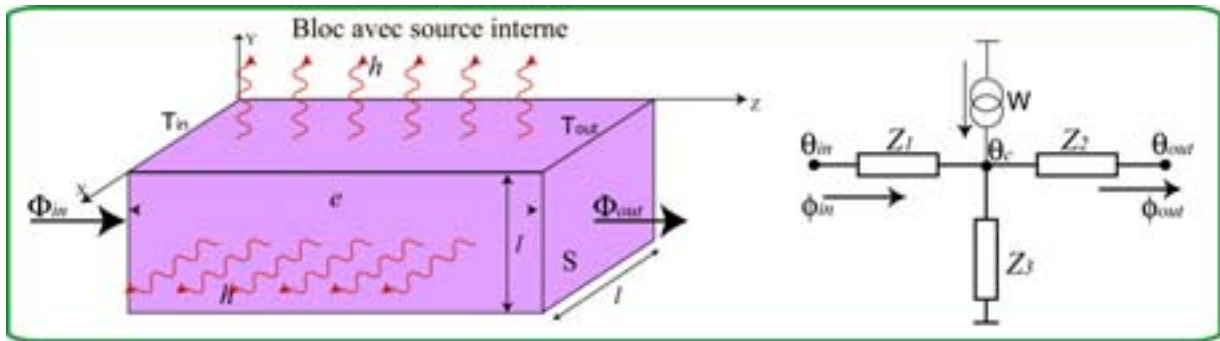
Dans les deux cas, le système correspondant à un milieu avec pertes latérales s'écrit :

$$\begin{bmatrix} \theta_{in} \\ \phi_{in} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cosh\left(\sqrt{\frac{hm}{\lambda S} + \frac{p}{a}}e\right) & \frac{1}{\lambda S \sqrt{\frac{hm}{\lambda S} + \frac{p}{a}}} \sinh\left(\sqrt{\frac{hm}{\lambda S} + \frac{p}{a}}e\right) \\ \lambda S \sqrt{\frac{hm}{\lambda S} + \frac{p}{a}} \sinh\left(\sqrt{\frac{hm}{\lambda S} + \frac{p}{a}}e\right) & \cosh\left(\sqrt{\frac{hm}{\lambda S} + \frac{p}{a}}e\right) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_{out} \\ \phi_{out} \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

où  $h$  est le coefficient de convection-radiation du bloc, et  $m=4l$  son périmètre.

Les impédances du quadripôle ont les mêmes expressions que dans le cas du milieu passif (2.2) et (2.3), mais elles se calculent à partir des coefficients de la matrice du système (2.5)

**Milieu avec pertes latérales et sources internes**



**Figure 2.3** Ailette avec sources internes

Le système propre d'une ailette avec sources internes est celui du système (2.5) auquel on ajoute un vecteur source:

$$\begin{bmatrix} \theta_{in} \\ \phi_{in} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cosh\left(\sqrt{\frac{hm}{\lambda S} + \frac{p}{a}}e\right) & \frac{1}{\lambda S \sqrt{\frac{hm}{\lambda S} + \frac{p}{a}}} \sinh\left(\sqrt{\frac{hm}{\lambda S} + \frac{p}{a}}e\right) \\ \lambda S \sqrt{\frac{hm}{\lambda S} + \frac{p}{a}} \sinh\left(\sqrt{\frac{hm}{\lambda S} + \frac{p}{a}}e\right) & \cosh\left(\sqrt{\frac{hm}{\lambda S} + \frac{p}{a}}e\right) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_{out} \\ \phi_{out} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} Z_1 W \\ W \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

$W$  est une source de chaleur volumique, qui se présente sous forme d'une source de courant placée au nœud central du circuit thermique (voir figure 2.3). Encore une fois, il faut signaler qu'il s'agit d'une vue de l'esprit. Le fait de placer sur un point une source de nature volumique ne nuit pas à la validité de notre représentation, puisque le caractère volumique est pris en compte dans l'expression de  $W$  [15] :

$$W = \frac{1}{e} \int_0^e Q(z, p) \cosh\left(\sqrt{\frac{hm}{\lambda S} + \frac{p}{a}}z\right) dz \quad (2.7)$$

où  $Q(z,p)$  est la transformé de Laplace du flux générée dans le bloc. Elle s'exprime en Watts.

Les impédances du système de la figure 2.3 sont exactement les mêmes que celles de l'ailette sans sources, elles se calculent à partir des coefficients  $A$  et  $C$  de la matrice de transfert, qui n'a pas changée par rapport à la matrice de l'ailette sans sources.

Cette méthode a l'avantage d'être assez simple à mettre en œuvre, et elle est particulièrement pratique quand il s'agit de résoudre l'équation de la chaleur des systèmes multicouches. En

effet, dans ce cas, le problème est réduit au produit des matrices de transfert de chaque couche. En plus, il suffit de connaître deux des quatre conditions aux limites, les deux températures, ou les deux flux, ou encore une température et un flux, pour en obtenir la température et le flux à n'importe quel autre point du système.

## 2.2 L'échantillon

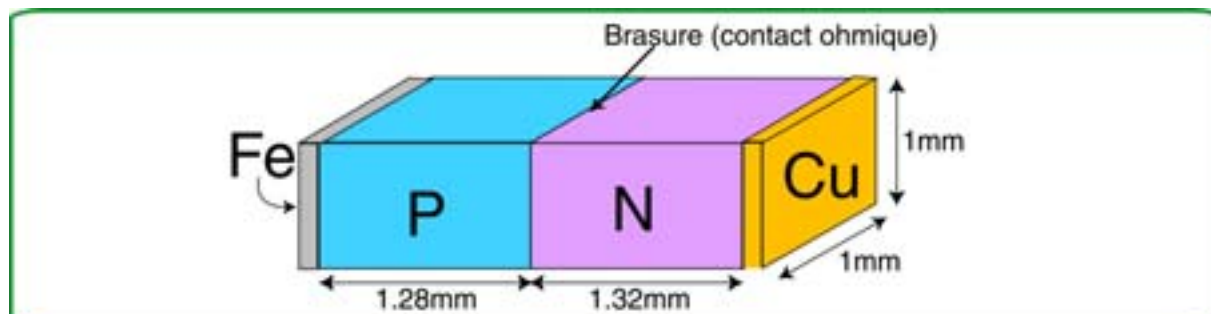


Figure 2.4 L'échantillon: une jonction PN de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

La figure 2.4 montre l'échantillon qui est l'objet de l'étude présenté dans ce travail, un couple thermoélectrique formé par deux blocs de semi-conducteur dopés N et P. Le semi-conducteur est du Tellure de Bismuth ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) commercial, préparé aux échelles industrielles par frittage. Il s'agit d'un matériau très connu et très utilisé en thermoélectricité, par exemple dans la fabrication de modules Peltier. L'échantillon a été fourni par l'entreprise japonaise Netsu-Denshi. Le composant se présente d'une manière un peu différente des configurations habituellement connues des modules Peltier. D'habitude, les semi-conducteurs sont unis par un bloc métallique, qui sert aussi à coupler thermiquement l'objet à refroidir avec le couple même (voir Fig. 1.6 du premier chapitre). Ici, cette plaque métallique est absente, seule une brasure d'épaisseur inférieure à  $10\ \mu\text{m}$  unit les blocs P et N, formant un contact ohmique. Aux extrémités de l'échantillon, deux plaques métalliques minces en cuivre et fer ont été soudées, ceci permet de distinguer le bloc N du P. L'ensemble a une section de  $1\ \text{mm}^2$ , et une longueur de 3 mm.

Le Tellure de Bismuth est un polycristal présentant naturellement des propriétés de transport anisotropes. Malgré ceci, la procédure de frittage ne privilégie aucun axe en particulier, donnant une certaine homogénéité aux propriétés du matériau. Nous considérerons donc le matériau comme isotrope. Le lecteur intéressé par les procédés de fabrication et dopage du  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , pourra consulter en première instance les travaux de Goldsmid [16] au chapitre 5 et Scherrer au chapitre 19 du "Handbook of Thermoelectrics" [17]. Le tableau 2.1 liste les propriétés thermoélectriques de transport à température ambiante du Tellure de Bismuth N et P, d'après plusieurs études et fabricants.

Propriété	Melcor (USA)		Co. A (Ukraine)		Goldsmid [16]		[18]		[19]	
	P	N	P	N	P	N	P	N	P	N
Coef. Seebeck $\mu\text{V/K}$	196	-206	205	-203	185/205	-205/-208	--	--	--	--
Cond. Thermique $\text{W/m-K}$	1,36	1,54	1,45	1,52	1,4/1,9	1,5/1,9	--	--	--	--
Résistivité élec. $\Omega\text{-m} \times 10^5$	1,04	1,05	0,95	1,1	1/1,05	1/1,05	--	--	--	--
Densité $\text{Kg/m}^3$	--	--	--	--	7858	7858	--	--	7700	7700
Chaleur spécifique $\text{J/kg-K}$	--	--	--	--	-	-	155	155	154,4	154,4

Tableau 2.1 Propriétés du  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

### 2.3 Le cas du couple thermoélectrique.

Le modèle d'ailette avec sources est tout à fait adapté pour l'échantillon thermoélectrique de la figure 2.4. En effet, le nombre de Biot est de l'ordre de  $Bi \approx 0,007$  pour les blocs de semi-conducteur N et P. De plus, même si la conductivité thermique des matériaux thermoélectrique est faible, et même si la section et l'épaisseur sont comparables, le transfert de chaleur se fait essentiellement dans la direction (z) perpendiculaire à la section (S), puisque la chaleur Peltier est générée aux jonctions pratiquement sur toute la section. On va donc les considérer comme des sources de chaleur planes et uniformes. Le problème se pose donc à une dimension.

Les termes sources dans les ailettes correspondront à l'effet Joule dans les semi-conducteurs. Quant à l'effet Thomson, si on se limite à des faibles courants et gradients de température, il peut être négligé. Ce régime de "petit signal" nous permettra aussi de considérer les propriétés de transport des matériaux comme indépendantes de la température.

En ce qui concerne les transferts dans les fils d'alimentation en courant, ils seront traités également comme des ailettes, mais sans sources. En effet, le cuivre étant un excellent conducteur thermique et électrique, on va se permettre de négliger l'effet Joule dans les fils.

Nous tiendrons également compte des résistances de contact thermique aux interfaces entre les semi-conducteurs et les fils. La résistance de contact à l'interface PN sera négligée en raison des faibles conductivités thermiques des matériaux qui l'entourent. Compte tenu de toutes ces considérations, on peut définir le système quadripolaire de l'échantillon par la représentation de la figure 2.5.

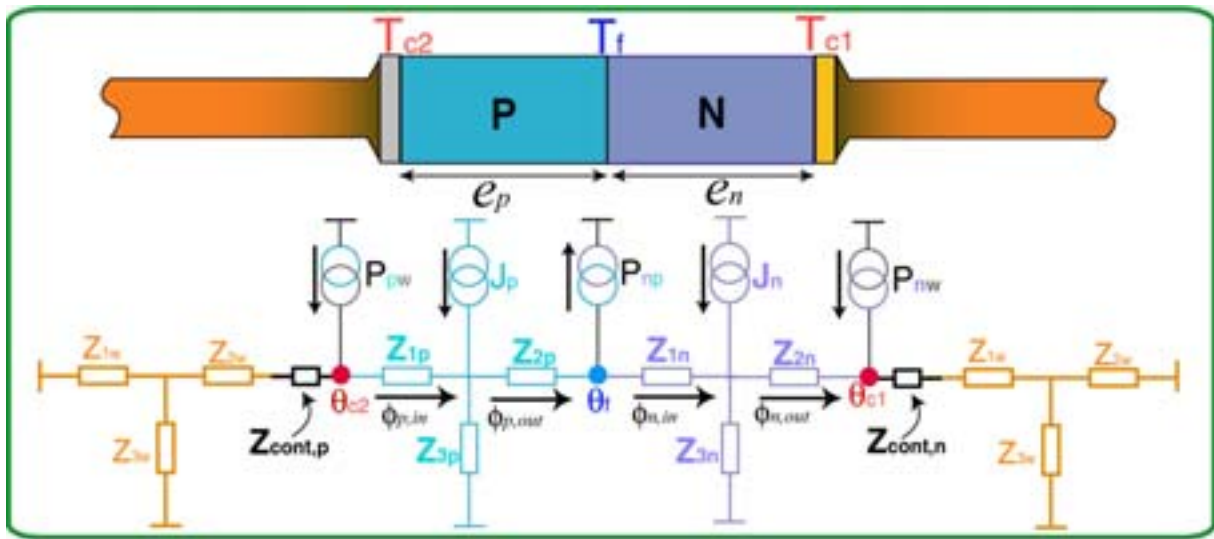


Figure 2.5 Système quadripolaire du couple thermoélectrique

Le transfert de chaleur dans le semi-conducteur P est représenté par le quadripôle contenant les impédances  $Z_{1p}$ ,  $Z_{2p}$  et  $Z_{3p}$ , et la source de courant Joule  $J_p$ . Quant au semi-conducteur N, il est décrit par les éléments  $Z_{1n}$ ,  $Z_{2n}$  et  $Z_{3n}$ , et la source de courant Joule  $J_n$ . Les valeurs des impédances et de la source Joule correspondent aux équations (2.2) et (2.3), et (2.7) à partir des coefficients de la matrice de transfert du système (2.6).

On y retrouve également les différents termes sources Peltier présents aux interfaces des matériaux N et P:  $P_{np}$ ,  $P_{wp}$ ,  $P_{nw}$ , pour la jonction PN, la jonction fil-P et la jonction N-fil respectivement.



Les températures aux interfaces sont notées  $T_f$ ,  $T_{c1}$ , et  $T_{c2}$ , pour les jonctions PN, N-fil, et P-fil.  $\theta_f$ ,  $\theta_{c1}$ , et  $\theta_{c2}$  sont leurs transformées de Laplace temporelles.

Des ailettes sans sources représentent le transfert de chaleur dans les fils, dont l'équivalent électrique-thermique contient les impédances  $Z_{1w}$ ,  $Z_{2w}$  et  $Z_{3w}$ . D'autre part,  $Z_{cont,p}$  et  $Z_{cont,n}$  sont les résistances de contact aux interfaces semi-conducteur-fil. On considère les deux fils aux extrémités identiques, avec des impédances correspondantes aux expressions (2.2) et (2.3) à partir des coefficients de la matrice de transfert du système (2.5).

Les impédances des fils ont été regroupées avec les résistances de contact dans un seul terme de chaque côté de l'échantillon, en vue de simplifier le schéma et l'analyse.

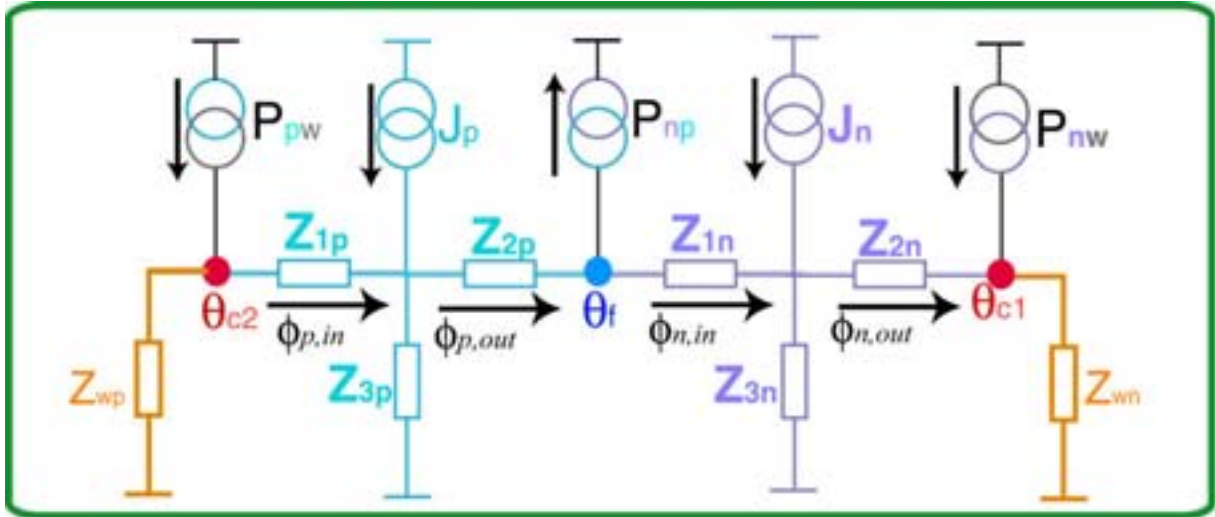


Figure 2.6 Système quadripolaire du couple thermoélectrique

Dans le circuit thermique de la figure 2.6,  $Z_{wp}$  et  $Z_{wn}$  sont respectivement :

$$Z_{wn} = Z_{cont,n} + Z_{1w} + \frac{Z_{2w}Z_{3w}}{Z_{2w} + Z_{3w}} = Z_{cont,n} + \frac{1}{\lambda_w S_w \sqrt{\frac{h_w m_w}{\lambda_w S_w} + \frac{p}{a_w}}} \tanh \left( \sqrt{\frac{h_w m_w}{\lambda_w S_w} + \frac{p}{a_w}} \right) \quad (2.8)$$

$$Z_{wp} = Z_{cont,p} + Z_{1w} + \frac{Z_{2w}Z_{3w}}{Z_{2w} + Z_{3w}} = Z_{cont,p} + \frac{1}{\lambda_w S_w \sqrt{\frac{h_w m_w}{\lambda_w S_w} + \frac{p}{a_w}}} \tanh \left( \sqrt{\frac{h_w m_w}{\lambda_w S_w} + \frac{p}{a_w}} \right) \quad (2.9)$$

où l'indice  $w$  correspond aux propriétés des fils.

Pour calculer les températures aux interfaces, il suffit de poser les équations des différents nœuds. D'abord le système pour le matériau P :

$$\begin{bmatrix} \theta_{c2} \\ P_{wp} - \frac{\theta_{c2}}{Z_{wp}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \theta_{c2} \\ \phi_{p,in} \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

$$\begin{bmatrix} \theta_{c2} \\ \phi_{p,in} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_p & B_p \\ C_p & A_p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_f \\ \phi_{p,out} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} Z_{1p} J_p \\ J_p \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

Puis celui du matériau N :

$$\begin{bmatrix} \theta_f \\ \phi_{p,out} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \theta_f \\ \phi_{n,in} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ P_{np} \end{bmatrix} \quad (2.12)$$

$$\begin{bmatrix} \theta_f \\ \phi_{n,in} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_n & B_n \\ C_n & A_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_{c1} \\ \phi_{n,out} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} Z_{1n} J_n \\ J_n \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

avec :

$$\begin{bmatrix} \theta_{c1} \\ \phi_{n,out} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \theta_{c1} \\ \frac{\theta_{c1}}{Z_{wn}} - P_{nw} \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

En substituant (2.14) dans (2.13), et puis dans (2.12), et ainsi de suite, on obtient :

$$\begin{bmatrix} \theta_{c2} \\ P_{wp} - \frac{\theta_{c2}}{Z_{wp}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_p & B_p \\ C_p & A_p \end{bmatrix} \left[ \begin{bmatrix} A_n & B_n \\ C_n & A_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_{c1} \\ \frac{\theta_{c1}}{Z_{wn}} - P_{nw} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} Z_{1n} J_n \\ J_n - P_{np} \end{bmatrix} \right] - \begin{bmatrix} Z_{1p} J_p \\ J_p \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

Du système (2.15) on obtient un système à deux équations, dont une équation pour la température et l'autre pour le flux :

$$\theta_{c2} = \left[ A_p \left( A_n + \frac{B_n}{Z_{wn}} \right) + B_p \left( C_n + \frac{A_n}{Z_{wn}} \right) \right] \theta_{c1} - (A_p B_n + B_p A_n) P_{nw} + B_p P_{np} - (B_p + A_p Z_{1n}) J_n - Z_{1p} J_p \quad (2.16)$$

$$P_{wp} - \frac{\theta_{c2}}{Z_{wp}} = \left[ C_p \left( A_n + \frac{B_n}{Z_{wn}} \right) + A_p \left( C_n + \frac{A_n}{Z_{wn}} \right) \right] \theta_{c1} + A_p P_{np} - (C_p B_n + A_p A_n) P_{nw} - (A_p + C_p Z_{1n}) J_n - J_p \quad (2.17)$$

A partir de (2.16) et (2.17) on obtient les températures aux extrémités de l'échantillon :

$$\theta_{c1} = \frac{[A_p B_n + B_p A_n + Z_{wp} (C_p B_n + A_p A_n)] P_{nw} - (B_p + Z_{wp} A_p) P_{np} + Z_{wp} P_{wp} + [B_p + A_p Z_{1n} + Z_{wp} (A_p + C_p Z_{1n})] J_n + (Z_{1p} + Z_{wp}) J_p}{(A_p + C_p Z_{wp}) \left( A_n + \frac{B_n}{Z_{wn}} \right) + (B_p + A_p Z_{wp}) \left( C_n + \frac{A_n}{Z_{wn}} \right)} \quad (2.18)$$

$$\theta_{c2} = \frac{[A_n B_p + B_n A_p + Z_{wn} (C_n B_p + A_n A_p)] P_{wp} - (B_n + Z_{wn} A_n) P_{np} + Z_{wn} P_{nw} + [B_n + A_n Z_{1p} + Z_{wn} (A_n + C_n Z_{1p})] J_p + (Z_{1n} + Z_{wn}) J_n}{(A_n + C_n Z_{wn}) \left( A_p + \frac{B_p}{Z_{pw}} \right) + (B_n + A_n Z_{wn}) \left( C_p + \frac{A_p}{Z_{pw}} \right)} \quad (2.19)$$

La température à la jonction PN est obtenue à partir des relations (2.13) et (2.14) :

$$\theta_f = \left( A_n + \frac{B_n}{Z_{wn}} \right) \theta_{c1} - B_n P_{nw} - Z_{1n} J_n \quad (2.20)$$

## 2.4 Thermoélectricité en régime sinusoïdal permanent

### L'effet Peltier

Prenons comme exemple la jonction PN. On sait que la chaleur Peltier est une fonction non-linéaire du courant traversant la jonction :

$$P_{np} = \alpha_{np} T_f I \quad (2.21)$$

En effet, cette chaleur dépend de la température de la jonction, qui à son tour dépend de la chaleur Peltier dissipée ou absorbée, ainsi que des propriétés des semi-conducteurs formant la jonction. Température et flux sont donc couplés. L'analyse AC d'un tel problème semble à première vue complexe. Regardons toutefois de plus près ce qui se passe si le courant appliqué est sinusoïdal :

$$P_{np} = \alpha_{np} T_f I_0 \cos \omega t \quad (2.22)$$

où  $P_{np}$  est la chaleur Peltier dissipée à la jonction PN. Au régime alternatif établi,  $T_f$  est périodique, elle peut donc être représentée par une série de Fourier de la forme :

$$T_f = \overline{T_f} + \sum_{k=1}^{\infty} T_{fk\omega} \cos(k\omega t - \varphi_{k\omega}) \quad (2.23)$$

où  $\overline{T_f}$  est la température moyenne de la jonction PN, et  $T_{fk\omega}$  l'amplitude de l'harmonique d'ordre  $k$  dans  $T_f$ . La chaleur Peltier devient de ce fait :

$$P_{np} = \alpha_{np} \left[ \overline{T_f} + \sum_{k=1}^{\infty} T_{fk\omega} \cos(k\omega t - \varphi_{k\omega}) \right] I_0 \cos \omega t \quad (2.24)$$

Si on développe les premiers termes de  $P_{np}$  :

$$P_{np} = \alpha_{np} \overline{T_f} I_0 \cos \omega t + \alpha_{np} T_{f\omega} I_0 \cos(\omega t - \varphi_{\omega}) \cos \omega t + \alpha_{np} T_{f2\omega} I_0 \cos(2\omega t - \varphi_{2\omega}) \cos \omega t + \dots \quad (2.25)$$

On s'aperçoit que la première harmonique dans  $P_{np}$  dépend majoritairement de la température moyenne de la jonction  $\overline{T_f}$ , mais aussi de la variation à la seconde harmonique de la température  $T_{f2\omega}$  (cette dernière dépend non seulement de l'effet Peltier, mais aussi de l'effet Joule de nature quadratique) :

$$P_{np}(1\omega) = \alpha_{np} \overline{T_f} I_0 \cos \omega t + \frac{1}{2} \alpha_{np} T_{f2\omega} I_0 \cos(\omega t - \varphi_{2\omega}) \quad (2.26)$$

Dans le régime aux petits signaux,  $\overline{T_f} \gg \frac{1}{2} T_{f2\omega}$ , ce qui permet de simplifier  $P_{np}$  :

$$P_{np}(1\omega) = \alpha_{np} \overline{T_f} I_0 \cos \omega t \quad (2.27)$$

Au régime alternatif établi,  $\overline{T_f}$  ne varie pas.  $P_{np}(I\omega)$  est une fonction linéaire du courant. De la même façon, la première harmonique de la chaleur Peltier des autres jonctions du couple s'écrivent :

$$P_{wn}(1\omega) = \alpha_{wn} \overline{T_{c1}} I_0 \cos \omega t \quad (2.28)$$

$$P_{pw}(1\omega) = \alpha_{pw} \overline{T_{c2}} I_0 \cos \omega t \tag{2.29}$$

*L'effet Joule.*

La chaleur Joule dissipée dans les semi-conducteurs N ou P s'écrit :

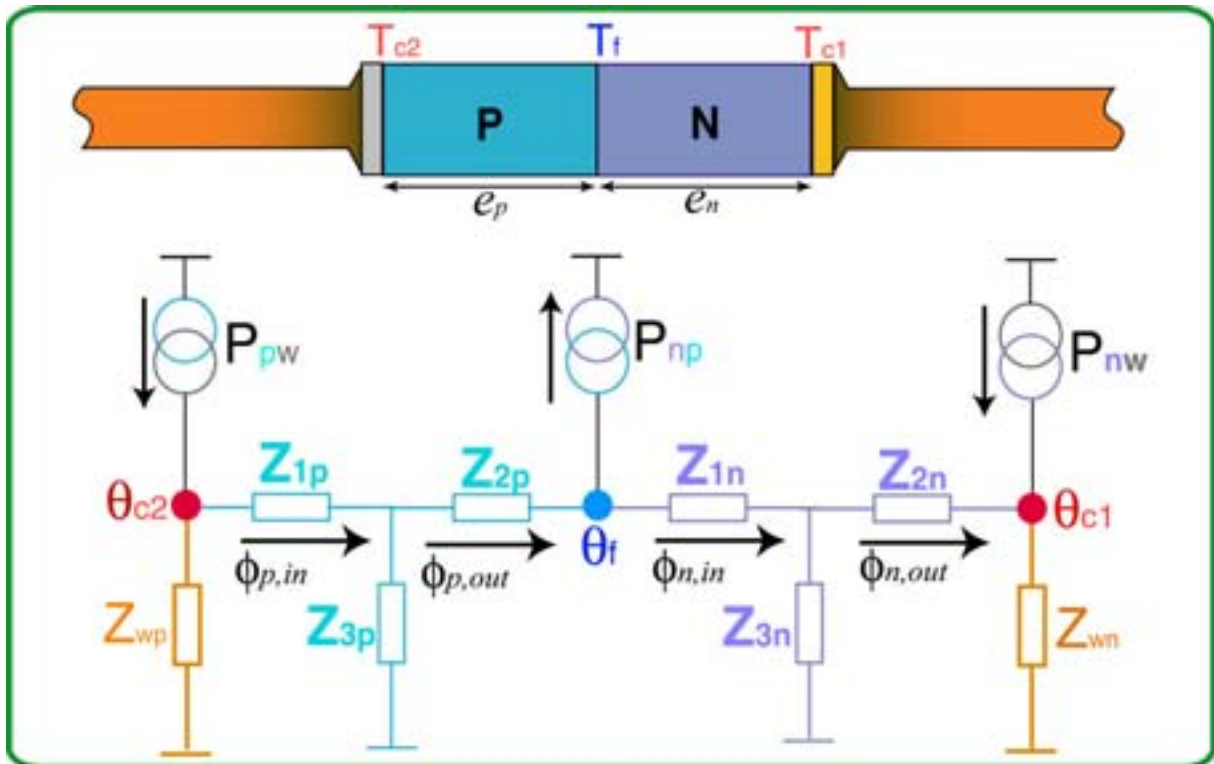
$$Q_{joule(n,p)} = r_{(n,p)} I^2 \tag{2.30}$$

où  $r$  est la résistance du semi-conducteur. Si maintenant le courant est sinusoïdal :

$$Q_{joule(n,p)} = r_{(n,p)} (I_0 \cos \omega t)^2 = \frac{1}{2} r_{(n,p)} I_0^2 [1 + \cos 2\omega t] \tag{2.31}$$

On voit que la chaleur Joule fournit deux termes. Premièrement un flux continu, qui aura tendance à faire monter la température moyenne des semi-conducteurs, de manière proportionnelle au carré du courant injecté. Puis une contribution à la deuxième harmonique  $2\omega$ . Ce constat permet la distinction des effets Peltier et Joule dépendant du temps, puisqu'ils se manifestent à des pulsations différentes.

***Système quadripolaire pour l'harmonique fondamentale.***



**Figure 2.7** Equivalent électrique-thermique pour l'harmonique fondamentale

*Les températures aux interfaces*

Etant donné que les effets Peltier et Joule évoluent à des pulsations différentes, rien ne nous empêche d'éliminer de notre analyse ce dernier en utilisant le principe de superposition. L'ensemble des techniques qui seront présentées dans les chapitres suivants, utilisent la détection synchrone comme instrument d'acquisition. On gardera par la suite uniquement les contributions à la première harmonique du courant d'excitation. La figure 2.7 montre le système correspondant à la première harmonique du courant d'excitation. Les expressions des sources Peltier  $P_{np}$ ,  $P_{wp}$ ,  $P_{nw}$ , sont données par (2.27-2.29). Les températures aux interfaces deviennent :

$$\theta_{c1} = \frac{\left[ A_p B_n + B_p A_n + Z_{wp} (C_p B_n + A_p A_n) \right] P_{nw} - (B_p + Z_{wp} A_p) P_{np} + Z_{wp} P_{wp}}{\left( A_p + C_p Z_{wp} \right) \left( A_n + \frac{B_n}{Z_{wn}} \right) + (B_p + A_p Z_{wp}) \left( C_n + \frac{A_n}{Z_{wn}} \right)} \quad (2.32)$$

$$\theta_{c2} = \frac{\left[ A_n B_p + B_n A_p + Z_{wn} (C_n B_p + A_n A_p) \right] P_{wp} - (B_n + Z_{wn} A_n) P_{np} + Z_{wn} P_{nw}}{\left( A_n + C_n Z_{nw} \right) \left( A_p + \frac{B_p}{Z_{pw}} \right) + (B_n + A_n Z_{nw}) \left( C_p + \frac{A_p}{Z_{pw}} \right)} \quad (2.33)$$

$$\theta_f = \left( A_n + \frac{B_n}{Z_{wn}} \right) \theta_{c1} - B_n P_{nw} \quad (2.34)$$

Dans le régime alternatif, la variable de Laplace peut être remplacée par celle de Fourier ( $p=j\omega$ ) dans les coefficients des matrices de transfert, et dans les impédances des quadripôles:

$$\begin{bmatrix} A_x & B_x \\ C_x & D_x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cosh \left( \sqrt{\frac{h_x m_x}{\lambda_x S_x} + \frac{j\omega}{a_x}} e_x \right) & \frac{1}{\lambda_x S_x \sqrt{\frac{h_x m_x}{\lambda_x S_x} + \frac{j\omega}{a_x}}} \sinh \left( \sqrt{\frac{h_x m_x}{\lambda_x S_x} + \frac{j\omega}{a_x}} e_x \right) \\ \lambda_x S_x \sqrt{\frac{h_x m_x}{\lambda_x S_x} + \frac{j\omega}{a_x}} \sinh \left( \sqrt{\frac{h_x m_x}{\lambda_x S_x} + \frac{j\omega}{a_x}} e_x \right) & \cosh \left( \sqrt{\frac{h_x m_x}{\lambda_x S_x} + \frac{j\omega}{a_x}} e_x \right) \end{bmatrix} \quad (2.35)$$

$$Z_{1x} = Z_{2x} = \frac{A_x - 1}{C_x} \quad (2.36)$$

$$Z_{3x} = \frac{1}{C_x} \quad (2.37)$$

où le sous-indice  $x$  dénote la nature N ou P pour les semi-conducteurs et  $w$  concerne les fils.

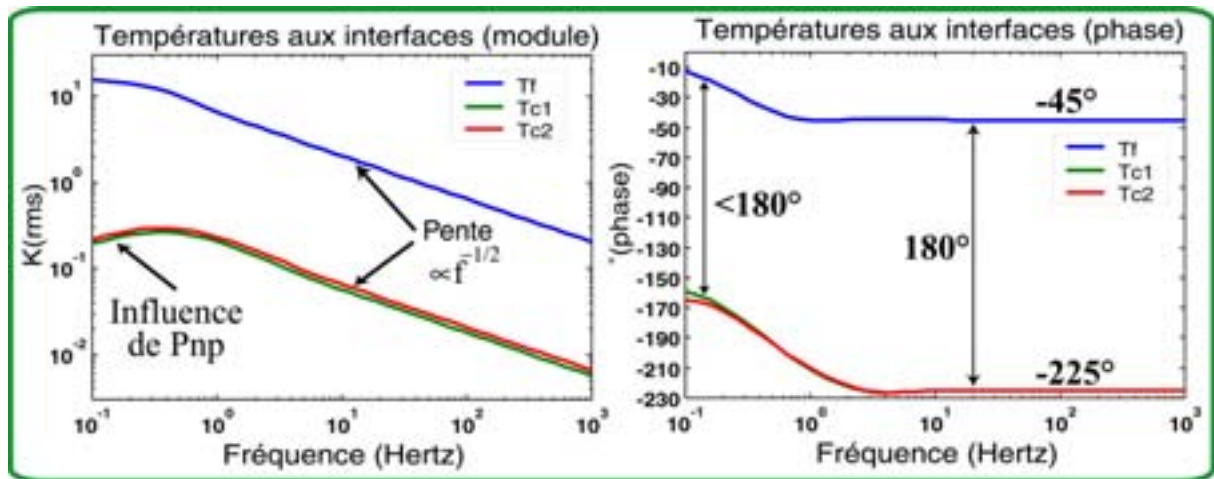


Figure 2.8 Module et phase des températures aux interfaces

La figure 2.8 montre le module et la phase des températures aux interfaces en fonction de la fréquence d'excitation. Elles ont été calculées à partir des expressions (2.32-2.34), en injectant les valeurs des propriétés du tableau 2.1. Le comportement général est décroissant avec la fréquence.  $T_f$  présente un régime asymptotique à basse fréquence tel un filtre passe-

bas, et  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$  présentent une particularité dans cette gamme de pulsations. En effet, la température augmente jusqu'à un maximum sur le module autour de 300 mHz et après elle décroît à nouveau. Cet effet s'explique par l'interaction entre les sources Peltier aux extrémités et la source centrale. Il se trouve qu'à basses fréquences la longueur de diffusion est assez grande pour que la source centrale vienne "perturber" la température aux extrémités. Comme les flux sont en opposition de phase, l'interaction est destructive. Puis la fréquence augmente, la longueur de diffusion diminue, et l'influence des sources externes n'est plus annihilée par la source centrale. La température augmente. La phase des températures illustre bien ce phénomène. On voit que la phase de  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$  a tendance à se rapprocher de celle de  $T_f$ , ce qui indique clairement que la source centrale influence la température aux extrémités. L'effet inverse n'est pas présente du fait que la chaleur Peltier à la jonction PN est environ deux fois plus important par rapport aux sources externes; de plus, la plupart de la chaleur Peltier de sources aux extrémités est évacuée vers les électrodes en cuivre. Toutes les températures présentent à haute fréquence une loi décroissant proportionnellement à l'inverse de la racine carrée de la fréquence d'excitation. Les phases atteignent asymptotiquement  $-45^\circ$  à la jonction PN et  $-225^\circ$  aux jonctions externes.

### La réponse électrique

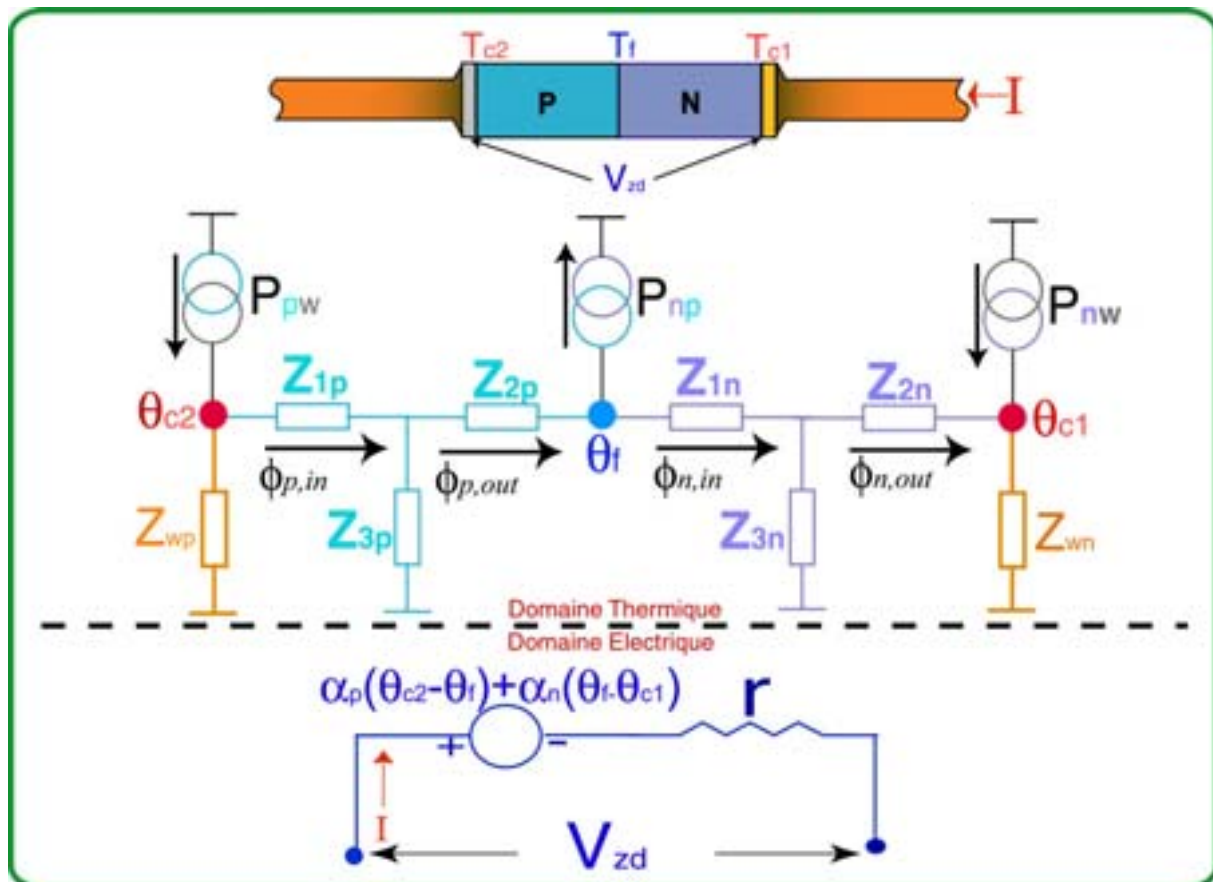


Figure 2.9 Couplage électrique-thermique

Il reste à ajouter une simulation du comportement électrique au modèle, de manière à prendre en compte le couplage entre les réponses électrique et thermique du composant.

En effet, la réponse électrique est constituée de deux termes : un terme d'origine ohmique  $rI$  auquel s'ajoute une tension thermoélectrique par effet Seebeck  $V_{Seebeck}$ , ici représentée par une

source de tension contrôlée par la réponse thermique du composant, à savoir la différence de température sur les blocs semi-conducteurs (Voir figure 2.9).

La tension totale  $V_{zd}$  sur le composant s'écrit donc :

$$V_{zd} = rI + V_{Seebeck} = (r_n + r_p)I + \alpha_p(\theta_{c2} - \theta_f) + \alpha_n(\theta_f - \theta_{c1}) \quad (2.38)$$

où  $r = r_n + r_p$  est la résistance totale du composant, égale à la somme des résistances de chaque bloc semi-conducteur.

La figure 2.10 montre la réponse en fréquence à amplitude constante calculée à partir de l'expression (2.38). L'allure est typiquement celle d'un filtre passe-bas, dont la fréquence de coupure dépend des propriétés thermoélectriques et la géométrie du couple.

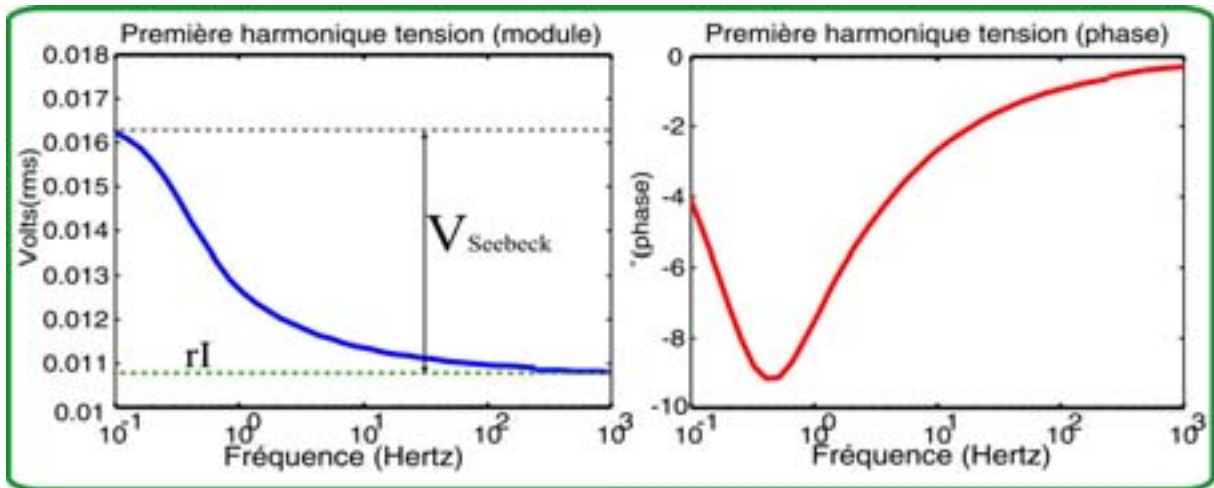


Figure 2.10 Réponse en fréquence de la tension du couple thermoélectrique (module et phase)

Deux régimes sont mis en évidence : à basse fréquence la variation de température est plus importante ce qui engendre une tension Seebeck comparable en ordre de grandeur à la tension ohmique. Ensuite, la fréquence augmente, le gradient de température diminue, jusqu'à disparition de la tension Seebeck, laissant uniquement la tension ohmique  $rI$ . La phase est très intéressante ; elle suit un comportement particulier : à très basse fréquence elle tend vers zéro, puisque la tension ohmique est pratiquement en phase avec la variation de température et donc avec la tension Seebeck. En augmentant la fréquence, la tension Seebeck diminue en amplitude et augmente en déphasage, ce qui se manifeste par une augmentation du déphasage de la tension totale. Puis, bien que le déphasage de la tension Seebeck continue à augmenter, son influence sur la tension globale diminue, en raison de son amplitude décroissante. La phase tend à nouveau vers zéro, la valeur du déphasage du terme ohmique.

### Le champ de température

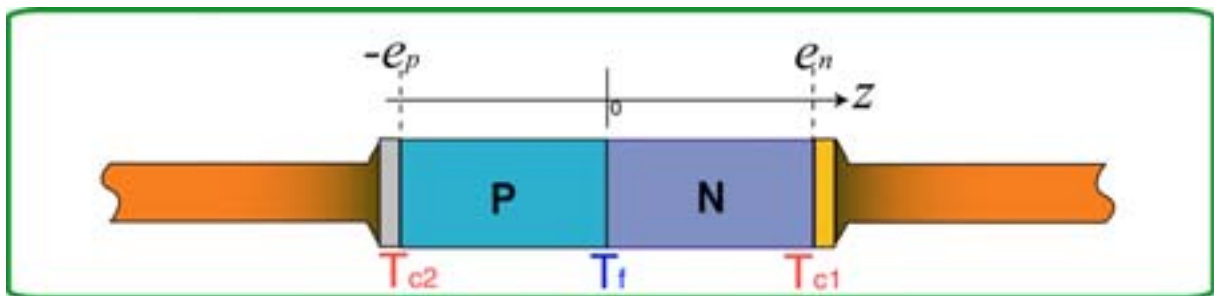


Figure 2.11 Définition de l'axe z dans l'échantillon

Définissons l'origine de l'axe  $z$  à la jonction PN comme sur la figure 2.11. Une fois les températures aux interfaces définies, le champ de température peut être calculé facilement à partir des relations :

$$\begin{bmatrix} \theta_z \\ \phi_{n,in} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_n(e_n - z) & B_n(e_n - z) \\ C_n(e_n - z) & A_n(e_n - z) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_{c1} \\ \frac{\theta_{c1}}{Z_{wn}} - P_{nw} \end{bmatrix} \quad (2.39)$$

Cette matrice a la même forme que celle du système (2.35) avec les propriétés du matériau N.  $e_n$  a été remplacé par  $e_n - z$  dans les coefficients de la matrice de transfert. De (2.39) on tire :

$$\theta_z = \left[ A_n(e_n - z) + \frac{B_n(e_n - z)}{Z_{wn}} \right] \theta_{c1} - B_n(e_n - z) P_{nw} \quad \text{pour } 0 \leq z \leq e_n \quad (2.40)$$

De (2.40) on voit qu'on retrouve l'expression (2.34) quand  $z=0$ , et donc  $\theta_z = \theta_f$ ; également, on voit que  $\theta_z = \theta_{c1}$  quand  $z=e_n$ .

De la même manière, du côté P :

$$\begin{bmatrix} \theta_z \\ -\phi_{p,out} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_p(e_p + z) & B_p(e_p + z) \\ C_p(e_p + z) & A_p(e_p + z) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_{c2} \\ \frac{\theta_{c2}}{Z_{wp}} - P_{wp} \end{bmatrix} \quad (2.41)$$

Cette matrice a la même forme que celle du système (2.35) avec les propriétés du matériau P. La valeur  $e_p$  a été remplacée par  $e_p + z$  dans les coefficients de la matrice de transfert. De (2.41) on tire :

$$\theta_z = \left[ A_p(e_p + z) + \frac{B_p(e_p + z)}{Z_{wp}} \right] \theta_{c2} - B_p(e_p + z) P_{wp} \quad \text{pour } -e_n \leq z \leq 0 \quad (2.42)$$

De (2.42) on voit que quand  $z=0$ ,  $\theta_z = \theta_f$ ; pareillement, on voit que  $\theta_z = \theta_{c2}$  quand  $z=-e_p$ .

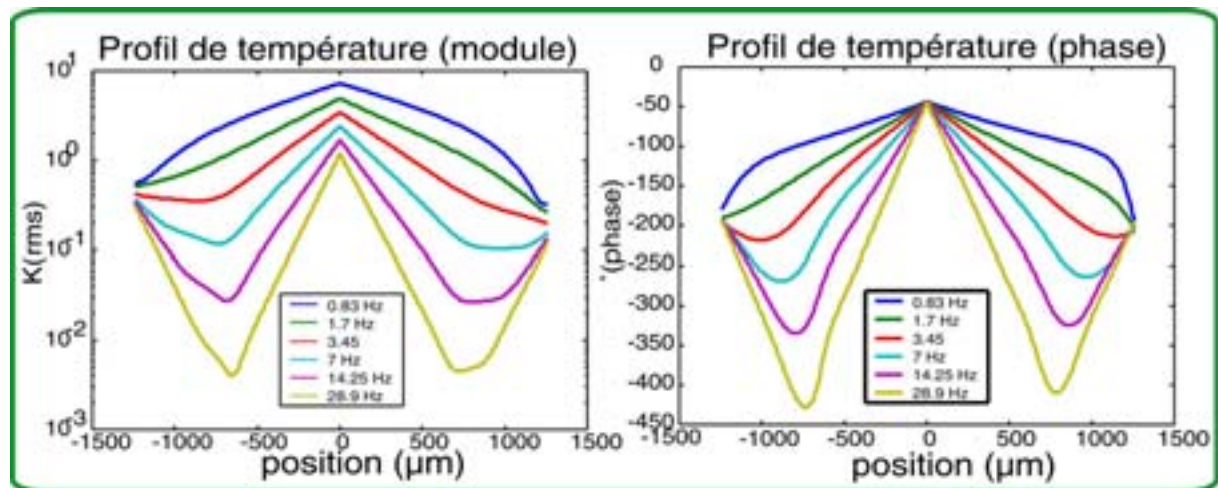


Figure 2.12 Profil de température (module et phase)



La figure 2.12 montre le profil de température en module et phase calculé à partir des expressions (2.39) et (2.41), pour plusieurs fréquences d'excitation entre 0,8 et 28 Hz. Le profil présente un maximum global à l'interface PN ; et deux maxima aux interfaces extérieures se distinguent plus à haute fréquence, signalant la position des sources Peltier. La température suit une loi exponentielle décroissante en fonction de la distance à la source. Les profils sont encore plus caractéristiques de l'interaction entre sources Peltier que les températures aux interfaces. En effet, des minima sur le profil indiquent la position où l'interaction entre les flux des sources centrales et externes est la plus destructive. La position des minima se rapproche des jonctions externes à basse fréquence du fait que le flux de la source Peltier centrale, plus important que ceux des sources externes, diffuse plus loin, s'imposant aux flux Peltier des sources des jonctions extérieures. L'augmentation de la fréquence réduit la longueur de diffusion, et le minimum se décale vers le centre des blocs semi-conducteurs.

### Les températures moyennes

Revenons maintenant à la définition des sources Peltier en régime sinusoïdal. Rappelons que pour l'harmonique fondamentale :

$$P_{np}(1\omega) = \alpha_{np} \overline{T_f} I_0 \cos \omega t, \quad P_{wn}(1\omega) = \alpha_{wn} \overline{T_{c1}} I_0 \cos \omega t \quad \text{et} \quad P_{pw}(1\omega) = \alpha_{pw} \overline{T_{c2}} I_0 \cos \omega t$$

Il faut maintenant définir dans quelle mesure les températures moyennes des jonctions  $\overline{T_f}$ ,  $\overline{T_{c1}}$  et  $\overline{T_{c2}}$  s'écartent de la température ambiante. En effet, dans un premier temps, pour des courants faibles, on peut arrondir les températures moyennes à la température ambiante sans avoir une erreur trop importante. Mais rigoureusement, elles dépendent de plusieurs facteurs, à savoir l'effet Joule, les résistances de contact, et aussi de la nature non-linéaire de l'effet Peltier. C'est pourquoi nous nous intéresserons maintenant aux termes d'ordre zéro, les termes continus, dans les flux de chaleur présents dans l'échantillon.

Faisons donc le bilan de termes sources continus. La chaleur Joule continue dissipée pour chaque semi-conducteur est :

$$J_{(n,p)} = \frac{1}{2} R_{(n,p)} I_0^2 \quad (2.43)$$

Quant à l'effet Peltier, il faut regarder le couplage entre le courant et les harmoniques d'ordre supérieur de la température dans l'expression de la chaleur Peltier. Pour cela, représentons la chaleur Peltier de l'expression (2.24) sous forme d'une série :

$$P_{np} = \alpha_{np} \overline{T_f} I_0 \cos \omega t + \frac{1}{2} \alpha_{np} I_0 \sum_{k=1}^{\infty} T_{fk\omega} \left[ \cos((k-1)\omega t - \phi_{k\omega}) + \cos((k+1)\omega t - \phi_{k\omega}) \right] \quad (2.44)$$

En s'arrêtant au premier terme de la suite:

$$P_{np} = \alpha_{np} \overline{T_f} I_0 \cos \omega t + \frac{1}{2} \alpha_{np} T_{f\omega} I_0 \left[ \cos \phi_{\omega} + \cos(2\omega t - \phi_{\omega}) \right] \quad (2.45)$$

On voit apparaître un terme continu dépendant de l'amplitude ( $T_{f\omega}$ ) et de la phase ( $\phi_{\omega}$ ) de la première harmonique de la température de la jonction.

$$P_{np(\text{continu})} = \frac{1}{2} \alpha_{np} T_{f\omega} I_0 \cos \phi_{\omega} \quad (2.46)$$

Reprenons la représentation quadripolaire pour résoudre le problème en régime continu établi. Aux temps longs, la variable de Laplace tend vers zéro ( $p \rightarrow 0$ ). Le système pour une ailette devient:

$$\begin{bmatrix} \theta_{in,x} \\ \phi_{in,x} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cosh\left(\sqrt{\frac{h_x m_x}{\lambda_x S_x}} e_x\right) & \frac{1}{\lambda_x S_x \sqrt{\frac{h_x m_x}{\lambda_x S_x}}} \sinh\left(\sqrt{\frac{h_x m_x}{\lambda_x S_x}} e_x\right) \\ \lambda_x S_x \sqrt{\frac{h_x m_x}{\lambda_x S_x}} \sinh\left(\sqrt{\frac{h_x m_x}{\lambda_x S_x}} e_x\right) & \cosh\left(\sqrt{\frac{h_x m_x}{\lambda_x S_x}} e_x\right) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_{out,x} \\ \phi_{out,x} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} Z_{1x} W_x \\ W_x \end{bmatrix} \quad (2.47)$$

Les impédances issues du système (2.47) sont purement "resistives" (voir fig. 2.13).

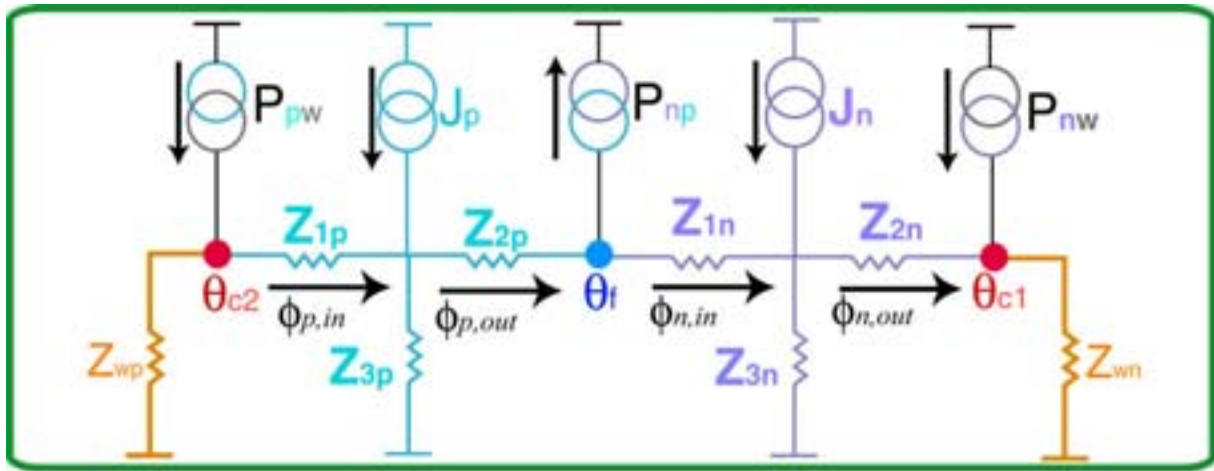


Figure 2.13 Système quadripolaire au régime établi continu

où :

$$Z_{1x} = Z_{2x} = \frac{A_x - 1}{C_x} = \frac{\cosh\left(\sqrt{\frac{h_x m_x}{\lambda_x S_x}} e_x\right) - 1}{\lambda_x S_x \sqrt{\frac{h_x m_x}{\lambda_x S_x}} \sinh\left(\sqrt{\frac{h_x m_x}{\lambda_x S_x}} e_x\right)} \quad (2.48)$$

$$Z_{3x} = \frac{1}{C_x} = \frac{1}{\lambda_x S_x \sqrt{\frac{h_x m_x}{\lambda_x S_x}} \sinh\left(\sqrt{\frac{h_x m_x}{\lambda_x S_x}} e_x\right)} \quad (2.49)$$

Les sources Joule :

$$J_p = \frac{r_p I_0^2}{2} \quad J_n = \frac{r_n I_0^2}{2} \quad (2.50)$$

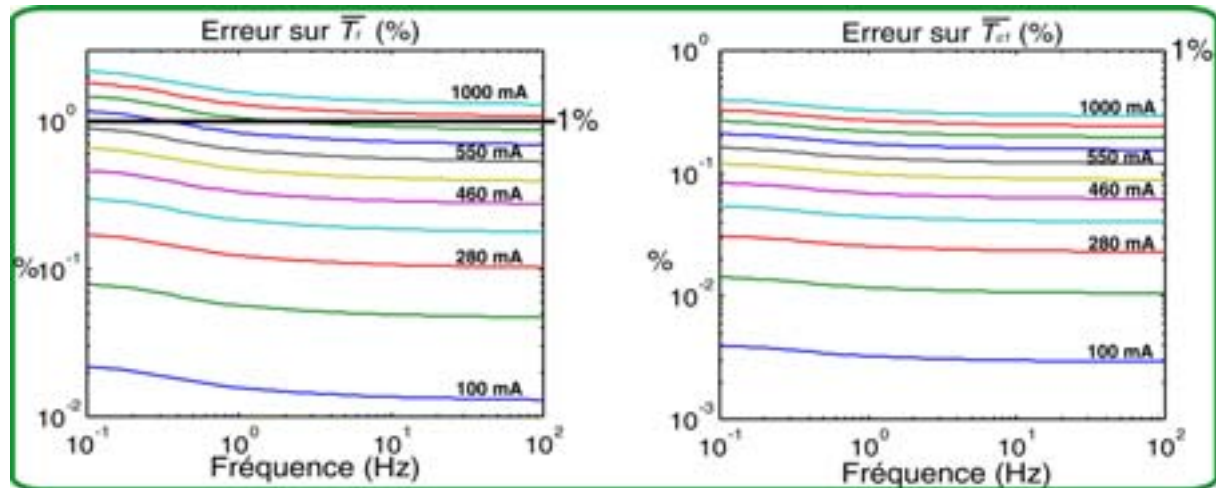
Et les sources Peltier :

$$P_{np(continu)} = -\frac{\alpha_{np} |T_{f\omega}| I_0 \cos \phi_{T_{f\omega}}}{2} \quad P_{wn(continu)} = \frac{\alpha_{wn} |T_{c1\omega}| I_0 \cos \phi_{T_{c1\omega}}}{2} \quad P_{pw(continu)} = \frac{\alpha_{pw} |T_{c2\omega}| I_0 \cos \phi_{T_{c2\omega}}}{2} \quad (2.51)$$

Puisque le système de la figure 2.13 a la même forme que celui de la figure 2.6, on reprendra les expressions (2.18), (2.19) et (2.20), en y injectant les termes sources des expressions (2.50) et (2.51) et les coefficients de la matrice du système (2.47), afin de définir les températures moyennes des jonctions.

### Couplage entre l'ordre zéro et l'ordre 1.

Des expressions des sources Peltier (2.51) on voit que les termes continus dépendent de l'amplitude et de la phase des premières harmoniques de la température des jonctions. A leur tour, les premières harmoniques dépendent de la température moyenne. Pour se donner une idée de l'erreur introduite en oubliant cette interdépendance, on va injecter dans les expressions des sources Peltier (2.51) les valeurs des premières harmoniques des températures calculées à partir des relations (2.32), (2.33) et (2.34), en supposant la température moyenne des jonctions égale à la température ambiante. Ceci permettra de définir le domaine de fréquences et courants d'alimentation dans lequel notre modélisation reste valable.



**Figure 2.14** Erreur des températures moyennes en fonction de la fréquence et de l'amplitude du courant

La figure 2.14 montre l'estimation de l'erreur des températures moyennes pour différentes fréquences entre 100 mHz et 100 Hz et pour des amplitudes d'excitation entre 100 mA et 1 A. La température ambiante prise égale à 300 K. L'erreur devient d'autant plus grande que le courant devient important. Il est maximum à basse fréquence et décroît asymptotiquement à hautes fréquences. Pour  $\overline{T}_f$  on voit qu'il sera inférieur à 1 % pour toute la gamme de fréquences si on reste à des courants d'excitation d'amplitudes inférieures à 550 mA. On assure un très respectable 0,1 % si on reste au-dessous de 200 mA. En ce qui concerne  $\overline{T}_{c1}$ , l'erreur est moindre du fait que la chaleur est dissipée majoritairement vers les fils en cuivre, qui empêchent une élévation importante de température aux extrémités. L'allure de l'erreur sur  $\overline{T}_{c2}$  est très similaire à celle de  $\overline{T}_{c1}$ , et l'inclusion d'une graphique propre aurait été redondante.

### 2.5 Etude de sensibilité du modèle

Au cours de la section précédente, nous avons calculé des grandeurs pertinentes de la première harmonique de la réponse du couple thermoélectrique. En effet, les températures des interfaces ont été définies ainsi que le champ de température et la réponse électrique. Ces grandeurs sont dépendantes des propriétés de transport des matériaux formant le couple. La réponse thermique est régie par les coefficients Seebeck ( $\alpha_n$  et  $\alpha_p$ ), les conductivités thermiques ( $\lambda_n$  et  $\lambda_p$ ), les diffusivités ( $a_n$  et  $a_p$ ) des matériaux, ainsi que par les résistances thermiques de contact ( $Z_{cont,n}$ ) et ( $Z_{cont,p}$ ). Quant à la réponse électrique, elle dépend aussi des propriétés mentionnées, mais également des résistivités électriques ( $\rho_n$  et  $\rho_p$ ). Nous allons maintenant nous intéresser à la sensibilité des réponses électrique et thermique fournies par notre modèle par rapport aux propriétés de transport des matériaux, afin de définir une méthode d'identification adaptée. L'identification simultanée de toutes les propriétés de

transport des matériaux N et P a été la première envisagée. Malheureusement, nous nous sommes heurtés principalement à deux obstacles :

1. De part la symétrie du système, les coefficients Seebeck et les conductivités thermiques des matériaux N et P sont corrélés. La méthode s'avère donc intéressante en tant que méthode comparative, au moins en ce qui concerne ces deux propriétés. Un matériau étalon associé à un autre à caractériser serait une configuration plus appropriée pour déterminer un coefficient inconnu à partir d'un autre connu. Cette idée de se référer à des matériaux étalons a déjà été proposée par Tritt [20], en raison notamment de la difficulté de mesurer correctement les propriétés de transport des matériaux, ce qui provoque (avec une certaine fréquence), des contradictions entre travaux réalisés par des personnes différentes.
2. La non corrélation entre le coefficient Seebeck et la conductivité thermique pour un même matériau s'est révélée très faible. L'inverse de la matrice de sensibilité du modèle est singulière ou proche de la singularité dans la plupart des cas. Ceci nous a obligé à mettre en place une méthode n'impliquant pas l'inversion de cette matrice.

L'identification simultanée de paramètres est sans doute très confortable en tant qu'outil pour la conception de systèmes, mais elle est à prendre avec précaution pour la mesure de propriétés réelles, surtout quand la corrélation entre paramètres est manifeste. Nous verrons néanmoins qu'une méthode inverse est toujours possible pour la réponse du couple thermoélectrique, si nous parvenons à définir des "zones de sensibilité fréquentielles et/ou spatiales" propres à chaque paramètre. L'idée est de localiser des zones dans le modèle, sur le profil spatial ou dans le domaine des fréquences, qui soient fortement dépendantes d'un paramètre, mais pas des autres. La richesse en informations fournies par notre modèle ainsi que les mesures expérimentales vont se montrer dans ce sens très pertinentes.

*Les zones de sensibilité*

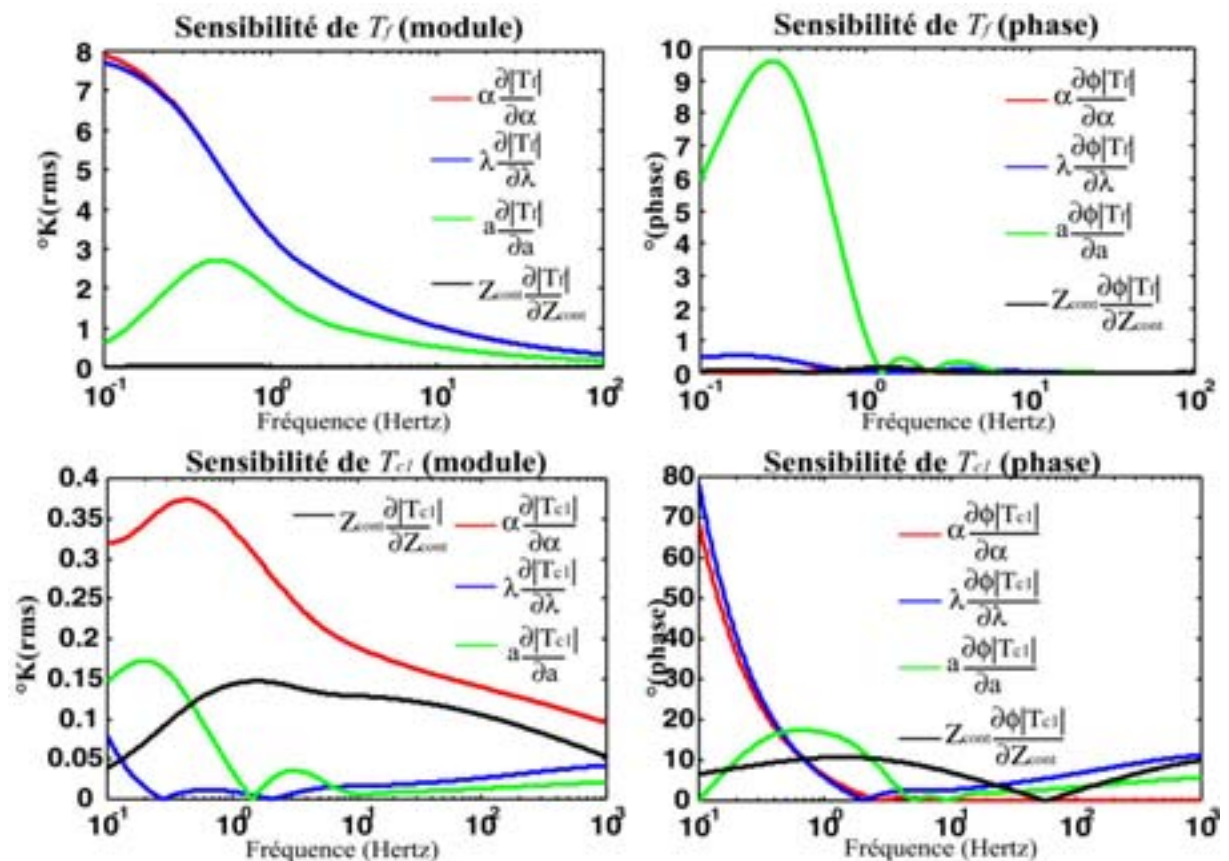


Figure 2.15 Sensibilité relative des températures aux interfaces par rapport aux propriétés du couple

### Les températures aux interfaces

Nous avons calculé la sensibilité relative des différentes grandeurs prédites par notre modèle. La figure 2.15 montre la sensibilité du module et de la phase des températures aux interfaces  $T_f$  et  $T_{c1}$ , par rapport aux propriétés du matériau N. Nous ne montrons pas les sensibilités de la température  $T_{c2}$  en raison de leurs allures et de l'ordre de grandeur qui se rapprochent beaucoup de celles de  $T_{c1}$ . C'est aussi le cas des sensibilités du matériau P, qui ont une allure et une magnitude similaires à celles des sensibilités du matériau N.

L'analyse de la sensibilité du module de  $T_f$  montre que deux paramètres dominent à basse fréquence : la conductivité thermique et le coefficient Seebeck. La similitude des allures des sensibilités prouve la forte corrélation ces deux propriétés. La sensibilité aux variations de la diffusivité thermique se distingue plutôt dans la phase. Les variations de la résistance de contact n'affectent quasiment pas la température  $T_f$ . De manière générale, l'ensemble des sensibilités diminue avec la fréquence car  $T_f$  tend vers zéro.

Concernant les interfaces externes ( $T_{c1}$  et  $T_{c2}$ ) : le coefficient Seebeck, la diffusivité thermique et la résistance de contact constituent les paramètres dominants du module. Le décalage sur les maxima des pics de sensibilité de ces grandeurs indique que l'identification simultanée est envisageable. La phase quant à elle est gouvernée par deux grandeurs corrélées : la conductivité thermique et le coefficient Seebeck.

### La tension du couple

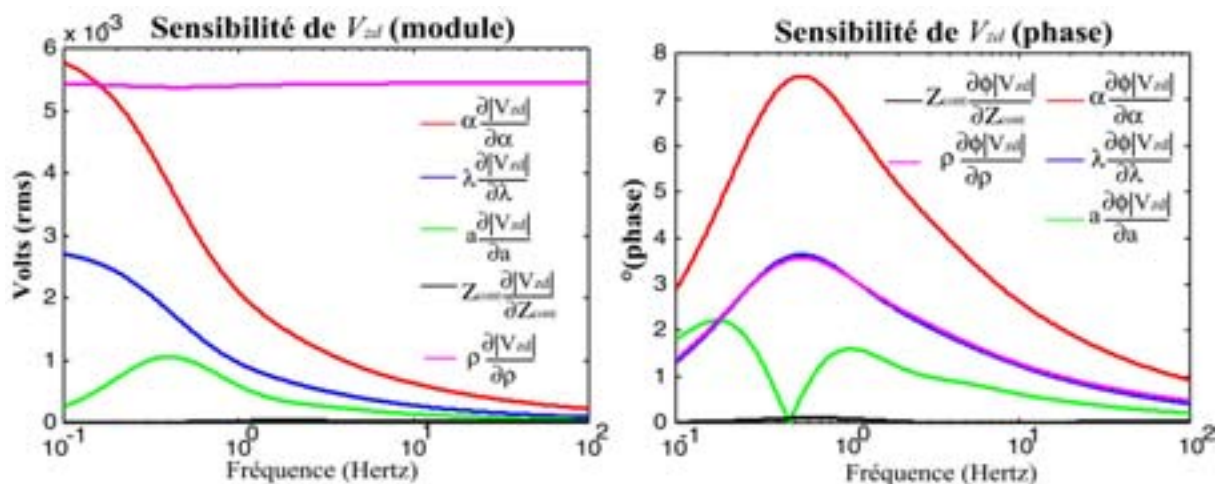


Fig. 2.16 Sensibilité relative de la tension du couple thermoélectrique

La figure 2.16 montre la sensibilité de la tension du couple par rapport aux propriétés du matériau N, résistivité électrique incluse. Pour le module, les propriétés dont la sensibilité est dominante sont le coefficient Seebeck et la résistivité électrique.

Concernant la phase, c'est le coefficient Seebeck qui possède le maximum de sensibilité. Dans tous les cas, la corrélation entre la conductivité thermique et le coefficient Seebeck est présente, indépendamment de la différence en magnitude des sensibilités.

En revanche, la résistance de contact n'est pas un paramètre ayant une influence importante sur la tension totale. Quelle que soit la fréquence, la sensibilité par rapport à la résistivité électrique reste importante et quasi-constante. A l'inverse, la sensibilité des autres grandeurs tend vers zéro lorsque la fréquence augmente. Ainsi, l'identification de la résistivité électrique sera facilement réalisable à hautes fréquences.

## Le champ de température

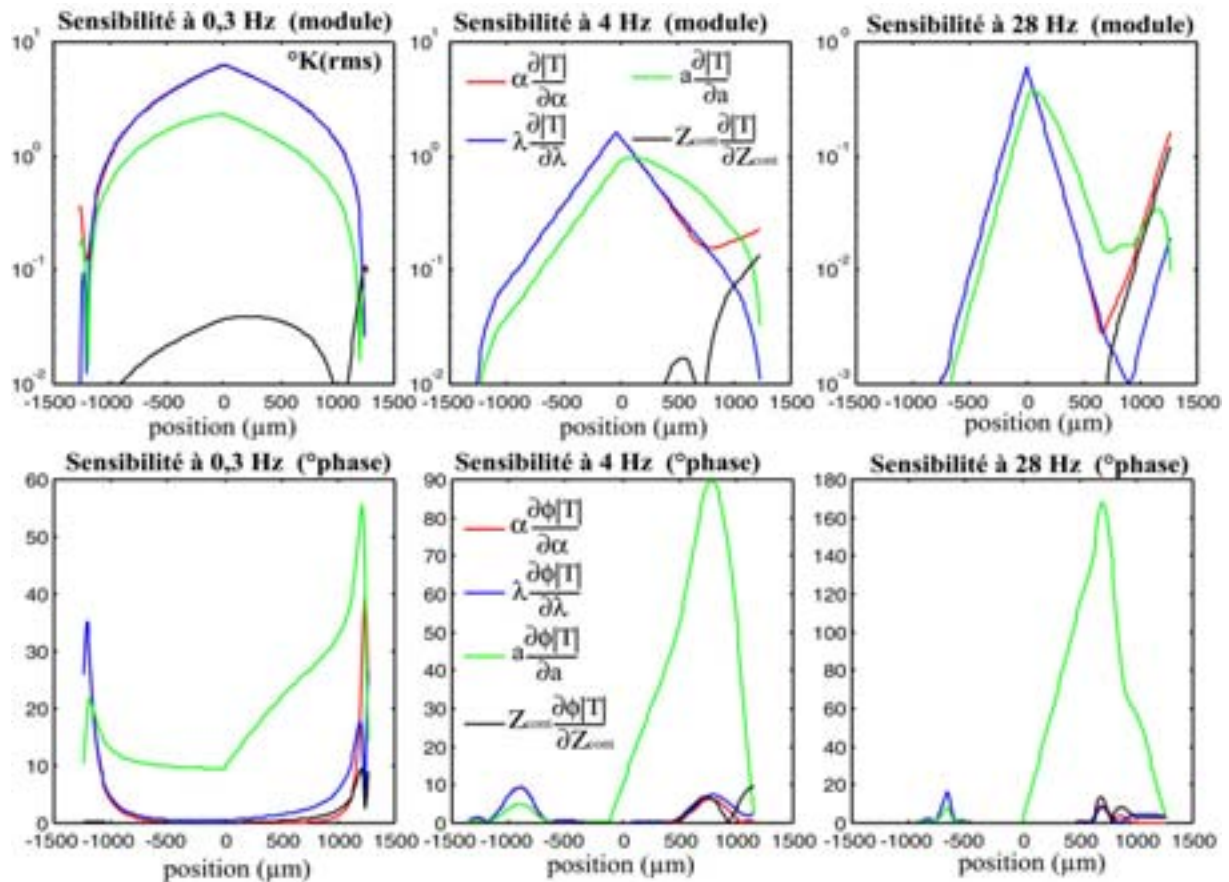


Fig. 2.17 Sensibilités du champ de température à différentes fréquences d'excitation.

La figure 2.17 montre la sensibilité du module et de la phase du champ de température pour des fréquences d'excitation de 0,3 Hz, 4 Hz et 28 Hz.

Le régime à très basses fréquences (voir module et phase à 0,3 Hz sur la figure 2.17) montre une très grande sensibilité aux variations de la conductivité thermique et le coefficient Seebeck qui montrent encore une fois une forte corrélation. L'influence de la diffusivité thermique se manifeste majoritairement dans la phase et son pic de sensibilité coïncide avec le point où les flux Peltier se combinent de façon destructive. L'influence de la résistance de contact est faible, sauf près de l'interface N-métal. Le désavantage de travailler dans un tel régime de fréquences est sans doute le temps élevé d'acquisition plus de 20 secondes par point de mesure.

Les sensibilités à 4 et 28 Hz montrent une sensibilité décroissante pour la conductivité thermique et le coefficient Seebeck. En revanche, l'influence de ces deux paramètres est beaucoup plus importante par rapport aux autres propriétés, surtout pour la zone près de la jonction PN. Le champ de température près de l'interface semi-conducteur-métal montre une sensibilité importante aux quatre propriétés étudiées; en particulier au coefficient Seebeck et à la résistance de contact. La phase est dominée par l'influence de la diffusivité thermique surtout près de l'interface PN. Ceci permet son identification directe en travaillant dans cette zone et dans cette gamme de fréquences.

## Conclusions

Au cours de ce chapitre, l'approche théorique qui décrit les phénomènes thermoélectriques en régime harmonique a été décrite. Le principe de la méthode des quadripôles thermiques a été expliqué. Etant donné la nature non-linéaire de l'effet Peltier, des hypothèses simplificatrices ont été avancées de manière à permettre l'analyse AC de la réponse de l'échantillon.

En effet, il a été démontré que l'harmonique fondamentale dans la chaleur Peltier dépend de la température moyenne des jonctions. Cette dernière est à son tour majoritairement dépendante de la température ambiante. Cette hypothèse a des limites fixées par la déviation des températures moyennes de la température ambiante. En effet, l'effet Joule et le couplage entre les harmoniques d'ordre 1 du flux Peltier et de la température des jonctions affectent les températures moyennes des interfaces. A partir du modèle des quadripôles thermiques, nous avons pu estimer l'erreur sur les températures moyennes, limitant en conséquence le domaine de validité de notre modélisation.

La réponse à l'harmonique fondamentale a été intégralement modélisée de façon analytique. Les températures des interfaces ont été déterminées; ainsi que le champ de température sur les semi-conducteurs N et P. La connaissance des températures des jonctions a permis le calcul de la réponse électrique de l'échantillon.

Une étude de sensibilité du modèle a été réalisée. Dans le domaine des fréquences et sur le profil spatial, des zones privilégiées pour l'identification des propriétés de transport ainsi que les résistances de contact ont été mises en évidence.

Les prochains chapitres seront entièrement consacrés à la validation de notre modèle, ainsi qu'à la mise en valeur de ses potentialités dans le domaine de la caractérisation des matériaux et systèmes thermoélectriques.

Le lecteur souhaitant plus d'information sur la méthode des quadripôles thermiques peut consulter l'excellent ouvrage de Jean Christophe Batsale et al. [14].

## Bibliographie

- [1] D. L. L. Wijngaards, E. Cretu, S. H. Kong, and R.F. Wolffenbuttel, in *Modelling of integrated Peltier elements*, International Conference on Modeling and simulation of Microsystems proceedings, Sand Diego, USA, 2000, p. 652-655.
- [2] D.D.L. Wijngaards, S.H. Kong, M. Bartek, and R.F. Wolffenbuttel, *Design and fabrication of on-chip integrated polySiGe and polySi Peltier devices*, Sensor and Actuators **85**, 316-323 (2000).
- [3] V. Milanovic, M. Hopcroft, C. Zincke, M. Zaghoul, and K.S.J. Pister, in *Modeling of thermoelectric effects in planar micromachined structures using SPICE*, Thermomic 2000, International Workshop on Thermal Investigations of IC's and Systems proceedings, Budapest, Hungary, 2000.
- [4] J. A. Chavez, J. A. Ortega, J. Salazar, A. Turo, and M.J. Garcia, in *SPICE model of thermoelectric elements including thermal effects-*, Instrumentation and Measurement Technology Conference proceedings, Baltimore, USA, 2000, p. 1019-1023.
- [5] K. Preis, O. Biro, R. Dyczij-Edlinger, K.R. Richter, Zs. Badics, H. Riedler, and H. Stögner, *Application of FEM to coupled electric, thermal and mechanical problems*, IEEE Transactions on Magnetics **30**, 3316-3319 (1994).

- [6] R.J. Buist and P.G. Lau, in *Temperature and time dependent finite element model of a thermoelectric couple*, 15th International Conference on Thermoelectrics proceedings, 1996, p. 227-233.
- [7] P.J. Taylor, W.A. Jesser, F.D. Rosi, and Z. Derzko, *A model for tyhe non-steady-state temperature behaviour of thermoelectric cooling semiconductor devices*, *Semiconductor Sciences and technology* **12**, 443-447 (1997).
- [8] R.P. Bywaters and H.A. Blum, *The transient behavior of cascade thermoelectric heat pumps*, *Energy Conversion* **10**, 193-200 (1970).
- [9] Y. Ogawa and H. Kiya, *Improved Linear-Approximation of Thermoelectric Differential Equation*, *Electronics and Communications in Japan, part 2* **78**, 22-28 (1995).
- [10] D.M. Rowe and Gao min, *Improved model for calculating the coefficient of performance of a Peltier module*, *Energy Conversion & Management* **41**, 163-171 (2000).
- [11] X.C. Xuan, K.C. Ng, C. Yap, and H.T. Chua, *A general model for studying effects of interface layers on thermoelectric devices performance*, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **45**, 5159-5170 (2002).
- [12] PE Gray, *The dynamic behavior of thermoelectric devices* (John Wiley and sons, New York and London, 1960).
- [13] B.J. Huang and C.L. Duang, *System dynamic model and temperature control of a thermoelectric cooler*, *International Journal of Refrigeration* **23**, 197-207 (2000).
- [14] Jean Christophe Batsale, D. Maillet, S. André, A. Degiovanni, and C. Moyne, *THERMAL QUADRUPLES: Solving the Heat Equation through Integral Transforms* (John Wiley & Sons, 2000).
- [15] Jean Christophe Batsale, in *THERMAL QUADRUPLES: Solving the Heat Equation through Integral Transforms*, edited by Wiley (Sussex, 2000), p. 87-89.
- [16] H.J. Goldsmid, G. S. Nolas, and J. Sharp, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments* (Springer, 2001).
- [17] D.M. Rowe, *CRC Handbook of THERMOELECTRICS* (CRC Press, 1995).
- [18] Personal communication to W. Claeys, from Baba Tetsuya, TPRC Thermophysical properties handbook, *specific heat of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>*, e-mail, 9 decembre 2002
- [19] Welsh School of Architecture at Cardiff University, *Thermophysical Properties Database*, [www.squ1.com/](http://www.squ1.com/), 2003
- [20] T.M. Tritt, in *Measurement and characterization techniques for thermoelectric materials*, 1997 Material Research Society proceedings, 1997 (Material Research Society), p. 25-36.



## CHAPITRE III

### ANALYSE DU CHAMP DE TEMPERATURE PAR MICROSCOPIE THERMIQUE AFM (S<sub>Th</sub>M)

Ce chapitre sera entièrement consacré à la validation de la partie thermique du modèle à quadripôles thermiques présenté dans le chapitre précédent. La réponse en température du couple en fonctionnement sera analysée. Des mesures du champ de température faites à l'aide d'un microscope à force atomique thermique (S<sub>Th</sub>M-Scanning Thermal Microscope) seront montrées.

Au préalable, le banc de mesures S<sub>Th</sub>M sera minutieusement décrit. Ensuite nous présenterons le traitement subi par l'échantillon afin de rendre son état de surface uniforme, permettant un contact homogène avec la sonde du microscope.

Le banc doit faire l'objet d'une procédure de calibrage, tenant compte de la configuration de la pointe et du contact thermique entre l'échantillon et la pointe. Dans ce contexte, un modèle décrivant l'interaction pointe-échantillon sera proposé.

Finalement, les potentialités de la technique en tant que méthode d'identification des propriétés de transport seront analysées.

#### ***3.1 Description du microscope AFM thermique (S<sub>Th</sub>M)***

Le S<sub>Th</sub>M (Scanning Thermal Microscope) est un microscope à force atomique avec une sonde particulière permettant de mesurer la température locale de l'échantillon. Le principe du S<sub>Th</sub>M profite des forces d'attraction entre deux corps à l'échelle microscopique. Les corps en question sont la pointe et l'objet à l'étude. Le but est de contrôler la force de contact entre la sonde et l'échantillon, de manière à obtenir un contact homogène sur toute la surface à étudier.

##### *Principe*

La sonde est un fil de Wollaston, (voir la figure 3.1) ayant une gaine épaisse en argent, et un cœur mince en platine. A l'extrémité de la sonde, la gaine a été enlevée par attaque chimique sur une longueur d'environ 200  $\mu\text{m}$ . Le diamètre du cœur en platine est de 5  $\mu\text{m}$ . Ceci permet d'avoir une surface de contact, et donc une résolution d'environ 50 nm.

Le fil de Wollaston est monté sur un levier, lui-même monté sur une cale piézoélectrique, servant à modifier à volonté la force de contact échantillon-pointe. Le mouvement de la pointe est observé grâce à un petit miroir fixé sur le fil de Wollaston, qui réfléchit un faisceau provenant d'une diode laser, sur une photodiode à quadrants. Un PC acquiert et numérise le signal de la photodiode et, moyennant une boucle de contre-réaction PID numérique, contrôle la déflexion de la sonde par l'intermédiaire de la cale piézoélectrique. Le S<sub>Th</sub>M opère ainsi à force de contact asservie constante entre l'échantillon et la pointe.

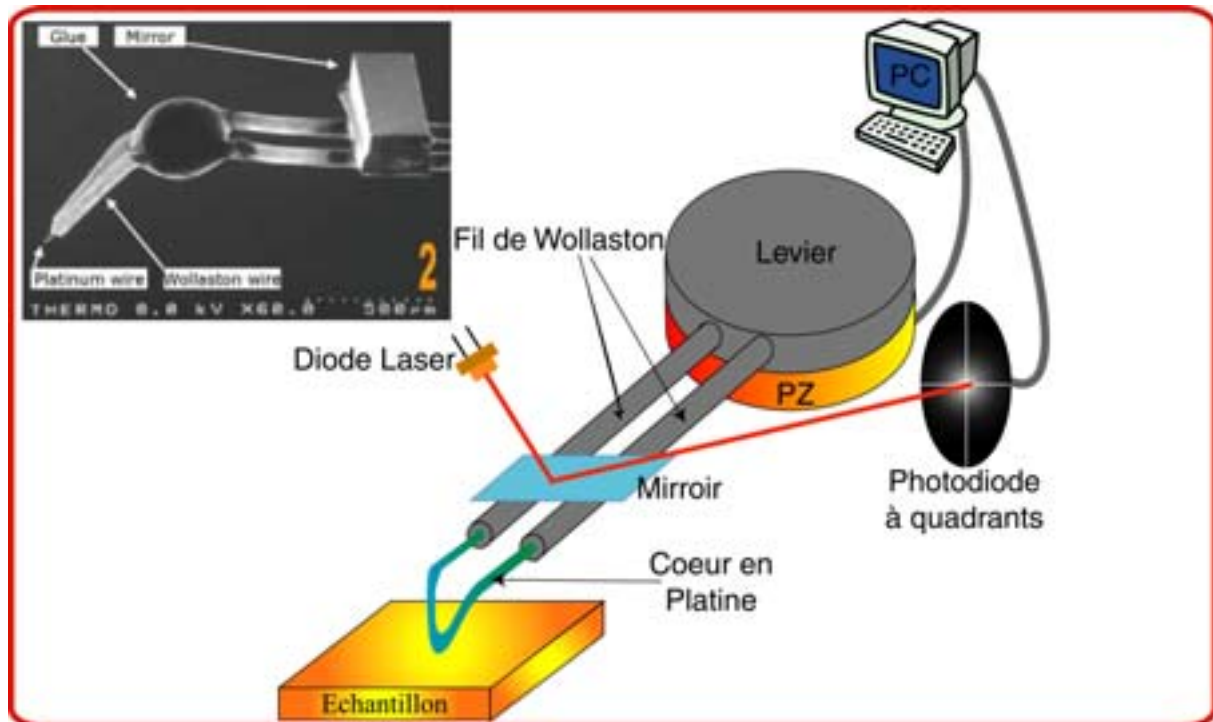


Figure 3.1 Principe du SThM Thermique

#### *Système d'acquisition de signal*

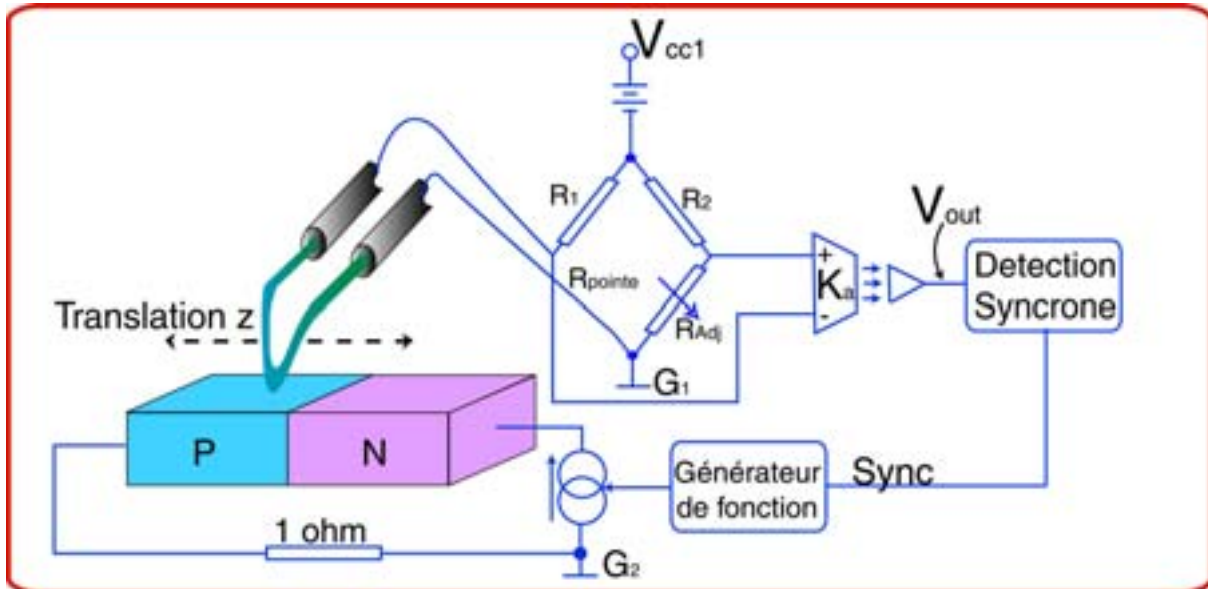
La température de l'échantillon est estimée à partir des variations de résistivité électrique du fil en platine, qui possède un coefficient de température élevé. Le fil de Wollaston fait partie d'un pont de Wheatstone (voir figure 3.2), utilisé pour mesurer les variations de résistivité électrique du fil. La tension du pont est mesurée à l'aide d'un amplificateur isolateur, qui couple optiquement le circuit de la pointe au circuit d'acquisition.

Nous avons ajouté au dispositif commercial un circuit d'isolation conçu par l'auteur car l'échantillon étant en fonctionnement, des courants parasites peuvent s'établir entre le circuit de mesure et celui d'alimentation électrique de la jonction PN. Les mesures risquent alors d'être faussées. Pour empêcher toute interférence entre circuits, leurs masses sont séparées l'une de l'autre ( $G_1$  et  $G_2$  sur la figure 3.2). Le seul point de contact électrique entre le "circuit échantillon et le "circuit sonde" est effectivement le contact entre le fil de platine et la surface de l'échantillon. Aucun courant ne peut circuler d'un circuit à l'autre. Un schéma détaillé du circuit d'isolation est disponible dans l'annexe A.

Le système d'acquisition est complété par une détection synchrone, qui mesure la tension amplifiée du pont de Wheatstone. La référence de la détection synchrone est fixée à la fréquence d'excitation du couple.

#### *Système d'alimentation du couple.*

Le couple est alimenté par un courant sinusoïdal d'amplitude constante sur une gamme de fréquences pouvant aller du millihertz à quelques kilohertz, grâce à une source de courant contrôlée en tension. La fonction de transfert de la source de courant est unitaire ( $1 \text{ A/V}$ ). La tension de commande de la source de courant est fournie par un générateur de fonctions, dont le signal d'horloge pilote la détection synchrone. Le courant peut être mesuré à tout moment via la tension d'une résistance de précision d'un ohm branchée en série avec la source et l'échantillon.

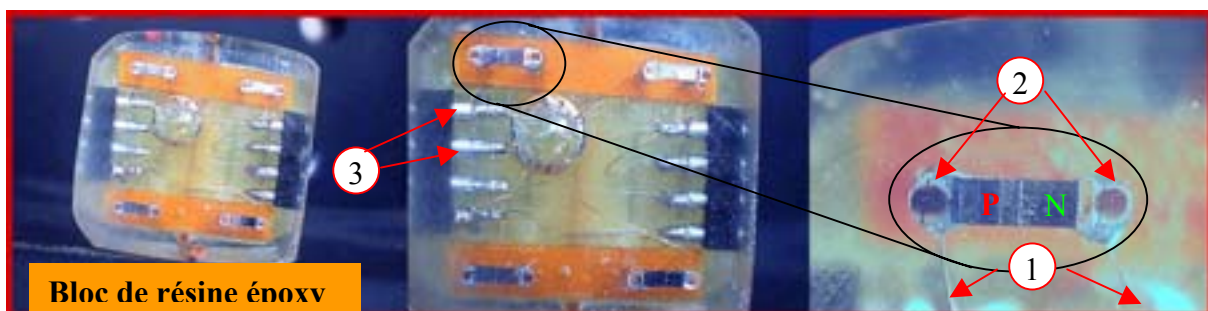


**Figure 3.2** Schéma simplifié du système d'acquisition et alimentation du couple

### Préparation des jonctions PN

Les jonctions PN ont été montées dans une configuration à quatre fils, typiquement utilisée pour la mesure de tension. Deux fils en cuivre avec une section identique à celle de l'échantillon ont été soudés aux extrémités de ce dernier. Ils conduiront le courant électrique. Deux autres fils minces soudés également aux extrémités sont utilisés pour mesurer la tension de la jonction. Un ensemble de quatre jonctions a été enrobé dans un bloc de résine époxy (figure 3.3 (1)), afin de les fixer pendant le polissage. La faible conductivité thermique de la résine époxy (0,195 - 0,2 W/mK) [1-3] permet de continuer à considérer un régime à pertes thermiques latérales faibles.

Une fois que la résine solidifie, une face de l'échantillon est polie avec de la poudre de diamant, de manière à obtenir une surface de qualité optique homogène, dans le but d'assurer un contact uniforme avec la pointe du S<sub>Th</sub>M sur toute la surface de l'échantillon. Le polissage a réduit l'épaisseur de l'échantillon à environ 800  $\mu$ m. La figure 3.3 montre plusieurs clichés du bloc de résine époxy, qui contient quatre couples thermoélectriques avec leurs connexions respectives.



**Figure 3.3** Echantillon enrobé dans la résine époxy.

(1) électrodes de mesure de tension. (2) électrodes du courant. (3) connecteurs pour la mesure de tension.

Le bloc de résine contenant l'échantillon a été monté sur une platine de translation micrométrique dans le sens de l'axe z, dans le plan de polissage et perpendiculaire au plan de la jonction PN. L'objectif est de mesurer la première harmonique du champ de température du couple sur toute la longueur du composant.

### 3.2 Résultats de mesure

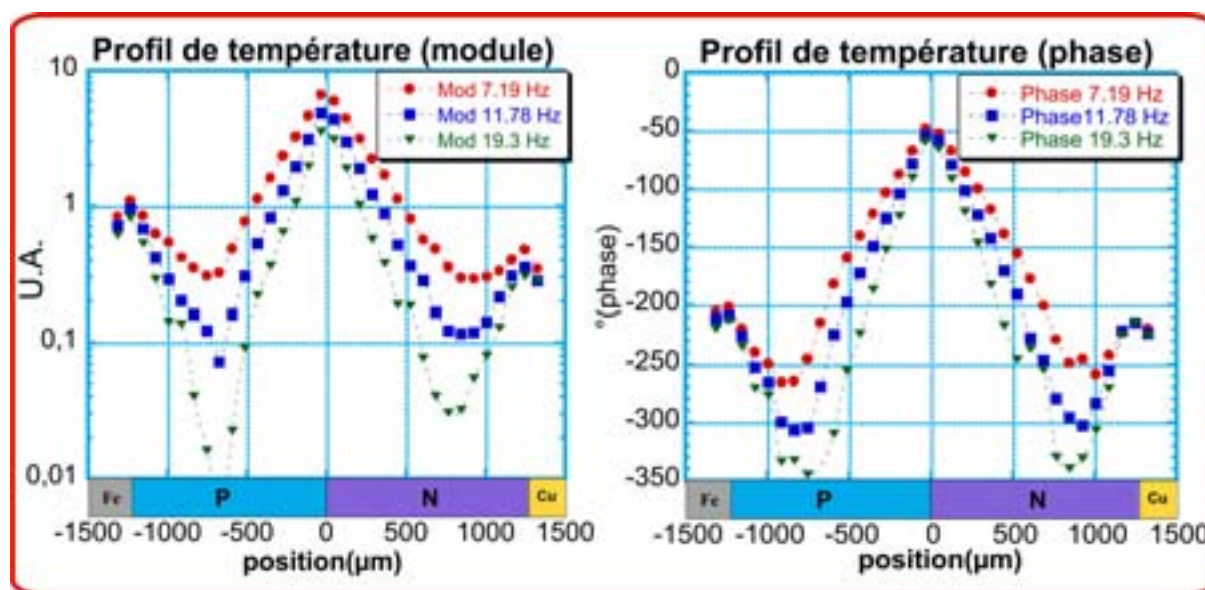


Figure 3.4 Mesure de profil avec le SThM thermique a) Module b) phase

La figure 3.4 montre les résultats de la mesure du profil faite avec le SThM thermique. Les informations sont le module et la phase de la variation locale de température, pour l'instant exprimée en unités arbitraires (étant donné que la fonction de transfert du banc est pour l'instant inconnue), pour trois fréquences d'excitation: 7,19 11,78 et 19,3 Hertz. L'amplitude du courant d'excitation est 500 mA.

Une observation rapide des profils de module et de phase dévoile quelques particularités intéressantes. En effet, on identifie rapidement la position des sources de chaleur Peltier, situées aux trois jonctions du composant. La variation de température y est maximale, et décroît exponentiellement au fur et à mesure qu'on s'éloigne des jonctions. Le profil montre la plus forte variation de température à la jonction PN, où la chaleur est confinée par les faibles conductivités thermiques des semi-conducteurs P et N. La variation est moindre aux extrémités du couple, d'environ un ordre de grandeur, du fait que la chaleur est évacuée majoritairement vers les électrodes en cuivre qui amènent le courant, et dont la conductivité thermique est beaucoup plus grande que celle du Tellure de Bismuth.

Le profil de phase montre que les températures aux extrémités sont en quasi-opposition de phase par rapport à la température de la jonction centrale. Effectivement, pour le demi-cycle positif du courant d'excitation, la jonction centrale refroidit et les jonctions extérieures s'échauffent. En revanche, pour le cycle négatif, la jonction PN s'échauffe et les extrémités refroidissent. Ce phénomène s'explique par le fait que les coefficients Peltier des jonctions extérieures sont de signe opposé par rapport au coefficient de la jonction PN.

A noter un phénomène très intéressant sur les semi-conducteurs, près des jonctions semi-conducteur-métal: des points d'amplitude minimale sont observés, leur position semble s'approcher du centre des blocs semi-conducteurs lorsque la fréquence augmente. Pour expliquer ce phénomène, la notion d'interférences entre ondes thermiques doit être introduite. En effet, les sources de chaleur sont en opposition de phase, et provoquent des variations de température en quasi-opposition de phase aux interfaces. Il est donc normal de supposer que les fluctuations de flux de chaleur diffusant dans les blocs semi-conducteurs se combinent de façon destructive, donnant lieu à des "zones d'interférences", l'effet est particulièrement fort lorsque les flux sont d'amplitude comparable et en opposition de phase quasi-parfaite.

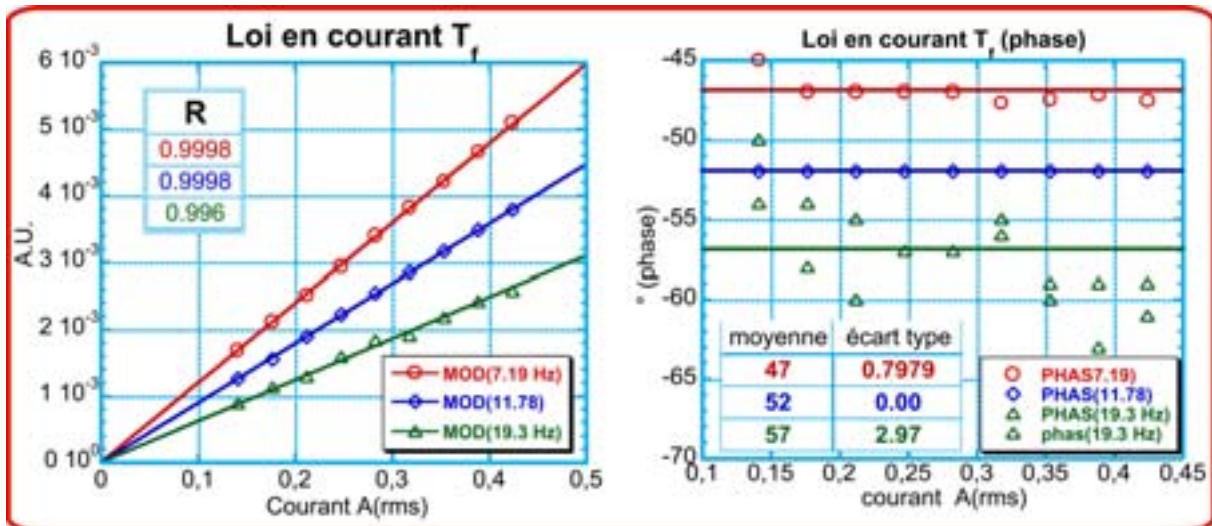


Figure 3.5 Module et phase de la température à la jonction PN en fonction du courant d'excitation

La figure 3.5 montre le module et la phase de  $T_f$  en fonction du courant d'excitation et pour trois fréquences différentes. Il faut rappeler que la validité du modèle harmonique repose, entre autres aspects, sur l'hypothèse selon laquelle les variations de température sont linéaires en fonction du courant d'excitation. C'est bien ce qui est observé pour toutes les fréquences d'excitation. En effet, le graphique à gauche montre le module mesuré de  $T_f$  (les points en cercles, losanges et triangles), on observe les droites (traits pleins) passant par zéro ajustées pour la meilleure concordance avec les points de mesure. Dans le pire des cas, pour 19.3 Hz, le coefficient de corrélation  $R$  est de 0,996. La première harmonique de la température est bien linéaire en fonction du courant d'excitation. La même conclusion peut être avancée en analysant la phase. Une phase quasi-constante est observée pour tout courant d'excitation à une fréquence donnée. La linéarité se vérifie par le faible écart type de la population des mesures pour chaque fréquence; c'est ce qu'est observé surtout pour les fréquences d'excitation 7,19 et 11,78 Hz. Quant à l'écart type à 19,3 Hz, une valeur plus importante, mais toujours relativement faible est remarquée du fait du bruit de mesure plus important à cette fréquence d'excitation.

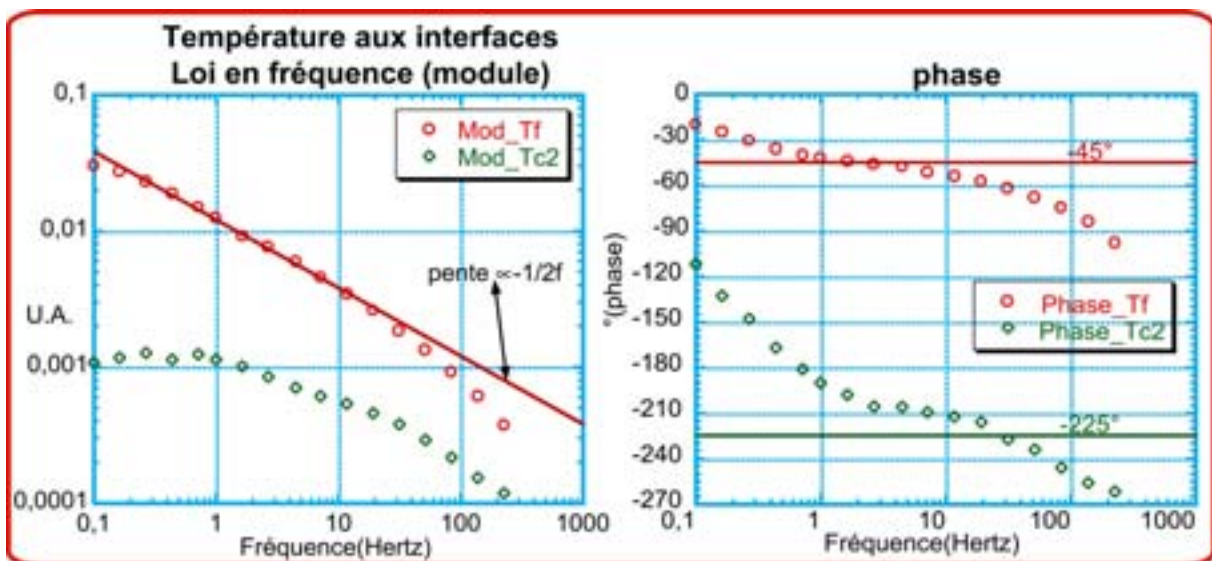


Figure 3.6 Module et phase des températures aux interfaces en fonction de la fréquence

La figure 3.6 montre les modules et phases des températures aux interfaces  $T_f$  et  $T_{c2}$ , en fonction de la fréquence d'excitation. L'amplitude du courant est 500 mA pour toutes les fréquences. Une variation maximale de 15 K(rms) pour une fréquence d'excitation de 100 mHz est observée à l'interface PN, suivie d'une décroissance proportionnelle à  $f^{1/2}$  jusqu'à 30 Hz environ. Il s'ensuit une dérive inattendue, avec une pente plus importante qui pourrait avoir son origine dans l'influence de la bande passante de la pointe du microscope. La phase de  $T_f$  tend vers zéro à basse fréquence, puis elle suit une loi linéaire en fréquence jusqu'à 800 mHz environ, où un bref plateau est atteint à  $-45^\circ$  de déphasage. Puis la phase dérive rapidement à nouveau, peut être en raison du déphasage induit par la sonde SThM.

Concernant la température à la jonction métal-semi-conducteur P  $T_{c2}$ , elle présente le comportement prédit au chapitre 2, à savoir l'influence de la source Peltier centrale  $P_{np}$ , à l'origine de cette décroissance à basse fréquence. Subséquemment, la température évolue avec une pente plus douce que  $f^{1/2}$ , ce qui pourrait être la signature de l'influence de la résistance de contact. La phase de  $T_{c2}$  montre une évolution similaire à celle de  $T_f$ , avec une particularité: elle se rapproche de la phase de  $T_f$  à basse fréquence, indiquant l'influence de la source centrale. Puis le déphasage entre les interfaces augmente jusqu'à atteindre presque  $180^\circ$ .

### 3.3 Calibrage du SThM

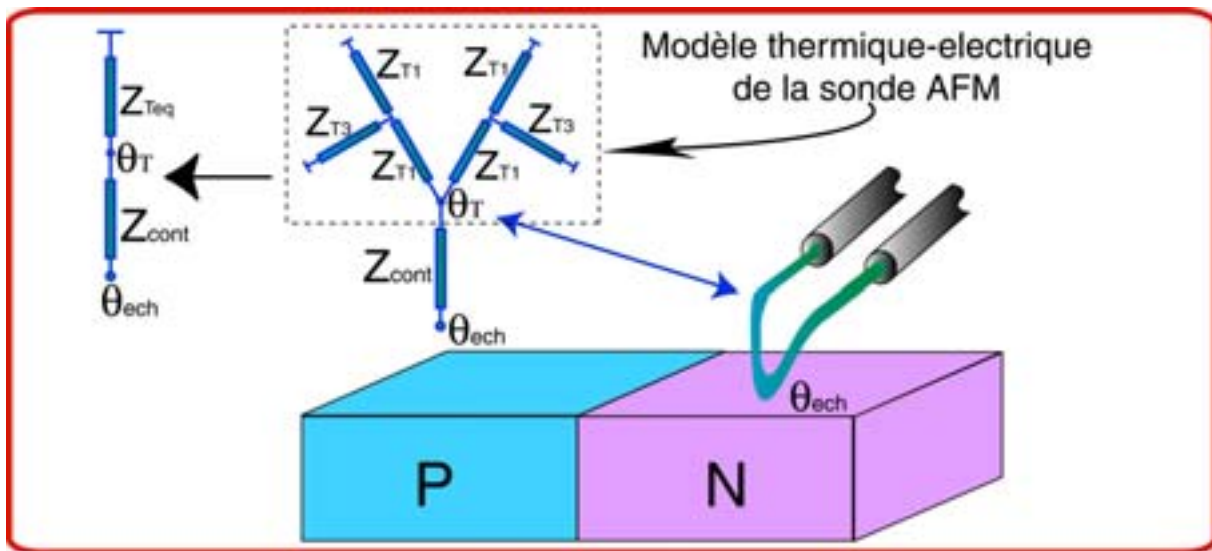


Figure 3.7 Système quadripolaire pour le transfert échantillon-pointe.

Pour pouvoir remonter aux variations de température absolue à partir des mesures du SThM, ce dernier doit faire l'objet d'une procédure de calibrage. Nous pourrions être tentés d'utiliser directement le coefficient de température du fil en platine, pour estimer la température de l'échantillon. La prudence est de mise! Ceci serait possible si la sonde était isotherme; or nous verrons qu'elle est soumise à un gradient de température. De plus, la température du fil au point de contact n'est pas tout à fait celle de l'échantillon à cause de la résistance thermique de contact entre les deux. La modélisation du transfert entre la pointe et l'échantillon s'avère obligatoire.

*Modèle quadripolaire pour le transfert pointe-échantillon.*

L'architecture de la sonde laisse entrevoir un plan de symétrie vertical délimité par le point de contact du fil (voir figure 3.7). Le fil en platine dénudé sera donc considéré comme l'association de deux ailettes identiques avec pertes latérales caractérisées par une matrice de transfert de la forme du système (2.5). La condition aux limites du fil en platine est une

température nulle (température ambiante) à partir de la zone gainée avec l'argent. En effet, cette hypothèse est valable car la gaine est beaucoup plus grosse que le fil de platine et sa conductivité thermique est bien plus élevée. Le fil en platine est alimenté par le pont de Wheatstone, il dissipe donc de la chaleur par effet Joule. Ce terme source sera ignoré puisqu'il est continu. On ne s'intéresse ici qu'aux variations de résistivité électrique du fil à l'harmonique fondamentale du courant d'excitation du couple.

Le contact pointe-échantillon sera considéré comme non-perturbateur de la température de ce dernier, étant donné que la surface de contact est minuscule ( $\approx 50$  nm), la conductivité thermique de l'échantillon est faible ( $\approx 1,7$  W/mK), et le rayon du fil est réduit ( $\approx 2,5$   $\mu$ m). Tous ces facteurs minimisent les fuites thermiques de l'échantillon vers la sonde.

Encore une fois, l'approche des quadripôles vient à notre aide. Chaque moitié du fil est représentée par l'association quadripolaire de deux impédances  $Z_{T1}$  et d'une  $Z_{T3}$ . La température centrale du fil  $\theta_T$  se trouve au point qui relie les deux quadripôles des ailettes. La température de l'échantillon  $\theta_{ech}$  est séparée de celle du fil par une résistance de contact  $Z_{cont}$ .

Les impédances du fil seront réunies en une seule impédance équivalente  $Z_{Teq}$ , (à gauche sur la figure 3.7) afin de faciliter l'analyse ultérieure :

$$Z_{Teq} = \frac{1}{2} [Z_{T1} // Z_{T3} + Z_{T1}] \quad (3.1)$$

On sait que les impédances dépendent des coefficients de la matrice de transfert du fil :

$$Z_{T1} = \frac{A_T - 1}{C_T} \quad Z_{T3} = \frac{1}{C_T} \quad (3.2)$$

avec :

$$A_T = \cosh(\beta_T L_T) \quad C_T = \lambda_T S_T \beta_T \sinh(\beta_T L_T) \quad (3.3)$$

où :

$$\beta_T = \sqrt{\frac{2h_T}{\lambda_T r_T} + \frac{j\omega}{a_T}} \quad (3.4)$$

$h_T$  est le coefficient de convection-radiation de la pointe,  $r_T$  son rayon et  $S_T$  sa section.  $\lambda_T$  et  $a_T$  sont la conductivité thermique et la diffusivité thermique du platine.  $j\omega$  est la variable de Fourier. Finalement, l'impédance équivalente du fil s'écrit :

$$Z_{Teq} = \frac{1}{2\lambda_T S_T \beta_T} \frac{\sinh(\beta_T L_T)}{\cosh(\beta_T L_T)} \quad (3.5)$$

On peut maintenant calculer la température à l'extrémité de la pointe  $\theta_T$  :

$$\theta_T = \frac{\sinh(\beta_T L_T)}{\sinh(\beta_T L_T) + 2Z_{cont} \lambda_T S_T \beta_T \cosh(\beta_T L_T)} \theta_{ech} \quad (3.6)$$

A partir de la température à l'extrémité de la pointe, la température  $\theta_{Tx}$  à tout point  $x$  sur la longueur du fil de platine peut être calculée :

$$\theta_{Tx} = \frac{\sinh(\beta_T x)}{\sinh(\beta_T L_T)} \theta_T \quad (3.7)$$

On s'intéresse à la température moyenne  $\theta_{moyenne}$  du fil en platine :

$$\theta_{moyenne} = \frac{1}{L_T} \int_0^{L_T} \theta_{Tx}(x) dx = \frac{\cosh(\beta_T L_T) - 1}{\beta_T L_T \sinh(\beta_T L_T)} \theta_T \quad (3.8)$$

Des expressions (3.6) et (3.8), on obtient :

$$\theta_{moyenne} = \frac{\cosh(\beta_T L_T) - 1}{\beta_T L_T [\sinh(\beta_T L_T) + 2Z_{cont} \lambda_T S_T \beta_T \cosh(\beta_T L_T)]} \theta_{ech} \quad (3.9)$$

*Tension de sortie du pont de Wheatstone.*

La tension de sortie du pont de Wheatstone de la figure 3.2 s'écrit :

$$V_{out} = V_{cc1} K_a \left[ \frac{R_{pointe}}{R_1 + R_{pointe}} - \frac{R_{adj}}{R_2 + R_{adj}} \right] \quad (3.10)$$

Où  $V_{cc1}$  est la tension d'alimentation du pont et  $K_a$  le gain de l'amplificateur isolateur. On considère que la résistance mesurée correspond uniquement au fil dénudé, sachant que la gaine en argent est un conducteur électrique bien meilleur que le cœur en platine. La résistance de la gaine est donc négligée. La résistance de la pointe est de la forme :

$$R_{pointe} = R_0 [1 + \kappa \theta_{moyenne}] \quad (3.11)$$

Où  $R_0$  est la résistance au repos de la pointe et  $\kappa$  son coefficient de température. Puisqu'on est sensible qu'aux variations à la première harmonique, le deuxième terme dans la tension de sortie du pont disparaît :

$$V_{out} = \frac{V_{cc1} K_a R_0 [1 + \kappa \theta_{moyenne}]}{R_1 + R_0 [1 + \kappa \theta_{moyenne}]} \quad (3.12)$$

L'expression (3.12) peut s'écrire aussi :

$$V_{out} = \frac{V_{cc1} K_a R_0 [1 + \kappa \theta_{moyenne}]}{(R_1 + R_0)} \frac{1}{\left[ 1 + \kappa \theta_{moyenne} \frac{R_0}{R_1 + R_0} \right]} \quad (3.13)$$

Un développement en série limité au premier ordre du quotient à droite dans (3.13) permet de réécrire l'expression :

$$V_{out} = \frac{V_{cc1} K_a R_0 [1 + \kappa \theta_{moyenne}]}{(R_1 + R_0)} \left[ 1 - \kappa \theta_{moyenne} \frac{R_0}{R_1 + R_0} \right] \quad (3.14)$$



En réunissant les termes contenant  $\kappa\theta_{moyenne}$ , on trouve :

$$V_{out} = \frac{V_{cc1}K_aR_0}{(R_1 + R_0)} \left[ \kappa\theta_{moyenne} \left( 1 - \frac{R_0}{R_1 + R_0} \right) + 1 - (\kappa\theta_{moyenne})^2 \frac{R_0}{R_1 + R_0} \right] \quad (3.15)$$

Puisqu'on s'intéresse qu'aux variations à la première harmonique, les deux derniers termes dans l'expression entre crochets dans (3.15) disparaissent :

$$V_{out} = \frac{V_{cc1}K_aR_0}{(R_1 + R_0)} \kappa\theta_{moyenne} \left( 1 - \frac{R_0}{R_1 + R_0} \right) \quad (3.16)$$

Qui peut s'écrire aussi :

$$V_{out}(1\omega) = V_{cc1}K_a\kappa \frac{R_0}{(R_1 + R_0)} \frac{R_1}{(R_1 + R_0)} \theta_{moyenne} \quad (3.17)$$

Des expressions (3.9) et (3.17) on obtient la fonction de transfert du système :

$$\frac{V_{out}}{\theta_{ech}} = V_{cc1}K_a\kappa \frac{R_0R_1}{(R_1 + R_0)^2} \frac{\cosh(\beta_T L_T) - 1}{\beta_T L_T [\sinh(\beta_T L_T) + 2Z_{cont}\lambda_T S_T \beta_T \cosh(\beta_T L_T)]} \quad (3.18)$$

Les valeurs des propriétés de la pointe sont résumées dans le tableau 3.1. Elles sont issues de la documentation du fabricant du microscope (Topometrix ®) et de l'étalonnage fait par S. Lefèvre [4].

Propriété	Valeur
Conductivité thermique du platine ( $\lambda_T$ ) W/mK	38
Diffusivité thermique du platine ( $a_T$ ) m <sup>2</sup> /s	1,27×10 <sup>-5</sup>
Coefficient de convection-radiation du fil ( $h_T$ ) W/m <sup>2</sup> K	1000
Demi-longueur du fil dénudé ( $L_T$ ) m	100×10 <sup>-6</sup>
Rayon du fil en platine ( $r_T$ ) m	2,5×10 <sup>-6</sup>
Section du fil ( $S_T$ ) m <sup>2</sup>	1,96×10 <sup>-11</sup>
Résistance du fil au repos ( $R_0$ ) Ω	2,1
Coefficient de température du fil ( $\kappa$ ) K <sup>-1</sup>	1,65×10 <sup>-3</sup>
Résistance thermique de contact ( $Z_{cont}$ ) K/W	10×10 <sup>5</sup> – 0,5×10 <sup>5</sup>
Gain de l'amplificateur isolateur ( $K_a$ )	178
Résistance du pont ( $R_I$ ) Ω	470
Tension d'alimentation du pont ( $V_{cc1}$ ) Volts	5,5

**Tableau 3.1** Propriétés de la pointe et caractéristiques du circuit d'acquisition

### La résistance de contact échantillon-pointe

L'estimation de la résistance thermique de contact entre l'échantillon et la pointe est cruciale pour la détermination des variations absolues de température. De nombreuses études ont été menées afin de la mesurer [4-7]. On distinguera deux contributions principales à la résistance de contact  $Z_{cont}$  : la résistance due au contact entre les solides  $Z_{ss}$ , et la résistance due à la couche aqueuse  $Z_{H_2O}$ , qui se forme autour du contact [5] :

$$\frac{1}{Z_{cont}} = \frac{1}{Z_{ss}} + \frac{1}{Z_{H_2O}} \quad (3.19)$$

Le terme prédominant dans l'expression (3.19) dépend de la conductivité thermique de l'échantillon [5,6]. En effet, pour des échantillons ayant une conductivité thermique élevée,  $Z_{ss}$  est prédominante; dans le cas contraire, c'est  $Z_{H_2O}$  qui domine. Evidemment, notre couple thermoélectrique ( $\lambda \approx 1,7$  W/mK) correspond au deuxième cas.  $Z_{H_2O}$  a été estimée à  $\approx 10^5$  K/W par Majumdar [8,9] et Gu [10], Gomes et coauteurs trouvent  $2,2 \times 10^5$  K/W pour un échantillon en mica à faible conductivité thermique ( $\approx 5$  W/mK).

En ce qui concerne notre couple thermoélectrique, nous avons trouvé une valeur de  $0,66 \times 10^5$  K/W, donnant le meilleur compromis entre la théorie et l'expérience. Cette valeur peut s'expliquer par le fait que l'échantillon chauffe et refroidit périodiquement, provoquant de la condensation sur la surface. Nous avons observé visuellement cet effet dans des conditions plus extrêmes sur le couple thermoélectrique.

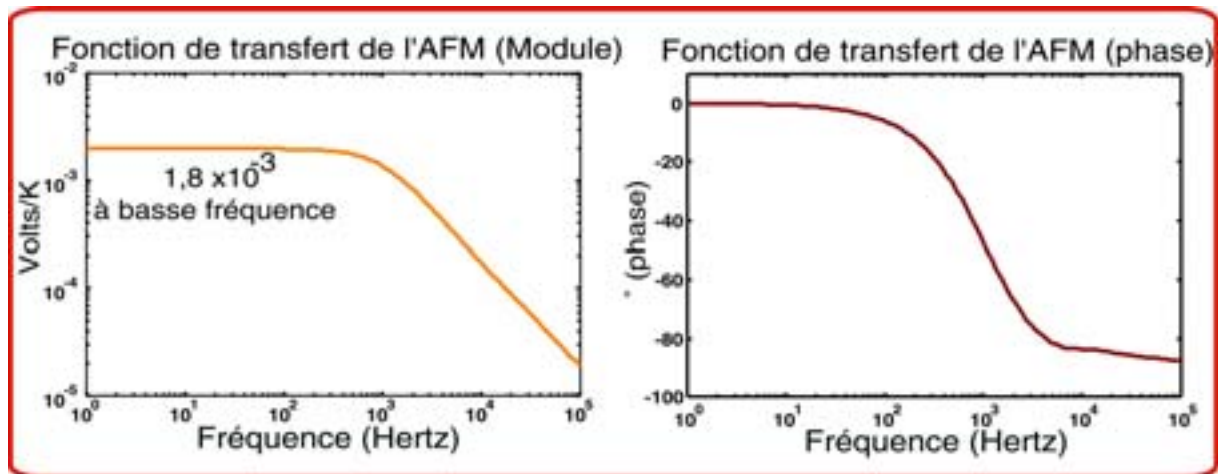


Figure 3.8 Fonction de transfert du microscope à force atomique

La figure 3.6 montre la fonction de transfert du SThM, calculée à partir de l'expression (3.18) et des valeurs résumées dans le tableau 3.1. Le SThM présente un comportement de filtre passe-bas avec une fréquence de coupure autour de 2 kHz. Ceci est en accord avec le décrochage autour de 1 kHz observé à la figure 3.6 pour le module de la tension. La tension de sortie est en phase avec la température de l'échantillon à basse fréquence, et ensuite le déphasage augmente pour atteindre asymptotiquement 90°. L'ensemble des mesures de module sur la figure 3.4, effectuées à basse fréquence, sera donc modifiée d'un facteur de  $(1,8 \times 10^{-3})^{-1}$ . Le profil de phase n'est pas modifié.

La figure 3.7 montre donc le champ de variation de température sur l'échantillon, en valeurs absolues en K. Une variation maximale d'environ 2,5 K(rms) est observée sur la jonction

centrale de l'échantillon. Les variations de température aux interfaces semi-conducteur-métal sont moindres d'environ un ordre de grandeur par rapport à l'interface centrale.

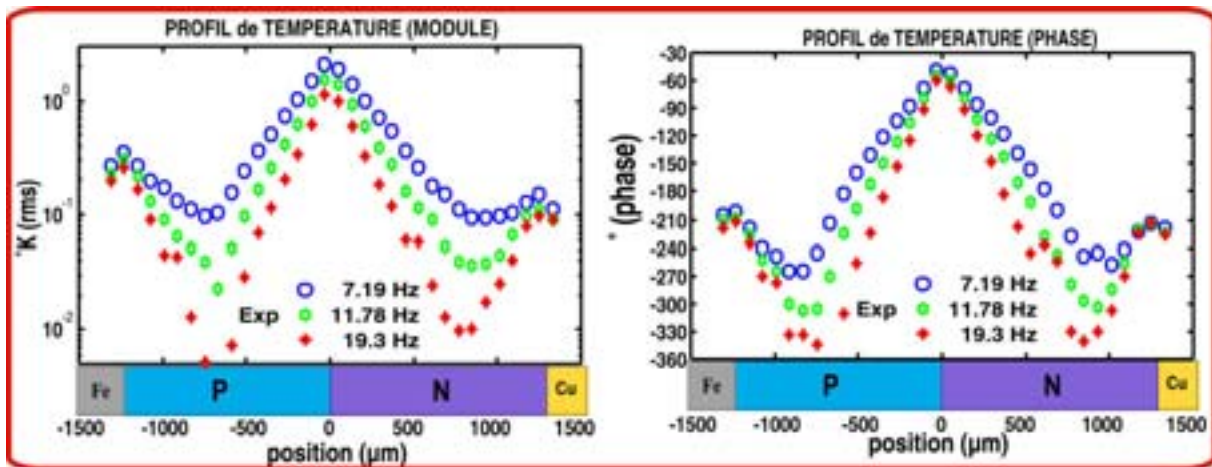


Figure 3.9 Profil de température corrigé

L'interface Fer-semi-conducteur P montre une variation plus importante que celle de l'interface Cuivre-semi-conducteur N, du fait que la conductivité thermique du Fer est moindre par rapport à celle du cuivre.

### 3.4 Méthode d'identification des propriétés de transport

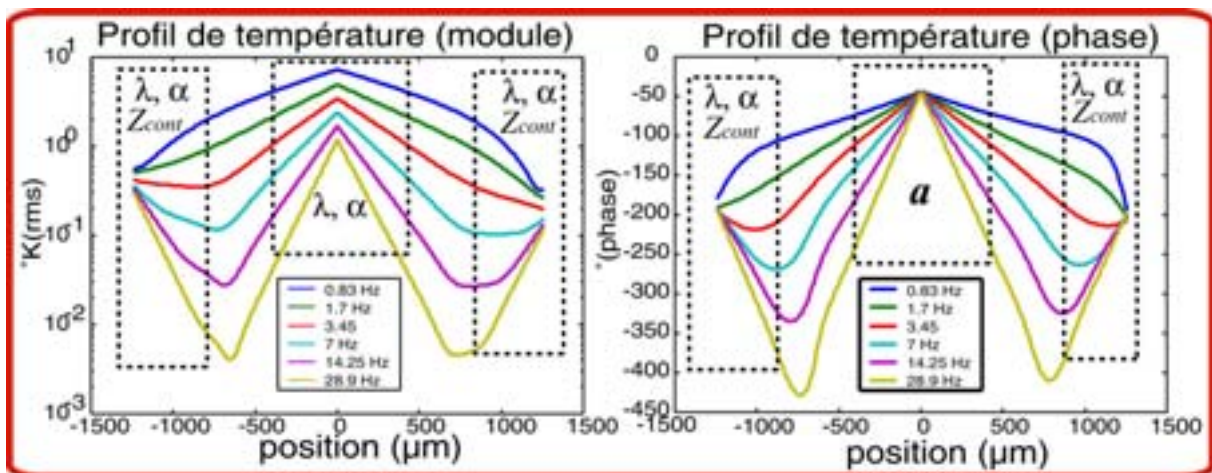


Figure 3.10 Zones de sensibilité du profil de température

Au cours du chapitre précédent, la sensibilité de notre modèle a été étudiée. En ce qui concerne le champ de température, la sensibilité du module et de la phase aux variations des différents paramètres a été calculée. La dépendance de la phase aux variations de la diffusivité thermique a été mise en évidence, surtout dans la zone près de la jonction PN.

D'autre part, la corrélation entre la conductivité thermique et le coefficient Seebeck des semi-conducteurs a été démontrée. Egalement, l'influence de la résistance de contact n'a été observée que dans la zone environnant les interfaces métal-semi-conducteur. La figure 3.10 récapitule les zones de sensibilité du champ de température en indiquant les paramètres directeurs. Nous avons choisi de réaliser la procédure d'identification sur le profil de température, étant donné qu'il donne un aperçu global de l'échantillon, températures aux interfaces comprises. Nous avons commencé par les diffusivités du fait de leur énorme sensibilité sur la phase en particulier.

Les fréquences du profil (entre 7 et 19 Hz), correspondent à des variations de température  $\approx 2$  K, ce qui assure le régime aux petits signaux et minimise l'erreur due aux non-linéarités. De plus, le temps d'acquisition est assez intéressant, environ 1 seconde par point de profil. Il s'agit donc du meilleur compromis rapport signal à bruit/ temps d'acquisition. En effet, on pourrait être tenté de travailler à plus basses fréquences, pour profiter des pics de sensibilité pour le coefficient Seebeck et la conductivité thermique. Il faut signaler néanmoins que la plage de fréquence choisie permet aussi de négliger l'effet des pertes latérales.

#### *Les diffusivités thermiques.*

Un vecteur de paramètres de départ a été défini en prenant les valeurs moyennes des propriétés de transport listées dans le tableau 2.1. Puis, nous avons commencé par identifier les diffusivités thermiques. L'identification des diffusivités thermiques est une tâche très facile. Dans le chapitre précédent, une zone particulièrement sensible aux variations de la diffusivité thermique a été mise en évidence.

En effet, les points du profil de phase de la figure 3.10 environnant la jonction PN ont été sélectionnés, et une confrontation avec l'expérience a permis d'identifier les diffusivités simplement en les ajustant pour la meilleure concordance entre la théorie et l'expérience, pour l'ensemble des fréquences d'excitation. Nous avons trouvé pour les diffusivités des semi-conducteurs N et P les valeurs suivantes:  $a_n=1,37 \pm 0,02 \times 10^{-6}$  et  $a_p=1,16 \pm 0,02 \times 10^{-6}$  m/s<sup>2</sup>. Ces valeurs se vérifient même en prenant des vecteurs de paramètres de départ différents ce qui montre la robustesse de la méthode d'évaluation.

#### *Les conductivités thermiques*

Une fois les diffusivités identifiées, il est possible de déterminer les conductivités thermiques, à condition de connaître la chaleur volumique des semi-conducteurs. A partir des diffusivités identifiées et des valeurs de densité et chaleur spécifique du tableau 2.1, les conductivités thermiques ont été calculées:  $\lambda_n=1,66 \pm 0,03$  et  $\lambda_p=1,41 \pm 0,02$  W/mK; des valeurs en très bon accord avec ceux de la littérature pour le Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (voir tableau 2.1).

#### *Les coefficients Seebeck et les résistances de contact*

Les coefficients Seebeck des deux matériaux sont corrélés. On ne peut déterminer par identification que la différence entre les deux coefficients, à partir de la zone du champ de température environnant la jonction PN. Un algorithme typique de minimisation aux sens des moindres carrés, décrit dans l'annexe B, a permis d'identifier cette différence et aussi les résistances de contact :  $\alpha_{pn}=355 \pm 7$   $\mu$ V/K. et  $Z_{cont,n}=1,5 \pm 0,5$  K/W et  $Z_{cont,p}=28 \pm 0,5$  K/W. Le coefficient Seebeck a été contraint en valeurs afin d'obtenir un accord avec les réponses expérimentales thermique et électrique. Ceci nous a permis d'estimer la résistance de contact entre l'échantillon et la pointe.

D'autres types d'algorithmes de minimisation avec paramètres contraints ont été utilisés, notamment ceux proposés par MATLAB ® dans le "toolbox" d'optimisation. Des résultats concordants ont été trouvés à chaque fois.

#### *Résultats de l'identification*

La figure 3.11 montre le champ de température mesuré et calculé, après l'identification des propriétés du dispositif thermoélectrique. Un accord excellent entre la théorie et l'expérience est observé.

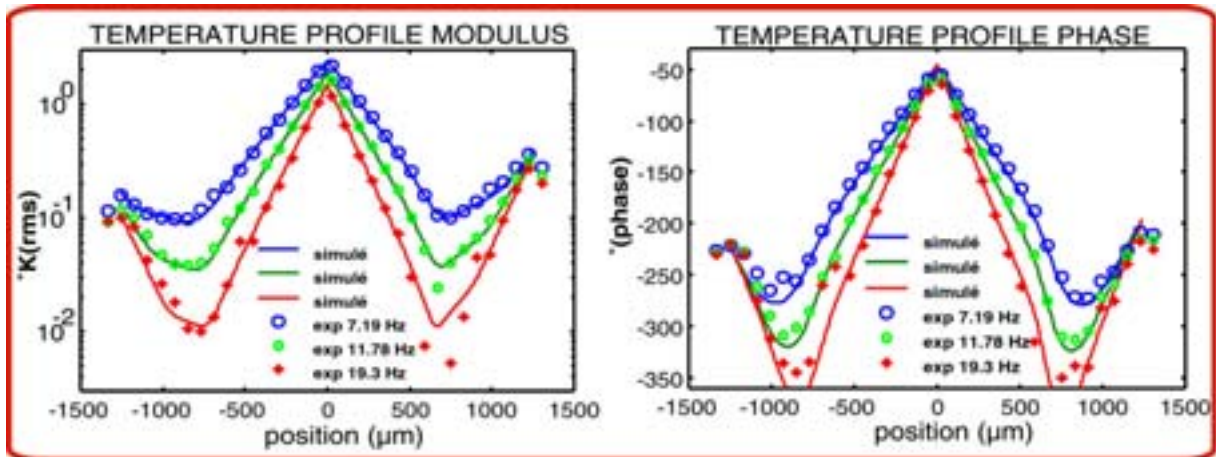


Figure 3.11 Résultats de la procédure d'identification

L'accord est aussi satisfaisant pour les températures aux interfaces (voir figure 3.12), à l'exception d'une légère dérive à haute fréquence. Ce phénomène pourrait avoir plusieurs explications :

1. La limite de l'hypothèse du "plan chauffant" : en effet dans un conducteur traversé par un courant à haute fréquence, la densité de courant est inférieure près du centre, le courant se confine à la surface (effet de peau), ce qui concentre l'absorption ou dégagement de chaleur Peltier à la surface du conducteur. Quand la longueur de diffusion devient inférieure aux dimensions de la section, le gradient radial ne serait plus négligeable, et le problème thermique se poserait à deux dimensions. En conséquence, par précaution, l'ensemble de paramètres –exceptant la résistivité électrique- a été identifié à partir des mesures à des fréquences d'excitation dans la plage où le modèle 1D est valable ( $f < 50$  Hz environ).
2. La bande passante de l'asservissement de force de contact : le S<sub>Th</sub>M travaille à force de contact constante, et il doit constamment travailler contre le déplacement de la surface de notre échantillon, étant donné qu'il est en fonctionnement. Il se pourrait qu'il soit moins efficace à hautes fréquences, ce qui entraînerait une résistance de contact échantillon-pointe dépendante de la fréquence.

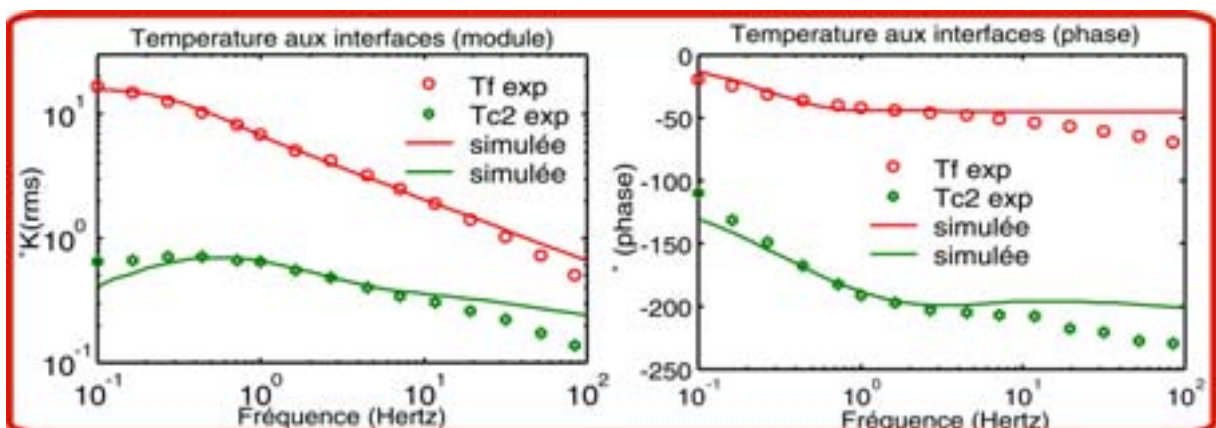


Figure 3.12 Températures aux interfaces: simulation vs. expérience

La loi en courant de la température mesurée à l'interface PN est aussi en très bon accord avec la théorie (voir figure 3.13) sauf pour la courbe à 19.3 Hz, fréquence qui présentait un bruit de mesure important, comme on l'avait déjà remarqué dans la figure 3.5 montrant la phase. La linéarité de la température vis à vis du courant est néanmoins confirmé.

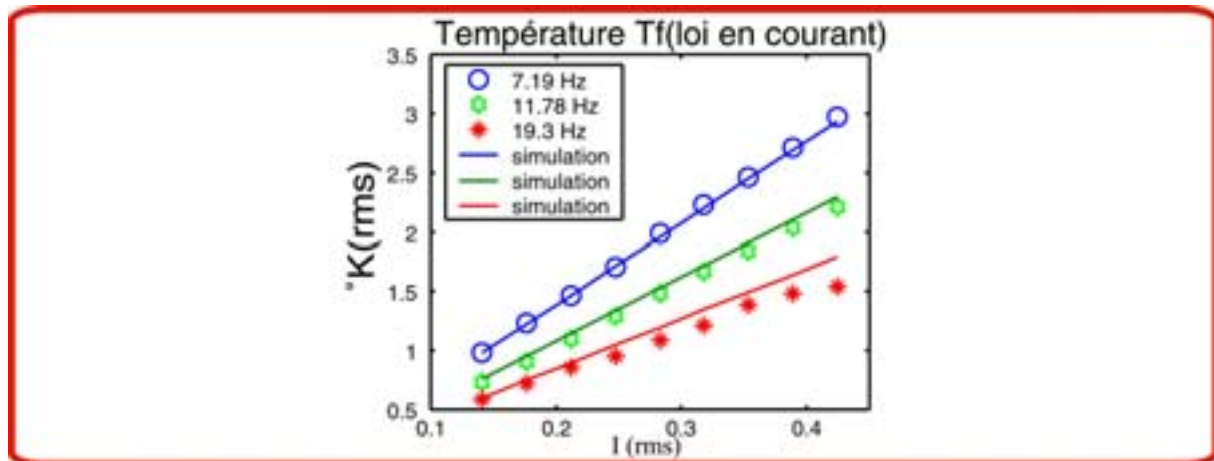


Figure 3.13 Loi en courant de  $T_f$ : simulation vs. expérience

### Conclusions

Au cours de ce chapitre des mesures de profil de température faites à l'aide d'un banc SThM ont été montrées. Des phénomènes tels que "l'interférence" entre flux thermiques d'origine Peltier ont été mis en évidence. La connaissance de la variation de température absolue a nécessité le calibrage du banc SThM. Dans ce contexte, un modèle simple pour l'interaction échantillon-pointe SThM a été proposé. L'importance de la résistance de contact entre l'échantillon et la sonde a été démontrée et prise en compte. Un protocole pour l'identification des différentes propriétés du système a été développé, grâce à l'identification prenant en compte les zones de sensibilité localisées au chapitre 2. Après identification, un excellent accord entre l'expérience et le modèle à quadripôles thermiques a été vérifié.

Les mesures des températures aux interfaces en fonction de la fréquence ont dévoilé une nouvelle limite à la validité de notre modèle, à savoir un possible transfert à deux dimensions aux jonctions à partir des fréquences supérieures à une centaine de Hertz. Cet effet ne nuit pas à la validité des valeurs des propriétés identifiées car la procédure d'identification s'est faite dans la plage de fréquences où le modèle de transfert 1D reste valable.

### Bibliographie

- [1] C.P. Wong and R.S. Bollampally, *Thermal conductivity, Elastic modulus, and Coefficient of Thermal Expansion of Polymer Composites Filled with Ceramic Particles for Electronic Packaging*, Journal of Applied Polymer Science **74**, 3396-3403 (1999).
- [2] B. Sundqvist, O. Sandberg, and G. Bäckström, *The thermal properties of an epoxy resin at high pressure and temperature*, Journal of Physics D: Applied Physics **10**, 1397-1403 (1977).
- [3] F.F.T de Araujo and H.M. Rosenberg, *The thermal conductivity of epoxy-resin/metal-powder composite materials from 1.7 to 300 K*, Journal of Physics D: Applied Physics **9**, 665-675 (1976).
- [4] S. Lefèvre, S. Volz, J.B. Saulnier, C. Fuentes, and N. Trannoy, *Thermal conductivity calibration for hot wire based dc scanning thermal microscopy*, Review of Scientific Instruments **74**, 2418-2423 (2003).

- [5] S. Gomes, N. Trannoy, P. Grossel, F. Depasse, C. Bainier, and D. Charraut, *D.C. scanning thermal microscopy: Characterisation and interpretation of the measurement*, International Journal of Thermal Science **40**, 949-958 (2001).
- [6] S. Gomès, N. Trannoy, and P. Grossel, *DC thermal microscopy: study of the thermal exchange between a probe and a sample*, Measurement Science and Technology **10**, 805-811 (1999).
- [7] S. Lefèvre, S. Volz, and J.B. Saulnier, in *Calibration of scanning thermal microscopes for conductivity measurements*, IHTC12-International Heat Transfer Conference proceedings, Grenoble, France, 2002.
- [8] A. Majumdar, *Scanning Thermal Microscopy*, Annual Review of Materials Science **29**, 505 (1999).
- [9] L. Shi, S. Plyasunov, A. Bachtold, P. L. McEuen, and A. Majumdar, *Scanning thermal microscopy of carbon nanotubes using batch-fabricated probes*, Applied Physics Letters **77**, 4295-4297 (2000).
- [10] Y. Gu, D. Zhu, L. Han, X. Ruan, and X. Sun, in *Imaging of thermal conductivity with lateral resolution of submicrometer using scanning thermal microscopy*, 14th Symposium on Thermophysical Properties proceedings, Boulder, Colorado, USA, Juin 2000.





## CHAPITRE IV

### LA REPONSE ELECTRIQUE

Ce chapitre est entièrement consacré à la validation de la partie électrique du modèle à quadripôles thermiques présenté dans le chapitre 2. La réponse harmonique électrique du couple étudié dans le chapitre précédent sera analysée. Le degré de linéarité de la réponse sera étudié en fonction de la fréquence et de l'intensité, mettant en évidence des plages où l'erreur inhérente à la non-linéarité est négligeable.

Ensuite, nous nous intéresserons plus particulièrement à la réponse à la première harmonique. Deux régimes caractéristiques seront mis en évidence. A basses fréquences, la tension Seebeck est maximale, puis elle s'éteint aux fréquences plus élevées. Le régime haute fréquence est caractéristique de la tension ohmique. Dans tous les cas, l'accord entre le modèle et l'expérience sera vérifié.

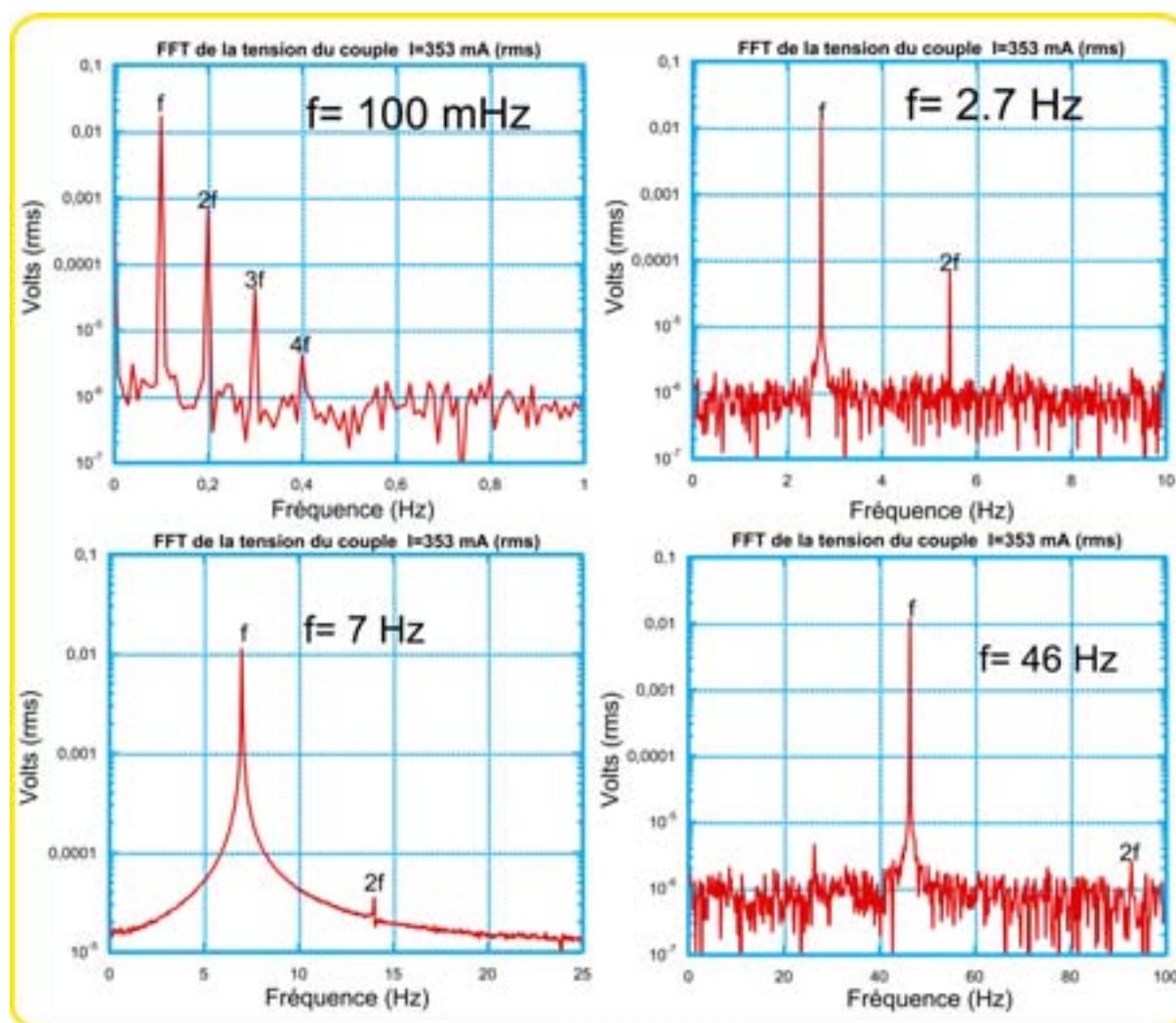
#### ***4.1 La réponse harmonique***

La tension du couple est composée de deux termes, tel que l'on le décrit au chapitre 2 : un terme Seebeck et un autre ohmique. Pour un courant sinusoïdal traversant le composant, la tension Seebeck, proportionnelle au gradient de température sur le composant, présente une réponse non-linéaire, avec des termes à l'harmonique fondamentale et d'autres à des harmoniques d'ordre supérieur. La tension ohmique, quant à elle, présente uniquement un terme à la fréquence d'excitation, sauf si la variation de la résistivité électrique en fonction de la température n'est pas négligeable.

Au chapitre 1, nous avons décrit la nature non linéaire des phénomènes thermoélectriques. Cette analyse a été approfondie dans le chapitre 2. Plusieurs hypothèses simplificatrices ont été avancées visant à décrire le problème en régime alternatif établi. L'une de ces hypothèses préconise que la variation de température à la deuxième harmonique soit négligeable devant la valeur absolue de la température moyenne de la jonction analysée. Rappelons un aspect du paragraphe 2.4, la condition permettant de négliger la contribution de la deuxième harmonique dans le flux Peltier à la jonction PN :  $\overline{T_f} \gg \frac{1}{2} T_{f2\omega}$ .

Un bon indicateur permettant d'évaluer cette condition est la tension du composant lui-même. En effet, il suffit d'estimer la distorsion harmonique du signal pour savoir si les harmoniques d'ordre supérieur dans le flux Peltier sont négligeables. Pour illustrer ce phénomène, le spectre de la tension du composant à été mesuré à différentes fréquences d'excitation. Un algorithme typique de FFT effectuée à l'aide du logiciel LABVIEW ® a été utilisé. La figure 4.1 montre

les résultats de la mesure pour quatre fréquences différentes : 100 mHz, 2,7 Hz, 7 Hz et 46 Hz. Le courant traversant le couple est de 353 mA (rms), tout comme dans les mesures avec le SThM. Ceci afin de se situer près des limites de validité du modèle fixée par la déviation des températures moyennes des interfaces par rapport température ambiante (voir la figure 2.14).

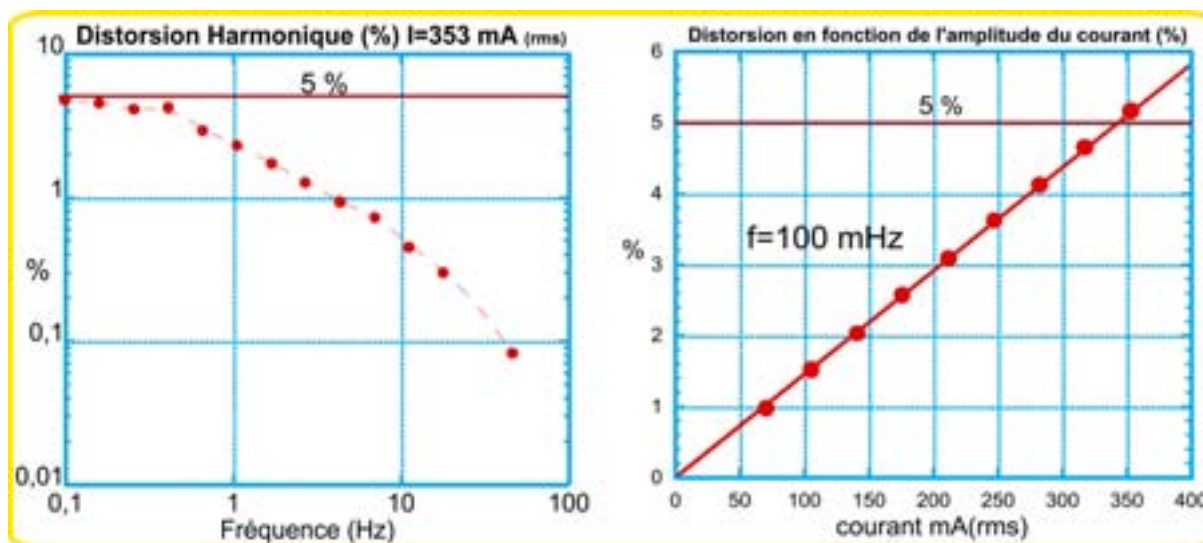


**Figure 4.1** Spectre de la tension du couple thermoélectrique à plusieurs fréquences d'excitation

Evidemment, le régime aux basses fréquences présente un comportement non-linéaire plus important. Ceci s'explique par le comportement de filtre passe-bas du composant thermoélectrique. En effet, le premier graphique, pour une excitation de 100 mHz présente une richesse spectrale bien plus importante : quatre harmoniques sont évidentes. En revanche, pour des fréquences plus élevées, seules la première harmonique et éventuellement une deuxième harmonique décroissante sont mesurables. C'est cette dernière qui nous intéressera plus particulièrement.

Les graphiques de la figure 4.1 ne sont pas parlants en soi d'un point de vue thermique. En effet, sachant que la première harmonique mesurée contient une contribution Seebeck et une autre ohmique, nous avons extrait le premier terme d'abord, pour ensuite le comparer en amplitude à la deuxième harmonique, cette dernière étant d'origine thermique uniquement. Cette étude permettra d'évaluer la distorsion harmonique du signal d'origine thermique ainsi que la validité de l'inégalité décrite au chapitre précédente :  $\overline{T_f} \gg \frac{1}{2} T_{f2\omega}$ . La figure 4.2a

montre donc la distorsion harmonique de la tension d'origine thermique, qui présente un comportement décroissant en fonction de la fréquence. Une distorsion de 5 % est observée pour 100 mHz. La distorsion est inférieure à 1% à partir de 4 Hz, ce qui valide les valeurs des propriétés identifiées au chapitre précédent, soit une plage de fréquences entre 7 et 19 Hz.



a) En fonction de la fréquence

b) En fonction de l'amplitude du courant

**Figure 4.2** Distorsion harmonique de la tension d'origine thermique

Il est toutefois conseillé de réaliser les mesures avec le courant le plus faible possible, afin de minimiser l'effet des non-linéarités et de l'écart des températures moyennes par rapport à la température ambiante. C'est bien ce que l'on observe sur la figure 4.2b. La distorsion mesurée y est montrée en fonction de l'amplitude du courant d'excitation, pour une fréquence de 100 mHz, ceci de manière à analyser la fréquence provoquant la distorsion la plus élevée. Une loi parfaitement linéaire est observée. Un courant d'excitation inférieur à 70 mA(rms) assurerait une distorsion inférieure à 1% pour toute fréquence d'excitation.

Dans ce travail, nous avons malheureusement dû nous placer près des limites supérieures de validité du modèle de manière à maximiser le signal, notamment celui du banc SThM. A l'avenir il serait utile de veiller à améliorer le rapport signal sur bruit, à savoir l'amélioration de l'électronique d'acquisition, en particulier la réduction de la bande passante des amplificateurs, ceci devrait permettre de réduire davantage le courant de fonctionnement sur le composant, tout en gardant un bon rapport signal à bruit. Notre temps sur le dispositif SThM ayant été limité, nous n'avons pu mettre ces recommandations en œuvre.

## 4.2 L'Harmonique fondamentale

La figure 4.3 montre l'amplitude et la phase de la tension du composant, pour un jeu de fréquences allant de 100 mHz jusqu'à 1 kHz. L'amplitude du courant est 353 mA(rms). Deux régimes caractéristiques apparaissent : premièrement, à basses fréquences, la tension du composant contient deux contributions d'amplitudes comparables, l'une ohmique et l'autre Seebeck. Cette dernière diminue en amplitude avec l'augmentation de la fréquence, à l'image des gradients de température sur les semi-conducteurs. En effet, la tension Seebeck disparaît pratiquement autour de 1 kHz et seule la tension ohmique reste.

La phase suit la loi prédite au chapitre 2 (voir figure 2.10), à savoir une allure caractéristique fixée par la phase de la tension Seebeck, rappelons que la tension ohmique est en phase avec le courant d'excitation.

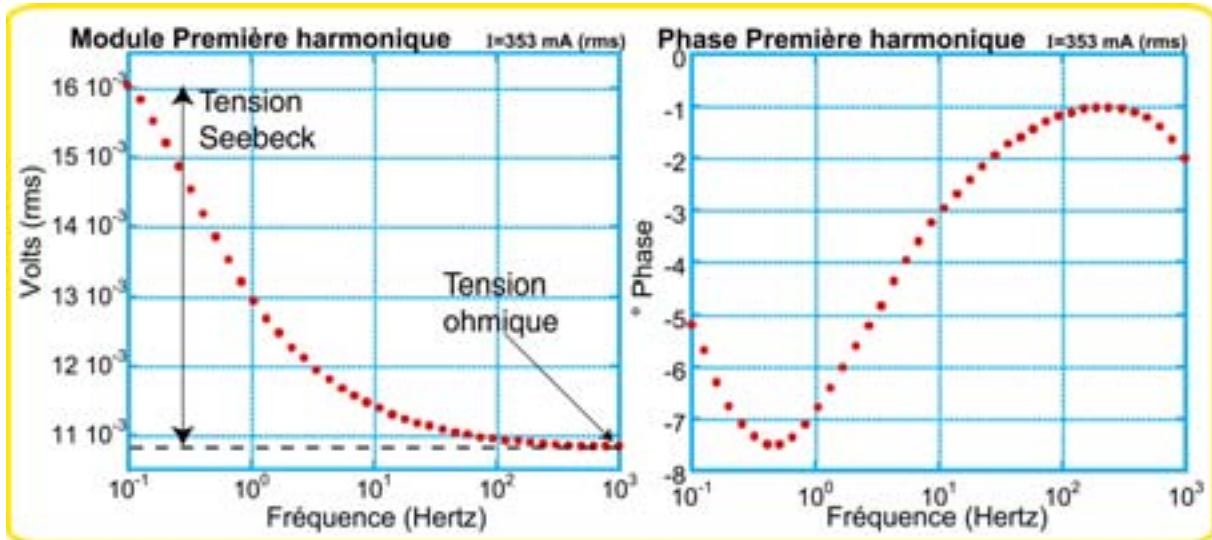


Figure 4.3 Première harmonique de la tension du couple thermoélectrique

Le déphasage décroît d'abord à basses fréquences, tout comme la phase des températures aux interfaces du composant, notamment la phase de  $T_f$ , le terme dominant dans la tension Seebeck. Puis, le déphasage de la tension Seebeck augmente avec la fréquence, entraînant une valeur minimale autour de 500 mHz. A partir de cette fréquence le déphasage diminue à nouveau malgré le fait que le déphasage de la tension Seebeck augmente toujours. En effet, la tension Seebeck diminue en amplitude, son influence sur la tension du composant est de plus en plus faible, et le déphasage de la tension du composant rejoint doucement la valeur du déphasage du terme ohmique.

Ce constat permet la dissociation des deux contributions à la tension du composant, de façon analogue à celle de la méthode Harman (voir section 1.4.4, chapitre 1). L'avantage de réaliser une étude en fréquence plutôt que d'alimenter le composant avec un créneau comme cela est fait traditionnellement dans cette méthode réside dans la résolution supérieure obtenue à l'aide d'un instrument comme la détection synchrone. Buist [1] met en garde contre les dangers d'utiliser une alimentation en courant alternative pour la caractérisation de composants thermoélectriques, en argumentant la présence de tensions thermoélectriques non-négligeables même à hautes fréquences. Il n'apporte aucun soutien théorique à ses affirmations, et comme on le verra ici, les deux approches donnent des résultats concordants, tout en sachant que celui obtenu en utilisant la détection synchrone a une précision bien meilleure.

### 4.3 Mesure de la résistivité électrique

L'étude de sensibilité de la tension du composant a montré que la résistivité électrique était facilement identifiable à haute fréquence, quand la tension Seebeck est presque éteinte. La figure 4.3 montre un plateau sur la tension autour de 1 kHz. Une analyse rapide indiquerait que la mesure de résistivité électrique serait envisageable à cette fréquence. Une pratique judicieuse pour la mesure de la résistivité électrique consiste à faire varier l'amplitude du courant et définir la résistance électrique comme la pente de la tension mesurée. Ceci a été fait, pour plusieurs fréquences entre 1 kHz et 3 kHz. Le Tableau 4.1 résume les pentes mesurées pour chaque fréquence, à partir des droites obtenues en faisant varier l'amplitude du courant entre 70 et 388 mA (rms). Une excellente reproductibilité est observée pour toutes les fréquences.

Les coefficients de corrélation (R) correspondent à ceux des droites passant par zéro ayant le meilleur accord avec l'expérience; ils témoignent de l'excellente linéarité du signal, validant

aussi la valeur identifiée. L'écart type des valeurs de résistance identifiées permet de définir la résistance du composant thermoélectrique avec une précision remarquable:  $R_{ech} = 31,73 \pm 0,03 \text{ m}\Omega$ .

Cette valeur de résistance correspond à une résistivité électrique de  $\rho_n = \rho_p = 1,015 \pm 0,009 \times 10^{-5} \text{ }\Omega\text{-m}$ , en supposant les résistivités électriques des deux semi-conducteurs identiques, ce qui est vrai dans la plupart des cas; en effet les résistivités électriques des semi-conducteurs N et P sont toujours très proches. Ces valeurs sont en excellent accord avec celles de la littérature pour le Tellure de Bismuth (voir le tableau 2.1).

Fréquence (Hz)	Résistance identifiée (mΩ)	Coeff. de corrélation (R)
1000	31,734	0,99999
1128	31,733	0,99999
1274	31,740	0,99999
1438	31,767	0,99999
1623	31,757	0,99999
1833	31,743	0,99999
2069	31,752	0,99999
2335	31,665	0,99988
2636	31,728	0,99999
2976	31,702	0,99999
3359	31,688	0,99999

Tableau 4.1 Résistance mesurée à plusieurs fréquences d'excitation

Confrontation avec la méthode Harman traditionnelle

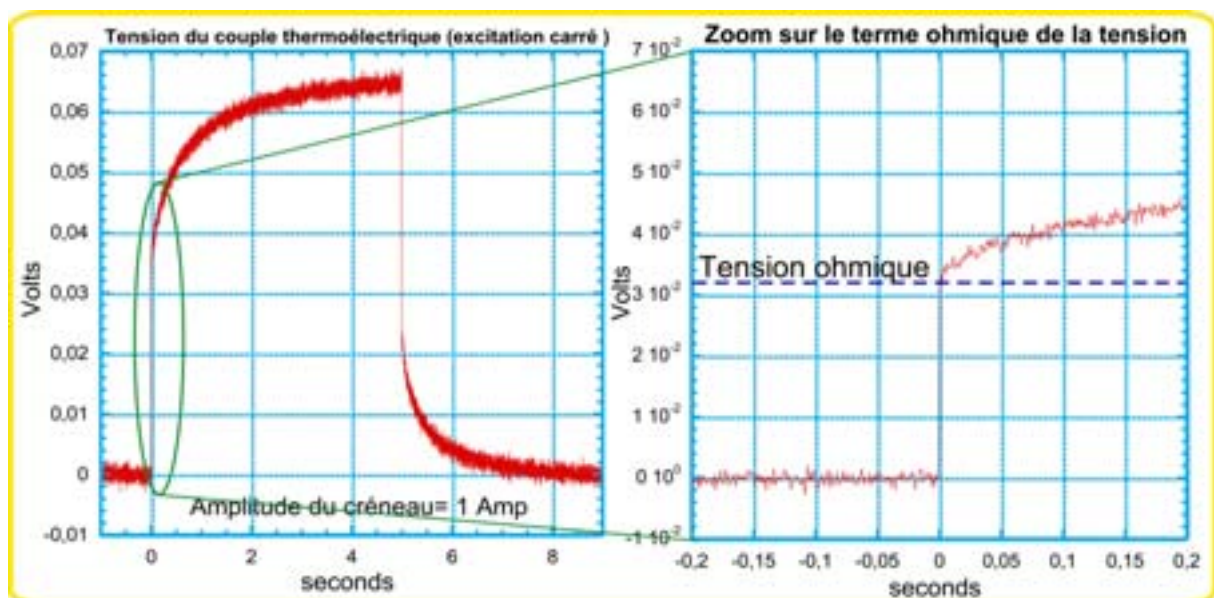


Figure 4.4 Mesure de résistivité électrique selon la méthode Harman

La méthode Harman [2,3] profite de la différence de constantes de temps des contributions Seebeck et ohmique pour les dissocier. En effet, la tension ohmique se développe aussitôt que

le courant est appliqué. En revanche, la tension Seebeck nécessite un certain temps pour s'établir, en accord avec les constantes de temps thermiques du composant.

Le couple a été alimenté avec un courant carré ayant une période de 10 secondes et une amplitude de 1 A, une valeur assez élevée afin d'avoir une bonne résolution sur la résistance à identifier. A l'aide d'un oscilloscope à haute résolution verticale (10 bits), la tension du couple a été mesurée. La figure 4.4 montre un zoom sur le front montant de la tension du composant, permettant d'extraire la tension ohmique, donc la résistance.

Une valeur de  $R_{ech}=32 \text{ m}\Omega$  a été trouvée, confirmant la valeur identifiée avec notre méthode harmonique ( $R_{ech}= 31,73 \pm 0,03 \text{ m}\Omega$ ), avec une différence inférieure à 1%.

#### 4.4 Mesure du facteur de mérite : Méthode Harmonique vs. Méthode Harman

La résistivité électrique a été identifiée en utilisant deux méthodes : la méthode harmonique et la méthode Harman. L'ensemble de propriétés du couple est connu, d'après la méthode d'identification décrite au chapitre précédent. Il est désormais possible évaluer le facteur de mérite ( $ZT$ ) du couple, d'après les deux méthodes mentionnées.

##### Méthode Harman

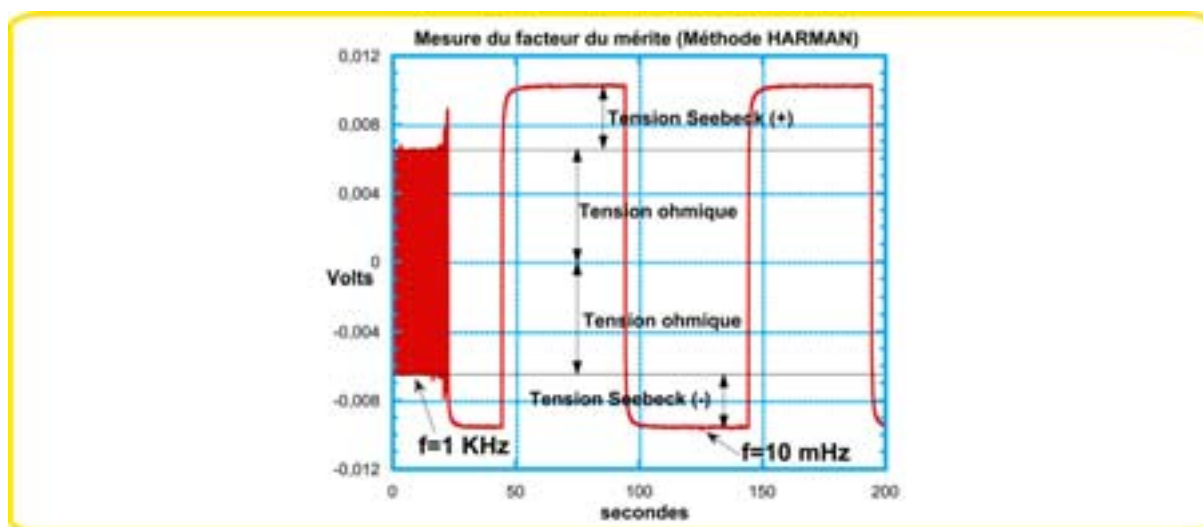


Figure 4.5 Estimation du facteur de mérite d'après la méthode Harman

Telle qu'elle est décrite au chapitre 1, la détermination de  $ZT$  par la méthode Harman, se sert des deux tensions caractéristiques du composant. Etant donné le caractère non-linéaire des composants thermoélectriques, les signaux ne sont pas égaux si le sens du courant est inversé. Le facteur de mérite est donc défini comme la moyenne des facteurs estimés à partir des signaux correspondant à chaque direction du courant. Rappelons la définition du facteur de mérite adimensionnel selon la méthode Harman :

$$ZT_m = \frac{V_{ech}}{V_i} - 1 \quad (4.1)$$

où  $V_i$  est la tension ohmique et  $V_{ech}$  la tension totale de l'échantillon. L'échantillon a été alimenté avec un créneau d'amplitude de  $\pm 200 \text{ mA}$ , à deux fréquences d'excitation: 1 kHz et 10 mHz, afin de dissocier les deux tensions d'intérêt. Le facteur de mérite correspondant à chaque sens du courant a été estimé, en utilisant l'expression (4.1). Ceci a permis d'évaluer le facteur du couple à  $ZT=0,55$  à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Méthode harmonique

Le facteur de mérite d'un couple PN s'écrit [4] :

$$ZT = \frac{\alpha_{pn}^2 T}{\left[ (\lambda_p \rho_p)^{1/2} + (\lambda_n \rho_n)^{1/2} \right]^2} \tag{4.2}$$

Le tableau 4.2 résume les propriétés identifiées précédemment dans cet ouvrage, et le facteur du mérite correspondant à un couple ayant ces propriétés, calculé à partir de l'expression (4.2).

Coeff. Seebeck $\mu\text{V/K}$	Cond. thermique (W/mK)		Résistivité élec. ( $\Omega\text{-m}$ )		ZT Méthode Harmonique	ZT Méthode Harman	Littérature [3]
	PN	P	N	P			
355	1,41	1,66	$1,015 \times 10^{-5}$	$1,015 \times 10^{-5}$	$0,59 \pm 0,02$	0,55	0,6

Tableau 4.2 Comparaison des méthodes harmonique et Harman pour la détermination de ZT

Un désaccord d'environ 8 % est observé entre les valeurs prédites par les deux méthodes. La valeur prédite par la méthode harmonique est néanmoins plus proche des valeurs trouvées dans la littérature. En effet, un excellent accord est trouvé, à une différence inférieure à 2 %.

4.5 Modèle aux quadripôles thermiques : validation de la partie électrique

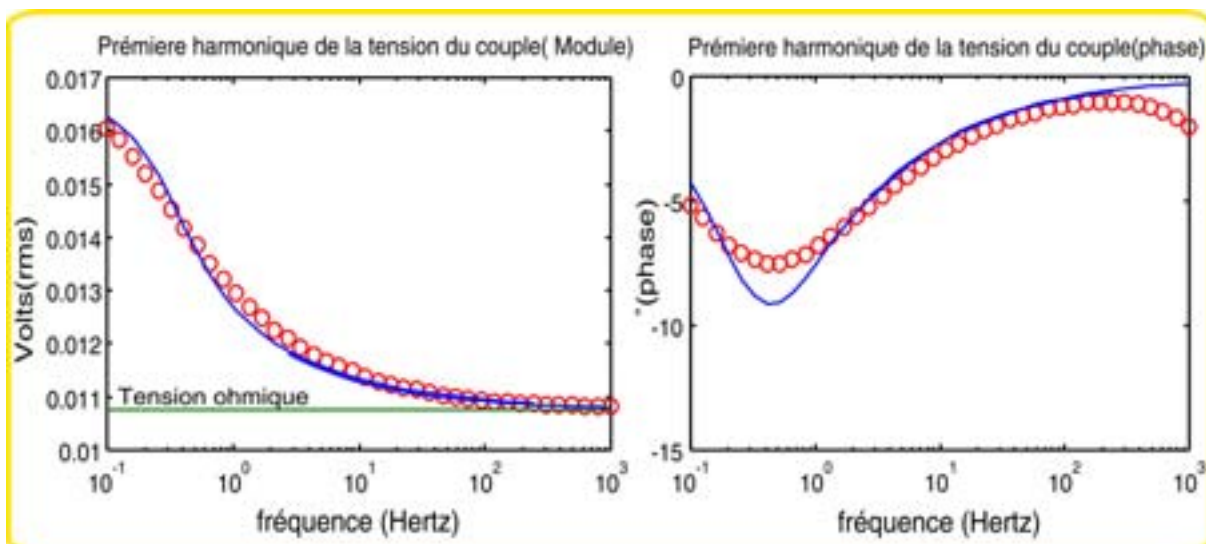


Figure 4. 6 Première harmonique de la tension: expérience vs. simulation

La figure 4.6 montre la confrontation entre le module et la phase de la tension calculé à partir du modèle aux quadripôles thermiques (traits pleins bleus), et la tension mesurée (cercles rouges). Un accord remarquable est trouvé sur le module. La phase calculée décrit

correctement l'allure de la phase mesurée d'un point de vue global, mais elle montre un léger désaccord au point d'inflexion autour de 500 mHz.

La phase expérimentale montre un changement de tendance à haute fréquence, près de 1 kHz, qui pourrait trouver une explication dans l'effet de l'impédance par effet de peau sur l'électrode en Fer, qui pourrait être non négligeable au-delà de 10 kHz.

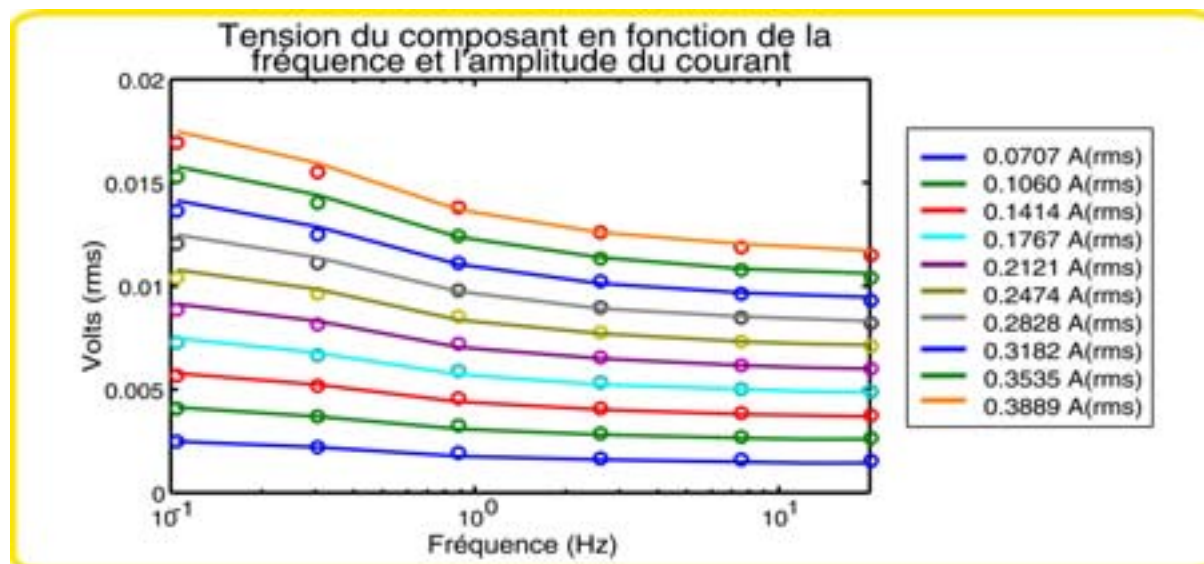


Figure 4.7 Etude paramétrique de la tension du composant thermoélectrique

La figure 4.7 montre la tension mesurée (cercles) du composant pour plusieurs amplitudes et fréquences d'excitation, comparée à la tension calculée (traits pleins) avec le modèle aux quadripôles thermiques, en utilisant les valeurs de propriétés identifiées précédemment, résumées dans le tableau 4.2. L'accord est remarquable pour l'ensemble de courbes, ce qui valide notre méthode d'identification.

## Conclusion

Au cours de ce chapitre la réponse harmonique électrique du composant thermoélectrique a été étudiée en détail. Deux régimes ont été mis en évidence : d'abord à basse fréquence, la tension du composant est caractéristique de l'effet Seebeck, qui présente un comportement non-linéaire, d'autant plus marqué que le courant est élevé. Ensuite, à haute fréquence, la tension Seebeck disparaît, laissant uniquement la tension ohmique. Ceci a permis d'identifier aisément la résistivité électrique du composant.

Le facteur de mérite du composant a été mesuré. La comparaison des résultats obtenus avec notre méthode et ceux issus de la méthode Harman ont été concordants. La méthode harmonique montre néanmoins une robustesse supérieure, confirmée par la confrontation de la tension mesurée et celle calculée par le modèle aux quadripôles thermiques.

La communauté de thermoélectriciens n'a plus de raison de se priver d'un instrument aussi performant que la détection synchrone.

## Bibliographie

- [1] R.J. Buist, in *CRC Handbook of thermoelectrics*, edited by D. M. Rowe (CRC press, Boca raton, 1995), p. 189-209.



- [2] H.J. Goldsmid, *Thermoelectric Refrigeration* (Heywood, London, 1964).
- [3] H.J. Goldsmid, G. S. Nolas, and J. Sharp, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments* (Springer, 2001).
- [4] D.M. Rowe and C.M. Bhandari, *Modern Thermoelectrics* (Holt, Rinehart and Winston, 1983).



## CHAPITRE V

### METHODE PHOTOTHERMIQUE : BALAYAGE LASER, DETECTION PAR EFFET SEEBECK

Le chapitre 2 a présenté une méthode permettant de caractériser complètement le composant thermoélectrique, à partir de la réponse thermique de la jonction en fonctionnement. Le rapport signal à bruit du système nous a obligé à alimenter le dispositif avec un courant relativement élevé, 353 mA (rms). Ceci provoque un comportement non-linéaire plus important à basses fréquences, ce qui nous a obligé à caractériser le composant à des fréquences moyennes (7-20 Hz), pour rester en accord avec la modélisation proposée.

D'autre part, l'instrument de mesure de type SThM est un instrument très cher dont nous ne disposons pas au laboratoire. Nous avons donc cherché une méthode de caractérisation moins onéreuse en équipement et permettant de travailler à toutes les fréquences. L'idée de cette méthode est basée sur la réversibilité de l'effet Seebeck, si un courant électrique produit une différence de température entre contacts, une différence de température appliquée à ces contacts peut générer une différence de potentiel entre ces contacts et donc un courant.

Le travail présenté dans ce chapitre propose un banc de mesure photo-thermique très simple, nous démontrons que ce banc peut fournir les mêmes informations sur le composant que le banc SThM, à savoir les propriétés de transport des matériaux et aussi les résistances thermiques de contact. Ce travail a été effectué après les mesures à l'aide du microscope SThM et a été initié par les résultats observés.

#### 5.1 Principe

L'idée de base est de profiter des propriétés optimisées du composant lui-même, notamment la valeur du coefficient Seebeck, rappelons que le composant est fait d'un couple thermoélectrique à base de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , un des meilleurs capteurs de température qui soit.

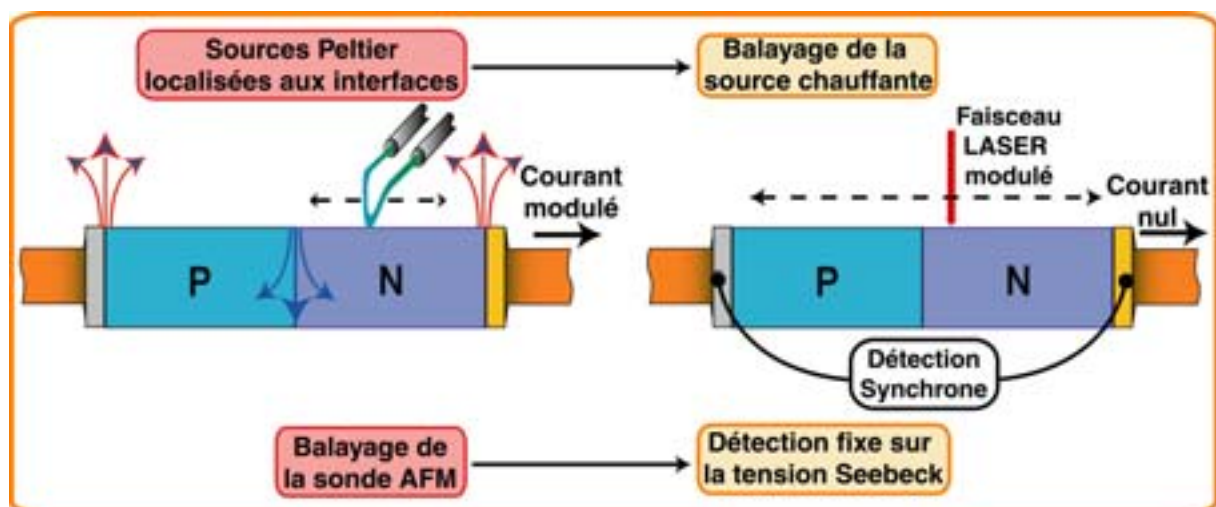


Figure 5.1 Idée de base du banc photo-thermique : comparaison avec le banc SThM

Dans le banc SThM, on profite des variations de température induites par trois sources de chaleur Peltier localisées aux interfaces du composant, comme c'est indiqué dans la figure 5.1. L'instrument de mesure balaye la surface de la jonction thermoélectrique.

En revanche, le principe du banc photo-thermique proposé ici consiste en une source lumineuse chauffante qui balaye la surface du composant, et la réponse thermique à cette excitation mobile est mesurée par l'intermédiaire de la tension Seebeck ainsi induite.

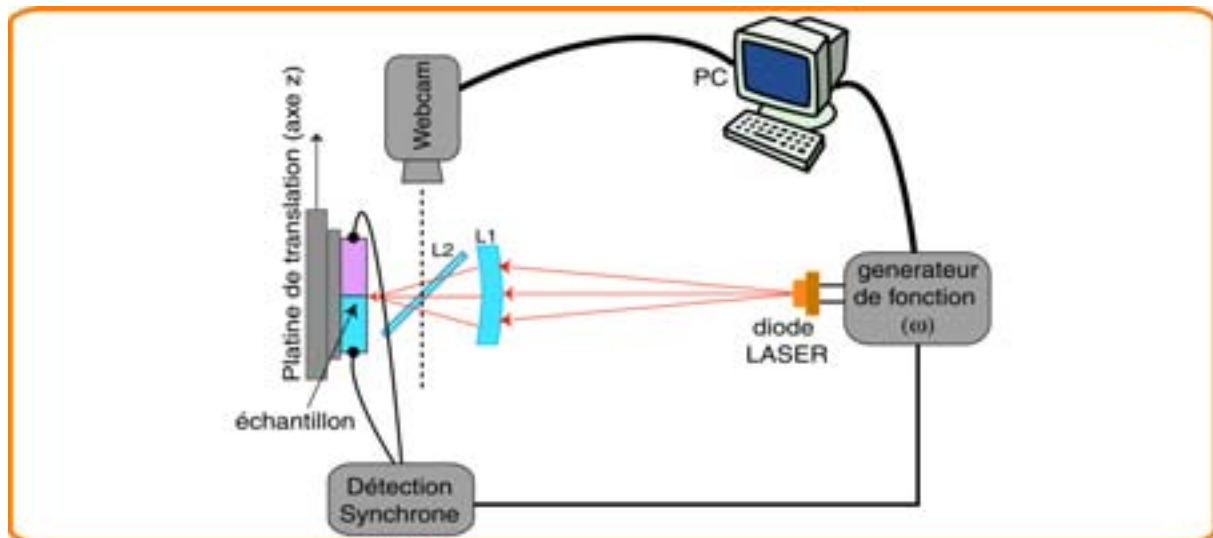


Figure 5.2 Schéma du banc photo-thermique

La figure 5.2 montre le schéma de principe du banc photo-thermique. Une diode laser ayant une puissance nominale de 80 mW, à une longueur d'onde d'émission de 780 nm, est modulée sinusoïdalement en intensité lumineuse, à l'aide d'une source de courant contrôlée par un générateur de fonctions. La température de la diode laser est asservie via un contrôleur de température typique pour ce type d'application. Le faisceau laser est concentré sur la surface de l'échantillon, grâce à une lentille cylindrique (L1), qui focalise le faisceau sur une ligne sur la surface du composant. Un système amovible, associant une lame séparatrice (L2) et une caméra CCD, permet d'observer la zone d'impact du faisceau sur l'échantillon via un écran de contrôle.

Le couple thermoélectrique est monté sur une platine de translation, ceci permet de balayer le faisceau sur la surface du composant. Une détection synchrone prélève la tension du couple à la fréquence d'excitation de la diode laser; la tension est générée par effet Seebeck. Il faut signaler que l'échantillon se présente sous la même forme qu'au banc SThM, il est monté dans un bloc de résine époxy; sauf qu'ici il n'est pas alimenté électriquement. En effet, le courant dans le composant est nul.

## 5.2 Résultats de mesure

Nous avons balayé le faisceau linéique sur l'échantillon de façon analogue au balayage fait avec la sonde SThM. La puissance du faisceau a été modulée à plusieurs fréquences entre 4.39 et 11.78 Hz, avec une amplitude de 8 mW (rms). La FEM Seebeck a été prélevée à chaque position du faisceau chauffant.

Les résultats sont montrés sur la figure 5.3 en module et phase. La ressemblance entre les profils de FEM Seebeck et les profils de température SThM est frappante. En effet, à nouveau la position des interfaces est signalée par trois maximums sur les profils de module et de phase.

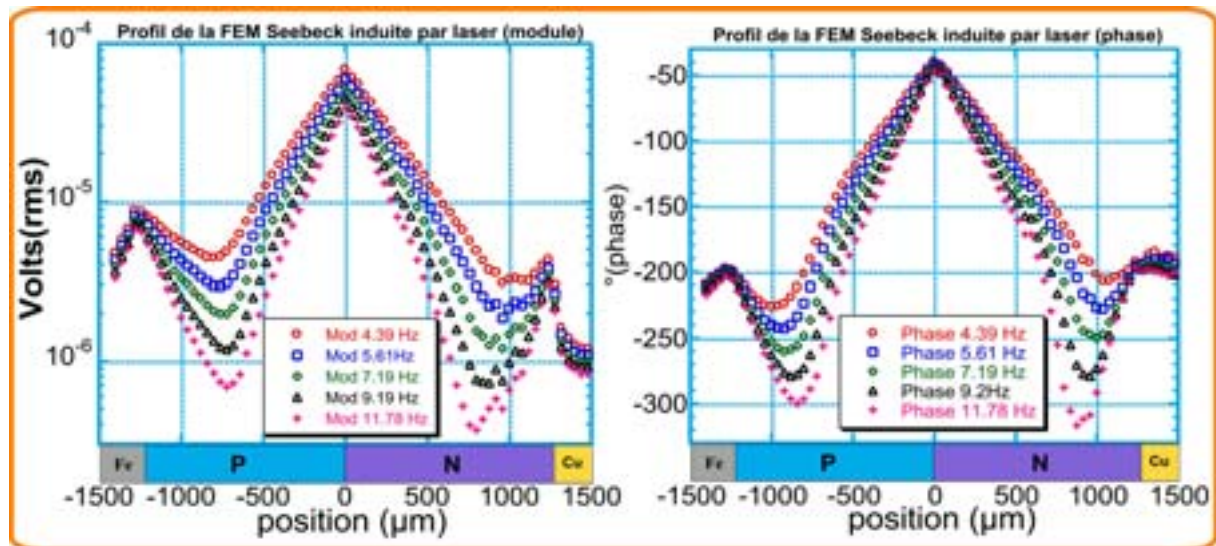


Figure 5.3 Profil de la tension Seebeck

D'une part, la FEM Seebeck est maximale à la jonction PN car l'élévation de température y est plus importante en raison des conductivités thermiques faibles des semi-conducteurs N et P. Une valeur d'environ  $68 \mu\text{Volts}$  est observée pour une fréquence de 4.39 Hz. D'autre part, aux extrémités, la FEM est plus importante à l'interface P-métal ( $\approx 8 \mu\text{Volts}$ ) du fait que l'électrode en fer est moins conductrice de la chaleur, provoquant un effet de confinement pour la chaleur; c'est n'est pas le cas de l'interface opposée où l'électrode en cuivre dissipe beaucoup mieux la chaleur engendrant une FEM Seebeck moindre ( $\approx 4 \mu\text{Volts}$ ).

D'autres particularités intéressantes apparaissent aux extrémités : l'effet de la différence d'absorptivité entre les métaux et les semi-conducteurs. En effet, sur le module on remarque des discontinuités sur la tension Seebeck de part et d'autre des interfaces. Cet effet est très marqué à l'interface N-Cu. Le cuivre étant un matériau très réfléchissant, une chute violente de la FEM Seebeck est observée quand le laser passe du semi-conducteur N vers l'électrode. Sur l'électrode en fer, plus opaque, la discontinuité est plus douce, à peine évidente.

On ne peut pas attribuer ce phénomène aux résistances thermiques de contact car il s'est pas manifesté dans les profils SThM, en plus, l'identification au chapitre 3 a montré une résistance de contact plus élevée à l'interface côté fer-P; or la discontinuité est plus forte à l'interface N-Cu. L'effet observé dans les profils de FEM Seebeck est bien dû à une différence des coefficients d'absorptivité.

La différence de diffusivité thermique entre les deux métaux est également remarquée, surtout dans le profil de phase, en effet, la phase sur l'électrode en cuivre varie à peine en fonction de la position du faisceau; en revanche, l'atténuation de la phase est observable sur l'électrode en fer. Quant à l'interface PN, la continuité du profil de part et d'autre de la jonction centrale indique que les absorptivités des semi-conducteurs N et P sont égales.

Tout comme les profils de température montrés au chapitre 3, les profils de module et de phase de la FEM Seebeck montrent des minima sur les semi-conducteurs et près des interfaces semi-conducteur-métal. Cette zone est remarquablement bien résolue du côté P, où l'on voit bien le minimum se décaler vers le centre du bloc semi-conducteur au fur et à mesure que la fréquence augmente. Le profil est bruité du côté N, près de l'interface N-Cu, sans doute à cause de la granularité plus importante observée dans cette zone.

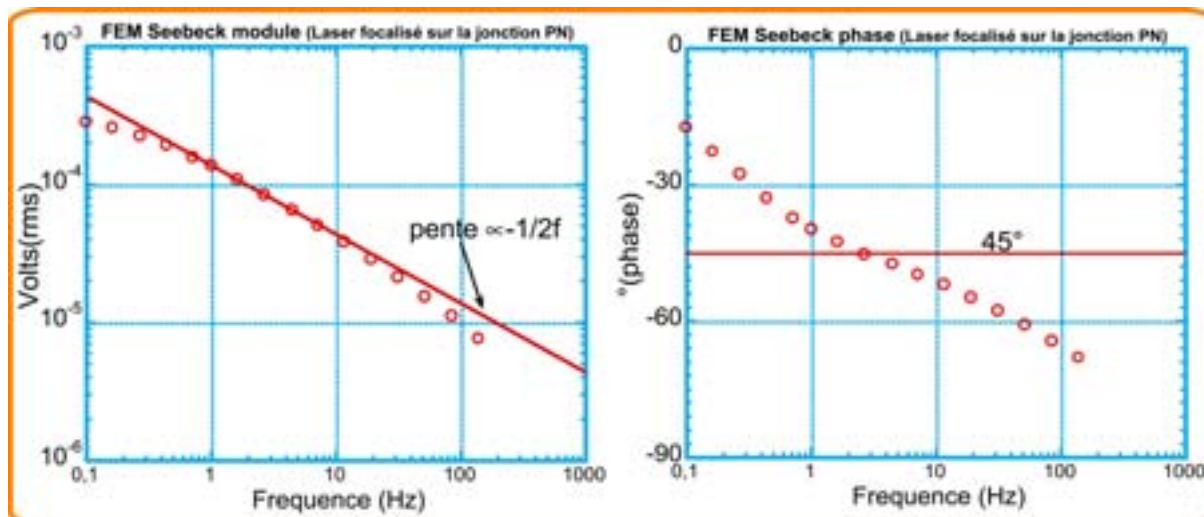


Figure 5.4 FEM Seebeck en fonction de la fréquence

La figure 5.4 montre le module et la phase de la tension Seebeck en fonction de la fréquence quand le laser excite l'interface PN. Sur le module, un régime asymptotique est observé à basse fréquence, où on trouve une valeur de 282  $\mu\text{V}$  à 100 mHz. Il s'ensuit une décroissance proportionnelle à  $f^{-1/2}$ , ce régime dure jusqu'à 20 Hz, suivi d'un nouveau changement de tendance, en effet, la pente devient plus forte, tel qu'on l'a observé à l'interface PN (température  $T_f$ ) sur les mesures SThM !!! (voir figure3.12).

Ce comportement inattendu ne peut plus être uniquement mis sur le compte d'un possible effet de peau, ni d'une variation de la résistance de contact en fonction de la fréquence, ni d'un effet de la bande passante de l'asservissement du SThM ou de l'électronique d'acquisition, vu que ces effets sont absents dans le banc photo-thermique. Il s'agit donc d'un comportement inhérent à l'échantillon.

L'explication la plus plausible est à notre avis un effet de capacité calorifique de la couche mince de brasure présente à cette interface. En effet, cette couche a été ignorée jusqu'à présent dans notre analyse, ce qui est justifié à basse fréquence, mais qui pourrait avoir une influence au régime haute fréquence. La phase est aussi caractéristique de ce phénomène, car elle montre également une dérive à haute fréquence à l'image des mesures SThM, alors qu'une valeur constante autour de 45° était attendue.

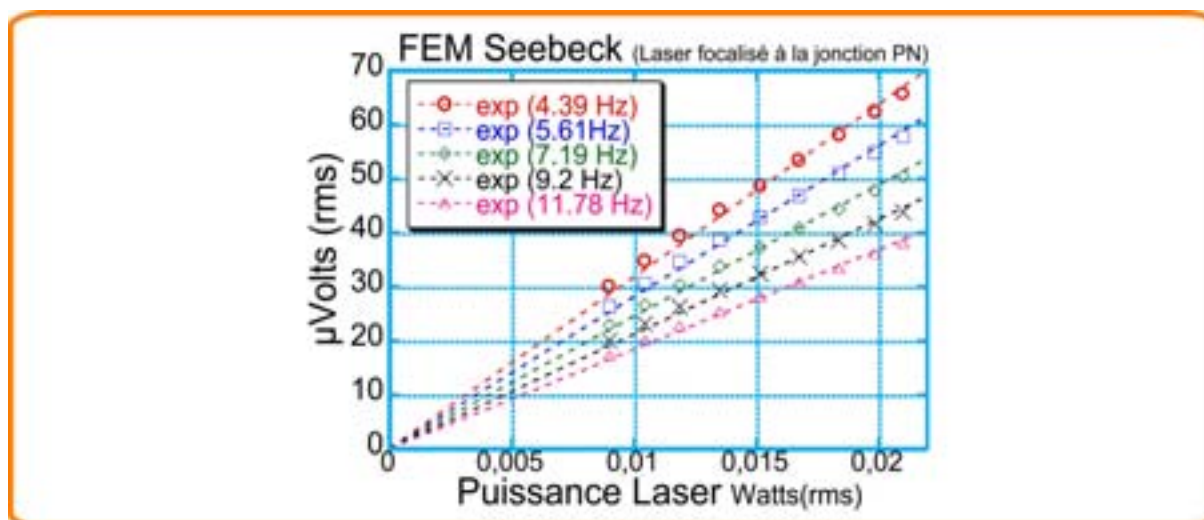


Figure 5.5 FEM Seebeck en fonction de la fréquence et la puissance du laser

La figure 5.5 montre la FEM Seebeck en fonction de la fréquence et l'amplitude de l'excitation laser. La loi en amplitude de la tension Seebeck est bien évidemment linéaire. Cette linéarité est confirmée pour toutes les fréquences d'excitation.

### 5.3 Le problème Thermique

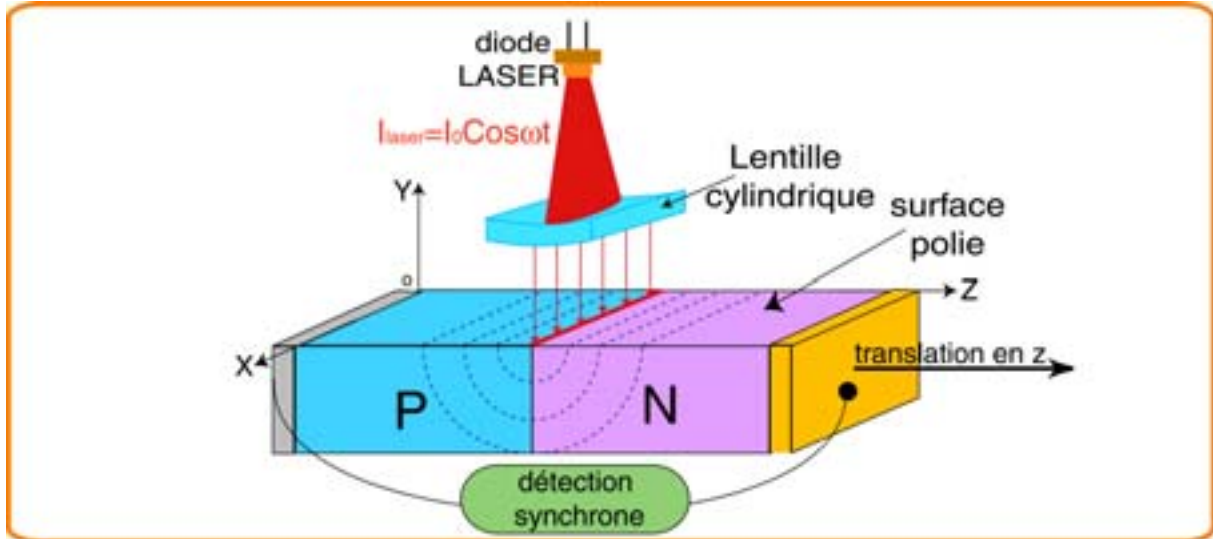


Figure 5.6 Géométrie du problème thermique

Le chauffage linéique permet de réduire le problème thermique à un problème à deux dimensions,  $y$  et  $z$ , tel qu'indiqué dans la figure 5.6. En effet, la chaleur diffuse dans les semi-conducteurs avec une géométrie cylindrique (voir pointillés), ayant comme axe la ligne d'impact du faisceau. Celui-ci est considéré comme un delta de Dirac dans le sens de l'axe  $z$ . Ceci est confirmé par le profil du faisceau dans le sens de l'axe  $z$ , mesuré à l'aide d'un "beamscan" (figure 5.7). En effet, la largeur à demi-hauteur du faisceau ( $\text{FWHM} \approx 19 \mu\text{m}$ ) est bien plus petite que la longueur de l'échantillon ( $\approx 2.5 \text{ mm}$ ).

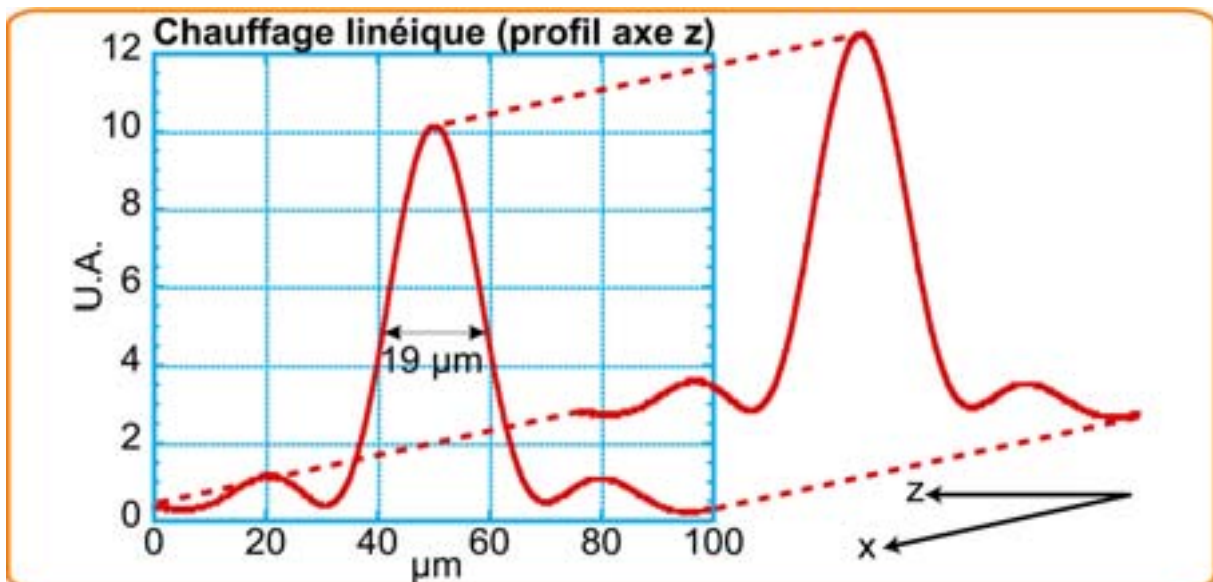


Figure 5.7 Profil spatial du faisceau dans le sens des axes  $z$  et  $x$

Deux hypothèses sont faites dans le cadre de l'analyse de ce problème thermique :

1. Faibles pertes latérales vers la résine époxy.

2. Contact uniforme aux différentes interfaces, semi-conducteurs P et N, et entre les semi-conducteurs et les électrodes en fer et en cuivre.

L'équation générale de la chaleur dans les semi-conducteurs s'écrit dans ces conditions :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \frac{hm}{\lambda S} T = \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (5.1)$$

Comme l'excitation est périodique, et on ne s'intéresse qu'au régime alternatif établi,  $T(t)$  est de la forme :

$$T(t) = \mathcal{T}(\omega) e^{j\omega t} \quad (5.2)$$

où  $\mathcal{T}(\omega)$  est la transformée de Fourier temporelle de  $T(t)$ . On obtient pour  $\mathcal{T}$  :

$$\frac{\partial^2 \mathcal{T}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \mathcal{T}}{\partial z^2} - \frac{hm}{\lambda S} \mathcal{T} = \frac{j\omega}{a} \mathcal{T} \quad (5.3)$$

Une deuxième transformation intégrale en cosinus sur  $y$  :

$$\theta(\beta_k, z, \omega) = \int_0^{y_e} \mathcal{T}(y, z, \omega) \cos(\beta_k y) dy \quad (5.4)$$

avec :

$$\beta_k = \frac{k\pi}{y_e} \quad (5.5)$$

où  $k$  est un entier allant de 0 à l'infini. L'équation de la chaleur devient alors :

$$\frac{d^2 \theta}{dz^2} = \left( \frac{j\omega}{a} + \frac{hm}{\lambda S} + \beta_k^2 \right) \theta \quad (5.6)$$

La forme générale des solutions de (5.6) est :

$$\theta(z) = K_1 \cosh \left( \sqrt{\frac{j\omega}{a} + \frac{hm}{\lambda S} + \beta_k^2} z \right) + K_2 \sinh \left( \sqrt{\frac{j\omega}{a} + \frac{hm}{\lambda S} + \beta_k^2} z \right) \quad (5.7)$$

On peut écrire aussi pour  $\theta$  :

$$-\lambda \frac{d\theta(z)}{dz} = \phi(z) \quad \text{ou} \quad \frac{d\theta(z)}{dz} = -\frac{1}{\lambda} \phi(z) \quad (5.8)$$

où  $\phi$  est la double transformée de Fourier (spatiale et temporelle du flux de chaleur). On obtient à partir de (5.6) et (5.8) :

$$\begin{cases} \frac{d\theta(z)}{dz} = & -\frac{1}{\lambda} \phi(z) \\ \frac{d\phi(z)}{dz} = & -\lambda \left( \frac{j\omega}{a} + \frac{hm}{\lambda S} + \beta_k^2 \right) \theta(z) \end{cases} \quad (5.9)$$

ou encore :



$$\frac{d}{dx} \begin{bmatrix} \theta \\ \phi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1/\lambda \\ -\lambda \left( \frac{j\omega}{a} + \frac{hm}{\lambda S} + \beta_k^2 \right) & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta \\ \phi \end{bmatrix} \quad (5.10)$$

Le système (5.10) est de la forme :

$$\frac{du}{dz} = -\Pi u \quad (5.11)$$

ayant la solution :

$$u(z) = \exp(-\Pi z) u(0) \quad (5.12)$$

D'où la représentation quadripolaire de la forme :

$$\begin{bmatrix} \theta(z=e_x) \\ \phi(z=e_x) \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} \theta(z=0) \\ \phi(z=0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta(z=0) \\ \phi(z=0) \end{bmatrix} \quad (5.13)$$

où la matrice  $M$  s'écrit [1] :

$$M = \begin{bmatrix} \cosh \left( \sqrt{\frac{h_x m_x}{\lambda_x S_x} + \frac{j\omega}{a_x} + \beta_k^2} e_x \right) & \frac{1}{\lambda_x S_x \sqrt{\frac{h_x m_x}{\lambda_x S_x} + \frac{j\omega}{a_x} + \beta_k^2}} \sinh \left( \sqrt{\frac{h_x m_x}{\lambda_x S_x} + \frac{j\omega}{a_x} + \beta_k^2} e_x \right) \\ \lambda_x S_x \sqrt{\frac{h_x m_x}{\lambda_x S_x} + \frac{j\omega}{a_x} + \beta_k^2} \sinh \left( \sqrt{\frac{h_x m_x}{\lambda_x S_x} + \frac{j\omega}{a_x} + \beta_k^2} e_x \right) & \cosh \left( \sqrt{\frac{h_x m_x}{\lambda_x S_x} + \frac{j\omega}{a_x} + \beta_k^2} e_x \right) \end{bmatrix} \quad (5.14)$$

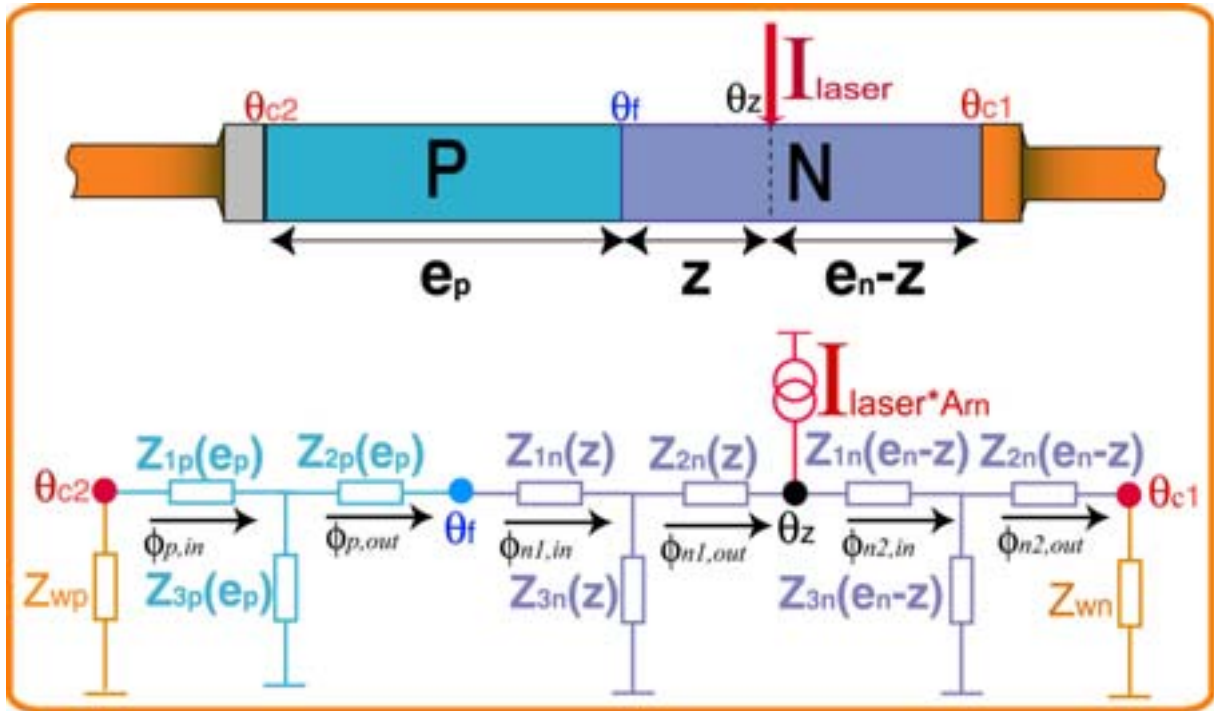
où le sous-indice  $x$  désigne la nature de la couche correspondant à la matrice  $M$ . On reconnaît facilement la forme de cette matrice, essentiellement la même que celle pour le transfert 1D dans une ailette avec pertes latérales modérées décrit dans le chapitre 2. Elle a les mêmes propriétés également, à savoir une diagonale principale avec coefficients identiques, et un déterminant unitaire.

### **Systeme quadripolaire, cas du chauffage sur le bloc N**

Compte tenu des propriétés de la matrice de transfert, la représentation avec impédances est vraisemblable. Prenons d'abord le cas où le laser chauffe la surface du semi-conducteur de type N. La figure 5.8 montre donc l'équivalent électrique du transfert thermique dans le composant pour un tel cas.

On va considérer l'échantillon comme l'association de trois couches différentes, Une couche P, et deux couches N, ces dernières délimitées par le point d'impact du faisceau. Il s'agit donc pour le semi-conducteur N des couches d'épaisseurs différentes et variables :  $z$  et  $e_n - z$  selon la position ( $z$ ) du faisceau. La puissance du laser absorbée par l'échantillon est représenté par une source de courant ( $I_{laser} A_m$ ),  $A_m$  étant l'absorptivité du matériau N.

Le problème s'aborde de la même façon qu'au chapitre 2, en résolvant la loi de nœuds dans l'équivalent électrique. Commençons par le transfert thermique à gauche du point d'impact du faisceau :



**Figure 5.8** Représentation quadripolaire du transfert thermique dans le banc photo-thermique

$$\begin{bmatrix} \theta_{c2} \\ -\frac{\theta_{c2}}{Z_{wp}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_p(e_p) & B_p(e_p) \\ C_p(e_p) & A_p(e_p) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{n1} & B_{n1} \\ C_{n1} & A_{n1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_z \\ \phi_{n1,out} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A' & B' \\ C' & D' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_z \\ \phi_{n1,out} \end{bmatrix} \quad (5.15)$$

où :

$$\begin{bmatrix} A_{n1} & B_{n1} \\ C_{n1} & A_{n1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_n(z) & B_n(z) \\ C_n(z) & A_n(z) \end{bmatrix} \quad (5.16)$$

Puis la loi de nœuds en "courant" au point d'impact :

$$\begin{bmatrix} \theta_z \\ \phi_{n1,out} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \theta_z \\ \phi_{n2,in} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 \\ I_{laser} A_{rn} \end{bmatrix} \quad (5.17)$$

Finalement le transfert à droite du point d'impact du faisceau :

$$\begin{bmatrix} \theta_z \\ \phi_{n2,in} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{n2} & B_{n2} \\ C_{n2} & A_{n2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_{c1} \\ \frac{\theta_{c1}}{Z_{wn}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_n(e_n - z) & B_n(e_n - z) \\ C_n(e_n - z) & A_n(e_n - z) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_{c1} \\ \frac{\theta_{c1}}{Z_{wn}} \end{bmatrix} \quad (5.18)$$

Les matrices de transfert des systèmes (5.15) et (5.18) sont de la forme de la matrice du système (5.14). Les impédances  $Z_{wp}$  et  $Z_{wn}$  tiennent compte des résistances de contact et du transfert vers le fils en cuivre, tel que l'on l'indiquait au chapitre 2 :

$$Z_{wn} = Z_{cont,n} + \frac{1}{\lambda_w S_w \sqrt{\frac{h_w m_w}{\lambda_w S_w} + \frac{p}{a_w} + \beta_k^2}} \tanh \left( \sqrt{\frac{h_w m_w}{\lambda_w S_w} + \frac{p}{a_w} + \beta_k^2} e_w \right) \quad (5.19)$$

$$Z_{wp} = Z_{cont,p} + \frac{1}{\lambda_w S_w \sqrt{\frac{h_w m_w}{\lambda_w S_w} + \frac{p}{a_w} + \beta_k^2}} \tanh \left( \sqrt{\frac{h_w m_w}{\lambda_w S_w} + \frac{p}{a_w} + \beta_k^2} e_w \right) \quad (5.20)$$

En substituant (5.18) en (5.17) puis en (5.15), on obtient les équations pour la température et le flux du système :

$$\begin{cases} \theta_{c2} = \left[ A' \left( A_{n2} + \frac{B_{n2}}{Z_{wn}} \right) + B' \left( C_{n2} + \frac{A_{n2}}{Z_{wn}} \right) \right] \theta_{c1} - B' I_{laser} A_{rn} \\ -\frac{\theta_{c2}}{Z_{wp}} = \left[ C' \left( A_{n2} + \frac{B_{n2}}{Z_{wn}} \right) + D' \left( C_{n2} + \frac{A_{n2}}{Z_{wn}} \right) \right] \theta_{c1} - D' I_{laser} A_{rn} \end{cases} \quad (5.21)$$

A partir du système (5.21) on obtient les températures des interfaces  $\theta_{c1}$  et  $\theta_{c2}$  :

$$\begin{cases} \theta_{c1} = \frac{(B' + Z_{wp} D') I_{laser} A_{rn}}{(A' + Z_{wp} C') \left( A_{n2} + \frac{B_{n2}}{Z_{wn}} \right) + (B' + Z_{wp} D') \left( C_{n2} + \frac{A_{n2}}{Z_{wn}} \right)} \\ \theta_{c2} = \frac{\left( A_{n2} + \frac{B_{n2}}{Z_{wn}} \right) I_{laser} A_{rn}}{\left( \frac{A'}{Z_{wp}} + C' \right) \left( A_{n2} + \frac{B_{n2}}{Z_{wn}} \right) + \left( \frac{B'}{Z_{wp}} + D' \right) \left( C_{n2} + \frac{A_{n2}}{Z_{wn}} \right)} \end{cases} \quad (5.22)$$

Reste à calculer la température de l'interface centrale  $\theta_f$  à partir de la matrice de transfert de la couche P :

$$\begin{bmatrix} \theta_f \\ -\phi_{p,out} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_p(e_p) & B_p(e_p) \\ C_p(e_p) & A_p(e_p) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_{c2} \\ \frac{\theta_{c2}}{Z_{wp}} \end{bmatrix} \quad (5.23)$$

$$\theta_f = \left( A_p + \frac{B_p}{Z_{wp}} \right) \theta_{c2} \quad (5.24)$$

Finalement, rappelons l'expression de la tension Seebeck :

$$V_{Seebeck} = \alpha_p (\theta_{c2} - \theta_f) + \alpha_n (\theta_f - \theta_{c1}) \quad (5.25)$$

### **Système quadripolaire, cas du chauffage sur le bloc P**

Quand le faisceau excite le semi-conducteur P, il suffit de reprendre les expressions de (5.15) à (5.25), et d'intervertir les sous-indices N et P, et les températures  $\theta_{c1}$  et  $\theta_{c2}$ , étant donné la symétrie de l'échantillon.

### **La Tension Seebeck, effet moyennant des électrodes**

Les électrodes fines utilisées pour la mesure de la tension (voir figure 3.3) sont soudées aux blocs minces métalliques en fer et en cuivre des extrémités de l'échantillon, ces dernières couvrent la totalité de la section du couple. On ne prélève pas la tension sur un point mais sur

une surface. La tension mesurée est de ce fait proportionnelle aux températures moyennes des interfaces. Ceci revient à prendre en compte uniquement le terme d'ordre zéro de la transformée de Fourier spatiale des températures par rapport à l'axe  $y$ , puisqu'il n'y a pas de gradient dans les sens de l'axe  $x$ , de par le chauffage linéique :

$$\beta_k = \frac{k\pi}{y_e} \rightarrow k=0 \quad (5.26)$$

$\beta_k$  disparaît donc de l'ensemble des expressions des températures.

### ***Différence de coefficient de convection***

Les expressions des températures (5.22-5.24) ressemblent désormais énormément à celles des températures calculées au chapitre 2. Pourtant, une différence essentielle entre les deux bancs est à noter. Dans le banc SThM, les sources de chaleur sont des sources planes parallèles à la section de l'échantillon. En revanche, dans le banc photo-thermique, la source de chaleur est une ligne sur la surface de l'échantillon. Cette dissemblance se traduit par une différence de coefficient de convection pour l'ailette, d'un banc à l'autre.

En effet, la dimension caractéristique utilisée pour estimer  $h$  est l'épaisseur ( $\approx 800 \mu\text{m}$ ) dans le cas du banc SThM, tandis que dans le cas du banc photo-thermique, il s'agit plutôt de la largeur à demi-hauteur de l'excitation laser ( $\approx 19 \mu\text{m}$ ). L'annexe C résume les calculs permettant l'estimation des coefficients de convection de deux bancs à partir des dimensions caractéristiques de deux problèmes thermiques.

Dans les mesures du banc SThM, des fréquences d'excitation assez élevées ont été choisies pour pouvoir minimiser l'erreur due à l'incertitude sur le coefficient de convection qui ne peut qu'être estimé approximativement. Le modèle d'ailette est très confortable de ce point de vue, car la discrimination ou la prise en compte de  $h$  peut se faire à partir de l'argument partagé par tous les coefficients de la matrice caractéristique (5.14) :

$$\sqrt{\frac{h_x m_x + j\omega}{\lambda_x S_x a_x}} \quad (5.27)$$

Il suffit de prendre des valeurs de  $\omega$  permettant de négliger le terme à gauche dans la racine :

$$\omega \text{ assez grand pour que } \left| \frac{h_x m_x}{\lambda_x S_x} \right| \ll \left| \frac{j\omega}{a_x} \right| \quad (5.28)$$

Ceci a été fait dans le cas des mesures de profil de température du chapitre 3. Malheureusement, dans le cadre des mesures photo-thermiques le coefficient de convection est trop important pour être négligé. En effet, il a été estimé que  $h \approx 500 \text{ W/m}^2\text{K}$  à partir des corrélations classiques résumées dans l'annexe C. La fréquence de modulation du faisceau doit être supérieure à une centaine de Hertz si l'on veut ignorer l'effet des pertes latérales. Le signal est très atténué dans cette gamme de fréquences et la longueur de diffusion très petite  $< 300 \mu\text{m}$ . Le profil de la FEM Seebeck est trop faible pour être mesuré dans ces conditions.

En conséquence, l'identification des propriétés de transport à partir des mesures de la FEM Seebeck semble pour l'instant osée, vu l'incertitude sur le coefficient  $h$ . En effet, la convection à ces échelles est à nos jours encore méconnue. C'est pourquoi nous avons décidé d'injecter plutôt les propriétés identifiées précédemment au chapitre 3 (où un véritable transfert 1D a lieu), dans le modèle du banc photo-thermique, ceci en vue de comparer les profils prédit et mesuré.

### L'absorptivité

L'absorptivité du  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  a été estimée à partir de son indice de réfraction optique  $n=n'+jn''$  :  $n'=9,2$  [2] et  $n''=\frac{\lambda\alpha_{optique}}{4\pi}$ , avec  $\alpha_{optique}=5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  [3] étant le coefficient d'absorption (en  $\text{m}^{-1}$ ) du matériau. La partie imaginaire de l'indice de réfraction est donc  $n''=0,31j$ . L'absorptivité du matériau s'écrit :

$$A_r = (1 - R_r) = 1 - \left( \frac{1 - n}{1 + n} \right)^2 = 35,3\% \quad \text{pour le } \text{Bi}_2\text{Te}_3 \quad (5.29)$$

où  $R_r$  est la réflectivité du matériau, et  $A_r$  est l'absorptivité du matériau exprimée en pourcentage. L'hypothèse du chauffage linéique et surfacique est valable, puisque la profondeur de pénétration optique ( $\zeta$ ) est très petite devant l'épaisseur du composant. En effet, on sait que :

$$\zeta = \frac{1}{\alpha_{optique}} = 0,2 \mu\text{m} \quad (5.30)$$

Cette valeur est bien inférieure à celle de l'épaisseur dans le sens de l'axe y ( $\approx 800 \mu\text{m}$ ).

### 5.4 Banc photo-thermique : Validation du modèle thermique

En utilisant la comparaison théorie-expérience, nous avons estimé la taille de la couche capacitive de brasure et l'absorptivité des matériaux P et N.

La figure 5.9 montre l'effet de la capacité calorifique de cette couche. En effet, si elle est ignorée (lignes bleue), le module de la tension suit une loi en proportion inverse de la racine de la fréquence, alors que l'expérience montre une dérive à pente plus prononcée. Quant à la phase, elle atteint un régime asymptotique à  $45^\circ$  à haute fréquence, en revanche, la phase expérimentale dérive également.

Ensuite, la brasure a été prise en compte dans le modèle aux quadripôles thermiques (lignes vertes), et l'accord entre expérience (cercles verts) et théorie est bien meilleur, aussi bien dans le module que dans la phase. L'épaisseur de la couche de brasure a été estimée à  $40 \mu\text{m}$ . Ceci expliquerait aussi la dérive de la température aux hautes fréquences dans les mesures SThM. Comme on l'avait prévu, le régime basse fréquence n'est pas affecté par la présence d'une capacité calorifique.

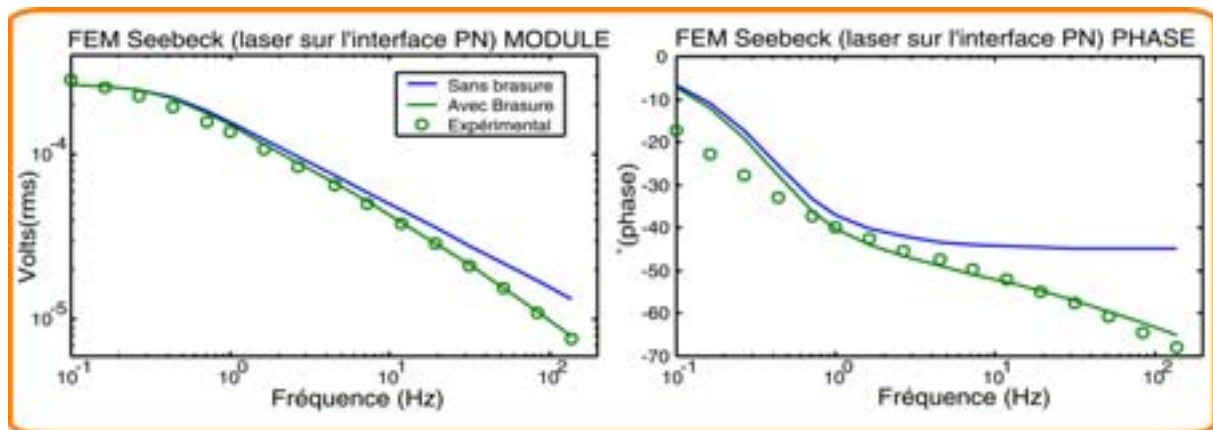


Figure 5.9 FEM Seebeck induite à l'interface PN : Effet de la capacité calorifique de la brasure

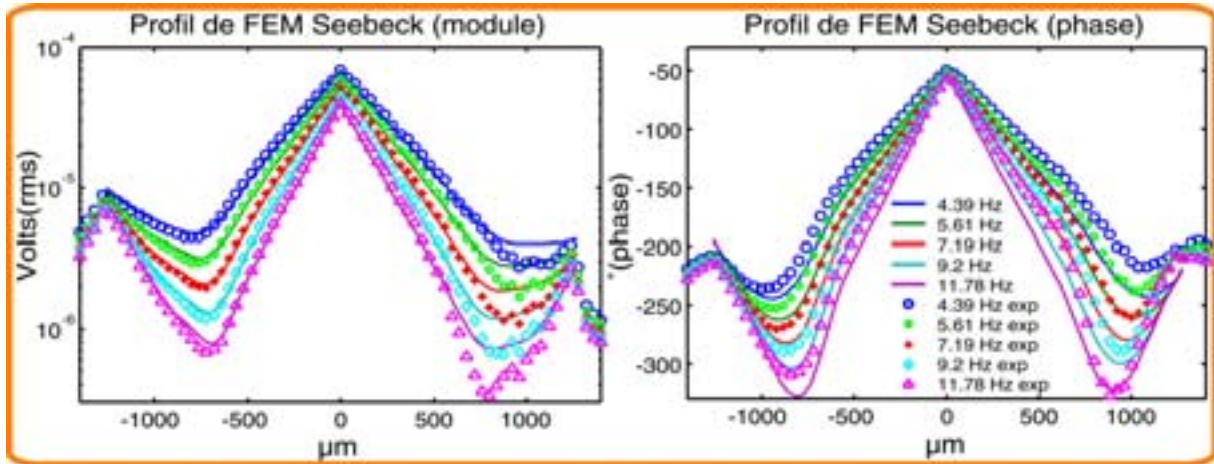


Figure 5.10 Profil de FEM Seebeck : Théorie vs. expérience

La figure 5.10 montre les profils de module et de phase de la tension Seebeck mesurés (points) et calculés (traits pleins) à partir des grandeurs identifiées précédemment au chapitre 3. Un accord excellent est trouvé pour le module, surtout du côté P. La zone près de l'interface Cu-N montre une dissemblance qui coïncide avec une zone particulièrement rugueuse de l'échantillon, d'où la nature bruitée du profil.

L'absorptivité a été facilement estimée à partir de la valeur absolue du profil de module. En effet, la variation de cette grandeur a un effet de "fond continu" sur les courbes théoriques, il n'affecte pas l'allure des profils. Il suffit donc d'ajuster la valeur du coefficient jusqu'à superposition avec le profil de module mesuré. Une valeur de  $A_r=31,5$  a été trouvée valeur en très bon accord avec la valeur calculé à partir de l'indice de réfraction.

Le profil de phase montre un désaccord plus important ceci d'autant plus que le laser se rapproche des électrodes de mesure de tension. Il pourrait s'agir d'une différence importante entre la situation expérimentale idéalisée dans le modèle et la configuration réelle de l'échantillon. En effet, on pourrait dire que l'hypothèse de tension mesurée sur une surface est limitée quand le laser est tout près du point de mesure où la tension serait sensible au transfert bidimensionnel. L'effet moyennant des électrodes serait moins effectif. Nous devons nous contenter pour le moment d'hypothèses pour expliquer ce léger désaccord sur la phase.

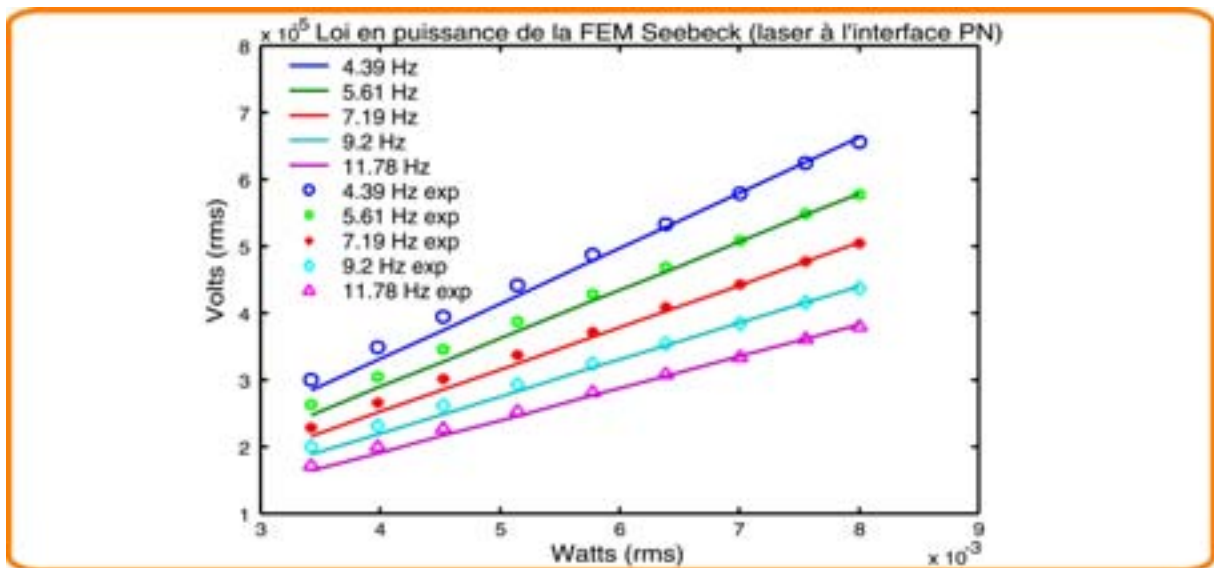


Figure 5.11 Loi en puissance de la FEM Seebeck à plusieurs fréquences

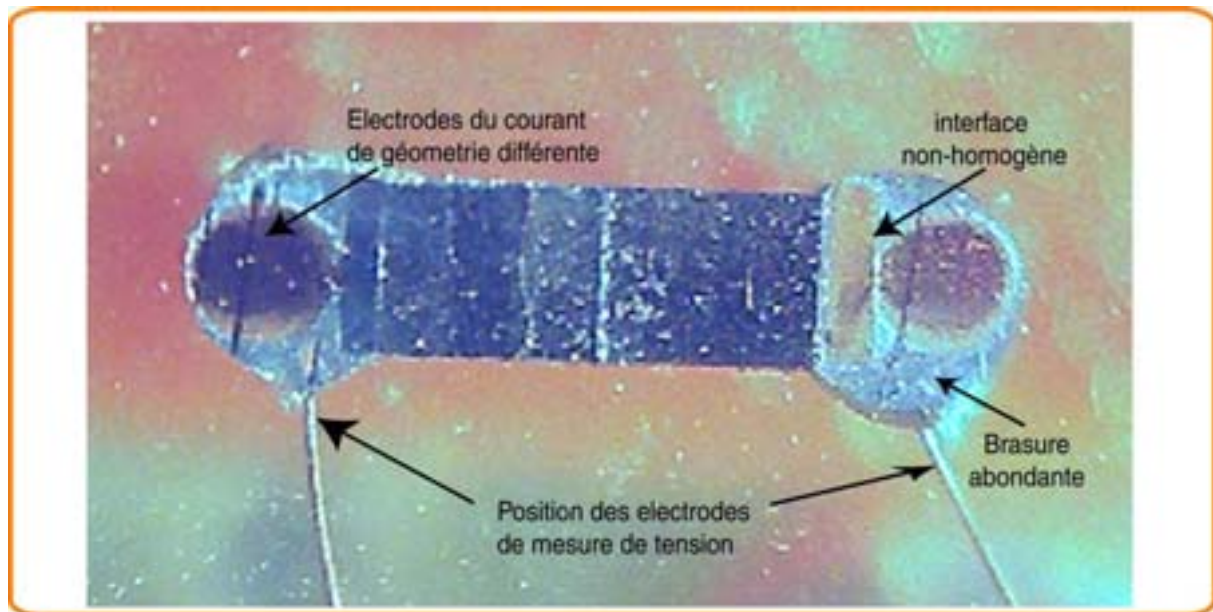
La figure 5.11 montre une comparaison théorie-expérience de tension Seebeck pour diverses fréquences et puissances du laser. Un très bon accord est observé pour l'ensemble des courbes.

### **Perspectives**

Au cours de ce chapitre nous avons décrit un banc de mesure photo-thermique permettant de mesurer le profil de la FEM Seebeck induite par chauffage laser. Un modèle original a été proposé pour prédire la réponse d'une telle configuration de mesure. D'une manière très satisfaisante, la confrontation des profils mesurés et calculés montrent un bon accord.

Le profil de phase a néanmoins dévoilé un désaccord lié sans doute à la différence entre les configurations idéales et réelles. Dans ce contexte nous proposons ci-dessous quelques directions pour l'amélioration du montage expérimental de manière à permettre une meilleure comparaison.

Concernant le montage expérimental, un certain nombre de corrections du montage sont susceptibles d'améliorer la comparaison théorie-expérience (voir figure 5.12) :



**Figure 5.12** Défauts dans la préparation de l'échantillon

1. La position des électrodes de mesure de tension est un peu excentrée par rapport aux petits blocs métalliques en cuivre et en fer, ils sont noyés dans une quantité importante de brasure, alors qu'on les considère soudés à la surface des petits blocs.
2. La géométrie des électrodes de courant est différente (cylindrique) par rapport à l'échantillon (parallélépipède), de plus ils sont perpendiculaires à l'échantillon, ce qui implique une interface irrégulière aux extrémités.

### *Corrections suggérées*

1. Les électrodes en courant doivent avoir la même forme et section que l'échantillon. Ceci assurerait l'homogénéité des interfaces aux extrémités de l'échantillon.
2. Comme on le fait en microélectronique, l'utilisation de pointes minces (aiguilles) pour la mesure de tension serait préférable; un système de positionnement micrométrique devrait permettre de les placer avec précision sur l'interface afin de garantir une mesure sur une surface équipotentielle.

Ceci devrait permettre de vérifier également l'effet moyennant des électrodes métalliques aux extrémités. Il faut mentionner que ces corrections ne sont pas particulièrement difficiles à mettre en œuvre (voir figure 5.13).

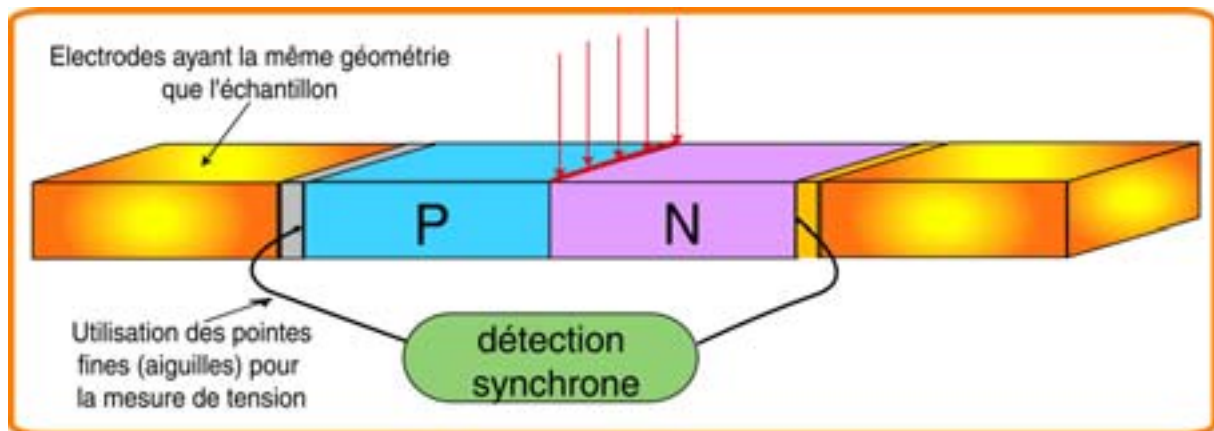


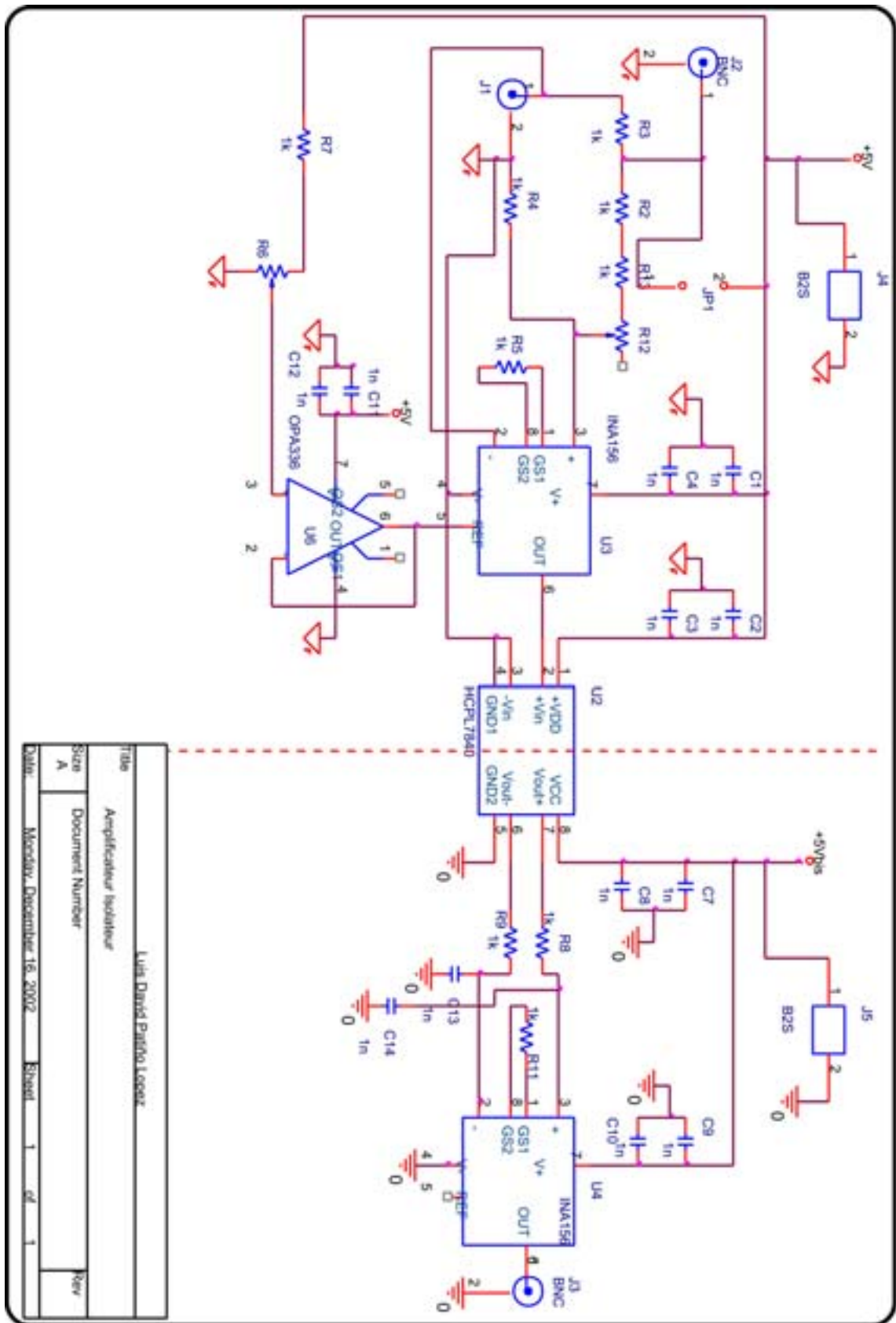
Figure 5.13 Améliorations envisageables pour la préparation de l'échantillon

## Bibliographie

- [1] Jean Christophe Batsale, D. Maillet, S. André, A. Degiovanni, and C. Moyne, *THERMAL QUADRUPOLES: Solving the Heat Equation through Integral Transforms* (John Wiley & Sons, 2000).
- [2] H.J. Goldsmid, G. S. Nolas, and J. Sharp, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments* (Springer, 2001).
- [3] R.K. Mane, B.D. Ajalkar, and P.N. Bhosale, *Electrical and optical properties of bismuth sulphotelluride ( $Bi_2(S_{1-x}Te_x)_3$ ) thin films prepared by arrested precipitation technique (APT)*, *Materials Chemistry and Physics* **82**, 534-537 (2003).



## ANNEXE A : Amplificateur isolateur pour le SThM



## ANNEXE B : Algorithme de minimisation au sens de moindres carrés

Prenons une grandeur mesurée  $F_{\text{exp}}(j\omega, I, z, \bar{P})$  et une calculée  $F_{\text{calcul}}(j\omega, I, z, \bar{P})$ , où  $F$  peut être une température ou la tension du composant en fonctionnement ou encore la tension Seebeck induite par laser.  $\omega$  est la pulsation et  $I$  peut être le courant traversant le composant ou la puissance du laser chauffant.  $z$  est la position sur la longueur du composant et  $\bar{P}$  est le vecteur des propriétés à identifier. La différence entre l'expérience et la théorie peut s'exprimer par un développement de Taylor de premier ordre en fonction des paramètres à estimer  $P_1, P_2, P_3, P_4, \dots$

$$F_{\text{exp}} = F_{\text{calcul}}(\bar{P}_0) + \left[ \Delta P_1 \frac{\delta F_{\text{calcul}}}{\delta P_1} \Big|_{P_{1,0}} + \Delta P_2 \frac{\delta F_{\text{calcul}}}{\delta P_2} \Big|_{P_{2,0}} + \Delta P_3 \frac{\delta F_{\text{calcul}}}{\delta P_3} \Big|_{P_{3,0}} + \dots \Delta P_n \frac{\delta F_{\text{calcul}}}{\delta P_n} \Big|_{P_{n,0}} \right] \quad (1.1)$$

où  $P_{n,0}$  est la valeur initiale (0) du paramètre  $n$ .  $\Delta P_n$  est la différence entre la valeur initiale du paramètre ( $P_{n,0}$ ) et la valeur réelle. L'expression (1.1) est valable pour toutes les fréquences, positions ( $z$ ) et intensités de courant ou laser, nous pouvons donc mettre le système sous forme de matrice :

$$\begin{bmatrix} F_{\text{exp}}(X_1) - F_{\text{calcul}}(X_1, \bar{P}_0) \\ \vdots \\ F_{\text{exp}}(X_k) - F_{\text{calcul}}(X_k, \bar{P}_0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\delta F_{\text{calcul}}(X_1)}{\delta P_1} & \frac{\delta F_{\text{calcul}}(X_1)}{\delta P_2} & \frac{\delta F_{\text{calcul}}(X_1)}{\delta P_3} & \dots & \frac{\delta F_{\text{calcul}}(X_1)}{\delta P_n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \frac{\delta F_{\text{calcul}}(X_k)}{\delta P_1} & \frac{\delta F_{\text{calcul}}(X_k)}{\delta P_2} & \frac{\delta F_{\text{calcul}}(X_k)}{\delta P_3} & \dots & \frac{\delta F_{\text{calcul}}(X_k)}{\delta P_n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta P_1 \\ \Delta P_2 \\ \Delta P_3 \\ \vdots \\ \Delta P_n \end{bmatrix}$$

$$E = M_s \Delta \bar{P} \quad (1.2)$$

où  $X_k$  peut être un jeu de fréquences, intensités ou positions de taille  $k$ .  $M_s$  correspond à la matrice sensibilité du système, elle est obtenue par calcul de la dérivée première de la grandeur calculée par rapport au paramètre à estimer.  $\Delta \bar{P}$  est la différence entre les paramètres réels et leurs valeurs initiales. L'erreur  $E$  entre l'expérience et la théorie est minimum lorsque le vecteur paramètre  $\bar{P}$  vérifie la relation :

$$\Delta \bar{P} = (M_s^t M_s)^{-1} M_s^t E \quad (1.3)$$

De ce fait, nous déterminons les paramètres à estimer selon la relation :

$$\bar{P} = \bar{P}_0 + \Delta \bar{P} \quad (1.4)$$

Afin d'obtenir des résultats plus précis, l'opération est répétée, en prenant les nouvelles valeurs comme valeurs de départ. On a constaté qu'il suffit de 3 ou 4 itérations pour obtenir la convergence. Finalement, les incertitudes sont calculées à partir de la covariance du vecteur paramètre :

$$\text{Cov}(\Delta \bar{P}) = (M_s^t M_s)^{-1} M_s^t \sigma^2(F) \quad (1.5)$$

où  $\sigma^2(F)$  est la variance de la grandeur  $F$ .

## ANNEXE C : Estimation des coefficients de convection

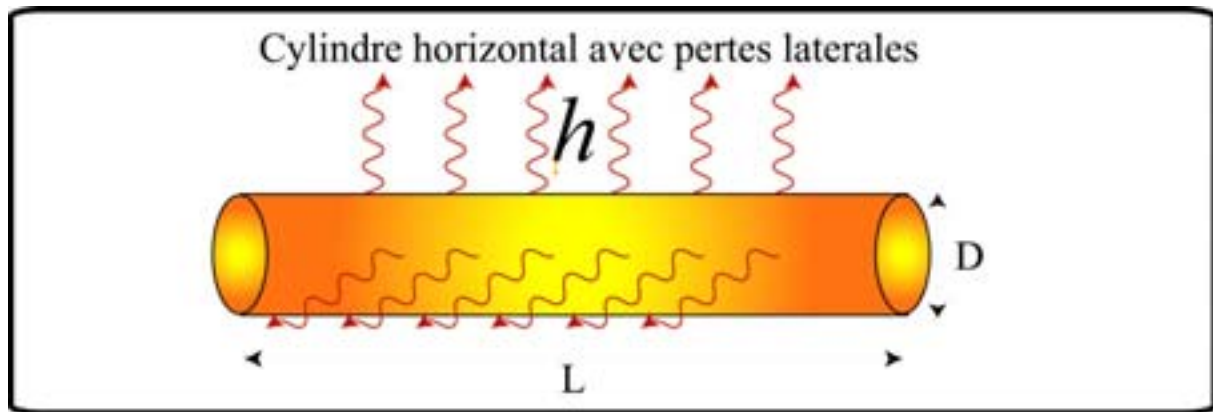


Figure C.1 Convection sur un cylindre horizontal

Parmi les nombreuses corrélations permettant d'estimer le coefficient de convection de différentes géométries à partir des nombres caractéristiques de Grashof  $Gr$ , Prandtl  $Pr$ , et Rayleigh  $Ra$  [1], celle qui décrit mieux le cas du couple thermoélectrique, c'est celle du cylindre horizontal. Pour un tel cas on a un nombre de Nusselt :

$$Nu_D = \left[ 0,6 + \frac{0,387 Ra_D^{1/6}}{\left( 1 + \left[ 0,559 / Pr \right]^{9/16} \right)^{8/27}} \right]^2 \quad (1.6)$$

où :

$$\begin{aligned} Pr &= \frac{c_p \mu}{\lambda} \\ Gr &= \frac{g \beta \Delta T D^3}{\nu^2} \\ Ra &= Pr Gr \end{aligned} \quad (1.7)$$

Finalement, on sait que :

$$h = Nu_D \frac{\lambda}{D} \quad (1.8)$$

Le tableau C.1 résume les valeurs de propriétés concernées dans les expressions (1.6) et (1.7)

Propriété	Valeur
Chaleur spécifique de l'air ( $c_p$ ) J/KgK	1005
Viscosité de l'air ( $\mu$ ) K/ms	$1,82 \times 10^{-5}$
Conductivité thermique de l'air ( $\lambda$ ) W/mK	0,0257
Nombre de Prandtl de l'air ( $Pr$ )	0,707
Viscosité cinématique de l'air ( $\nu$ ) m <sup>2</sup> /s	22.8
Diamètre de l'ailette (couple thermoélectrique) (D) m	$0,001 - 20 \times 10^{-6}$

Tableau C.1

Nous avons étudié le coefficient de convection  $h$  (expression (1.8)) en fonction de la dimension caractéristique  $D$  et de la différence de température entre l'air et l'ailette ( $\Delta T$ ). Les résultats sont observés dans la figure C.2.

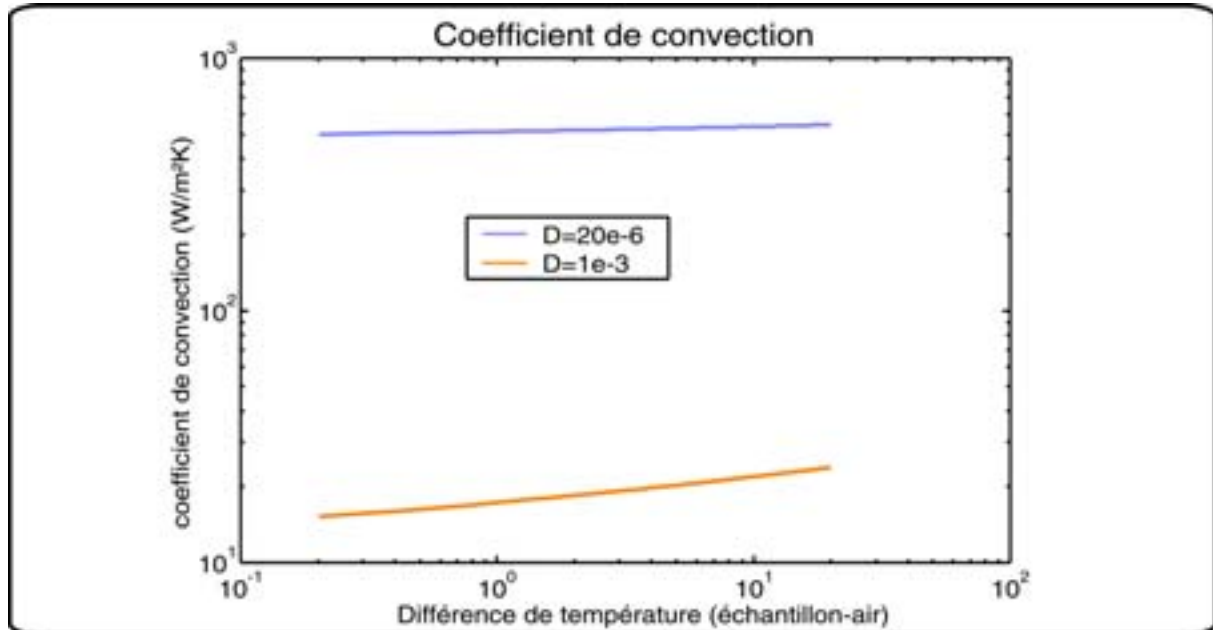


Figure C.2 Coefficient de convection pour deux différentes longueurs caractéristiques

La dimension caractéristique de 1 mm correspond au diamètre de l'échantillon thermoélectrique, et elle définit le coefficient de convection dans les cas où le couple est alimenté. Le coefficient de convection est estimé entre 17-20  $W/m^2K$ .

En revanche, pour l'expérience "Balayage Laser", la dimension caractéristique est de  $20\mu m$ , l'épaisseur de la ligne laser chauffante. Ceci a un effet important sur  $h$  qui oscille autour de  $500 W/m^2K$ .

- [1] F.P. Incropera and D.P De Witt, *Introduction to Heat Transfer*, 2nd ed. (John Wiley and Sons, 1990).

## RESUME

Ce travail propose une nouvelle approche pour la caractérisation de propriétés de transport de composants et matériaux thermoélectriques, basée sur l'analyse en régime harmonique des réponses thermique et électrique de composants. Ce régime a été peu étudié en thermoélectricité, à cause de la nature fortement non-linéaire des phénomènes thermoélectriques. Il présente cependant plusieurs avantages, d'une part, l'utilisation de systèmes de mesures synchrones, connus pour sa résolution et sa capacité de rejet au bruit; d'autre part, la possibilité d'étudier l'intégralité de propriétés thermoélectriques : le coefficient Seebeck, la conductivité thermique, la résistivité électrique, mais également la diffusivité thermique, et les résistances thermiques d'interface, ces dernières ont été rarement étudiées, puisque difficiles à mesurer.

Les effets thermoélectriques ont été modélisés en régime oscillant en utilisant la méthode des quadripôles thermiques, permettant de prédire des grandeurs pertinentes de la réponse d'un couple thermoélectrique, telles que le champ de température et la tension aux bornes du composant. L'étude de la sensibilité du modèle a dévoilé des zones privilégiées pour l'extraction de propriétés du composant.

Deux bancs de mesure équivalents sont proposés :

1. Un banc de mesure AFM thermique (S<sub>Th</sub>M) pour la mesure du champ de température. Un modèle prenant en compte l'interaction entre la pointe S<sub>Th</sub>M et l'échantillon a été développé pour effectuer le calibrage de l'instrument.
2. Un banc photo-thermique, où le composant est excité par une source laser qui balaye sa surface, induisant par échauffement une tension Seebeck, tension mesurée pour diverses positions du faisceau chauffant.

Aux mesures obtenues sur les bancs mentionnés, sont associés des modèles aux quadripôles thermiques permettant la caractérisation intégrale de composants thermoélectriques, des propriétés intrinsèques des matériaux qui les constituent, et des propriétés d'interfaces.

## MOTS CLES

Propriétés thermoélectriques, Résistances thermiques de contact, Méthode des quadripôles thermiques, Scanning Thermal Microscopy (S<sub>Th</sub>M), Méthodes photothermiques, Méthodes inverses, Facteur de mérite.

## SUMMARY

This work proposes a new approach for the characterization of thermoelectric devices and material transport properties, it is based on the harmonic regime analysis of the thermal and electric responses of thermoelectric systems. This regime has hardly ever been studied in thermoelectricity, because of the strongly non-linear nature of the thermoelectric phenomena, but it has several advantages. Firstly, it allows using lock-in schemes, the most accurate and noise-rejecting measurement approach known nowadays. Additionally, the harmonic responses is extremely rich in information regarding thermoelectric properties. It allows determining the Seebeck coefficient, thermal conductivity, the electrical resistance, and also thermal diffusivity, and even thermal contact resistances, these last were seldom studied, since difficult to measure.

The thermoelectric phenomena have been theoretically characterized by means of the thermal quadrupoles method, in order to predict the response of a classic thermoelectric component, such as the temperature field and the voltage of the component. The sensitivity of the model revealed several privileged zones for the extraction of thermoelectric properties.

Two equivalent experimental setups are proposed:

1. A thermal bench using a S<sub>Th</sub>M (Scanning Thermal Microscope) for the measurement of the temperature field. A model taking into account the interaction between the S<sub>Th</sub>M probe and the sample is developed in order to calibrate the bench.
3. A photothermal bench, where the component is excited by a heating laser beam, scanning the sample surface, and the laser-induced Seebeck voltage is measured for each heating beam position.

Measurements obtained from the above mentioned benches, each one associated to a thermal quadrupoles model, allow the characterization of thermoelectric components, including the intrinsic thermoelectric properties of the materials composing the sample, and the interface thermal resistances.

## KEY WORDS

Thermoelectric properties, Thermal contact resistances, Thermal quadrupoles method, Scanning thermal microscopy (S<sub>Th</sub>M), Photothermal methods, Figure of merit, Identification procedures.