



HAL
open science

Étude des phénomènes de transport thermique par radiométrie infrarouge et photothermoélectricité

Michaël Depriester

► **To cite this version:**

Michaël Depriester. Étude des phénomènes de transport thermique par radiométrie infrarouge et photothermoélectricité. Physique [physics]. Université du littoral Côte d'Opale - ULCO, 2017. tel-04574934

HAL Id: tel-04574934

<https://ulco.hal.science/tel-04574934>

Submitted on 14 May 2024

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

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

Public Domain



Étude des phénomènes de transport thermique par radiométrie infrarouge et photothermoélectricité

Habilitation à diriger les recherches

Membres du jury :

Jean-Luc BATTAGLIA	Professeur des universités <i>Université de Bordeaux</i>	Rapporteur
Benjamin REMY	Professeur des universités <i>Université de Lorraine, Nancy</i>	Rapporteur
David SMITH	Professeur des universités <i>Université de Limoges</i>	Rapporteur
Gérard LOUIS	Professeur émérite <i>Université Paris Descartes</i>	Examineur
Abdelhak HADJ SAHRAOUI	Professeur des universités <i>Université du Littoral Côte d'Opale</i>	Examineur

par Michaël Depriester

Table des matières

1	Caractérisation des matériaux solides et liquides par radiométrie photothermique infrarouge	7
1.1	Introduction	7
1.2	Théorie du signal photoradiométrique	8
1.3	Dispositif expérimental	10
1.4	Caractérisation thermique d'un système multicouche	11
1.5	Caractérisation thermique de matériaux thermoélectriques en fonction de la température	14
1.6	Caractérisation thermique des liquides par radiométrie infrarouge	15
1.6.1	Théorie	15
1.6.2	Preuve de concept : caractérisation thermique du glycerol	18
1.6.3	Preuve de concept : caractérisation thermique du 4-cyano-4'-pentylbiphenyl	18
1.6.4	Discussion	21
1.7	Conclusion	21
2	Étude du transport thermique dans les matériaux thermoélectriques	22
2.1	Introduction	22
2.2	Les matériaux thermoélectriques	23
2.2.1	L'effet Seebeck	23
2.2.2	L'effet Peltier	23
2.2.3	Performances des matériaux thermoélectriques pour la conversion d'énergie	23
2.2.4	Matériaux thermoélectriques émergents et leurs comportements thermiques	26
2.3	Théorie du signal photothermoélectrique	28
2.3.1	Phénomènes de couplage en régime harmonique	28
2.3.2	Expression du signal photothermoélectrique en régime harmonique pour une distribution de température unidimensionnelle	30
2.4	Caractérisation thermique des matériaux thermoélectriques à l'état solide	32
2.4.1	Modélisation du potentiel électrique en distribution unidimensionnelle	32
2.4.2	Modélisation du potentiel électrique en distribution tridimensionnelle	33
2.4.3	Études théoriques	34
2.4.4	Dispositif expérimental	37
2.4.5	Résultats expérimentaux	39
2.4.6	Les matériaux thermoélectriques comme capteurs photothermiques	42
2.5	Étude des performances de conversion énergétique de composites à base de polymères	43
2.5.1	Nanocomposites à base de polyaniline et de nanotubes de carbone	44
2.5.2	Composites à base de polyaniline et de particules d'argent	45
2.6	Caractérisation thermique des matériaux thermoélectriques à l'état liquide	45
2.6.1	Caractérisation des liquides thermoélectriques par analyse fréquentielle	46

2.6.2	Utilisation des liquides thermoélectriques comme capteurs : caractérisation de matériaux à l'état solide	48
2.7	Conclusion	51
3	Perspectives	53
3.1	Étude des transitions de phase des matériaux thermoélectriques	53
3.2	Exploration de la voie des liquides ioniques et des gels	54
3.3	Amélioration de la conductivité électrique des liquides thermoélectriques	54
3.4	Exploration des thermoélectriques hybrides solides/liquides	55
3.5	Caractérisation de couches minces thermoélectriques	55
3.6	Conception de capteurs photothermoélectriques pour les basses températures	57
3.7	Caractérisation des paramètres de transport des semi-conducteurs par effet Dember en régime harmonique	57
3.8	Projets en cours	57
3.9	Conclusion	58
4	Synthèse des activités d'enseignement et de recherche	59
4.1	Curriculum vitae	59
4.1.1	Identité	59
4.1.2	Déroulement de carrière	59
4.1.3	Formation académique	59
4.2	Activités pédagogiques	60
4.2.1	Présentation des activités d'enseignement	60
4.2.2	Présentation synthétique des enseignements	60
4.2.3	Responsabilités pédagogiques	61
4.2.4	Opérations de popularisation de la science	61
4.3	Liste des publications	62
4.4	Conférences	63
4.5	Activités d'encadrement	65
4.5.1	Encadrement doctoraux	65
4.5.2	Stages d'initiation à la recherche en master	65
4.5.3	Projets, distinctions & expertises	66
5	Sélection d'articles	75
5.1	Thermal Parameter Extraction of a Multilayered System by a Genetic Algorithm, Int J Thermophys (2013) 34 :1569-1578	75
5.2	Improved methods for measuring thermal parameters of liquid samples using photothermal infrared radiometry, Meas. Sci. Technol. 24 (2013) 025603	86
5.3	Maxwell-Wagner-Sillars effects on the thermal-transport properties of polymer-dispersed liquid crystals, Meas. Sci. Technol., Phys. Rev. E 89, 022511 (2014)	96
5.4	Photothermoelectric effect as a means for thermal characterization of nanocomposites based on intrinsically conducting polymers and carbon nanotubes, Journal of Applied Physics 113, 044502 (2013)	105
5.5	Electrical and thermal transport properties of polyaniline/silver composites and their use as thermoelectric materials, Synthetic Metals 199 (2015) 196-204	112
5.6	General approach of the photothermoelectric technique for thermal characterization of solid thermoelectric materials, J. Phys. D : Appl. Phys. 50 (2017) 265501	122

Introduction générale

La connaissance des paramètres thermiques des matériaux et leurs évolutions avec les conditions de l'environnement (température, champ électrique externe, etc.) est capitale dans le dimensionnement des dispositifs techniques comme par exemple l'isolation et la dissipation de chaleur par les dispositifs mécaniques, électriques ou encore électroniques. D'un point de vue fondamental, la structure d'un matériau est reliée à ses propriétés de transport se manifestant à l'échelle macroscopique. Des modifications de cette structure peuvent être sondées à travers les changements des propriétés thermophysiques qui en résultent. Parmi les différents moyens de mesure des paramètres thermiques, les techniques photothermiques occupent une place de choix. Ces techniques consistent à illuminer un matériau avec un faisceau lumineux modulé ou pulsé et à analyser la réponse en température dans le domaine fréquentiel ou temporel. Les puissances lumineuses utilisées sont relativement modestes, en conséquence, l'échauffement est faible ce qui confère à ces techniques une bonne résolution en température et permet de préserver les échantillons. Les concepteurs de ces dispositifs ont dû rivaliser d'ingéniosité pour détecter de faibles variations de température, le moyen de détection utilisé définira ainsi le nom d'une technique photothermique particulière. Au cours de ma carrière, j'ai principalement utilisé et contribué au développement de deux d'entre elles dont il sera question dans ce mémoire : une première sans contact, la radiométrie infrarouge et une seconde avec contact, la photothermoélectricité.

Différents types de matériaux ont été étudiés, une fraction conséquente des études réalisées a concerné des composites, en majorité des polymères dans lesquels ont été ajoutés des particules ou des structures conductrices ou encore des cristaux liquides pour former des PDLC (*Polymer dispersed liquid crystals*). C'est au cours d'une de ces études qui s'intéressait aux propriétés thermoélectriques de composites polyaniline/nanotubes de carbone que nous eûmes l'idée d'analyser la force électromotrice générée consécutivement à un échauffement périodique. Après avoir développé la théorie reliant la tension Seebeck en régime harmonique aux paramètres thermiques, nous avons pu proposer une procédure qui permet de mesurer les paramètres thermiques de ces composites. Nous avons appelé cette technique « photothermoélectricité (PTE) ». Une technique similaire en régime temporel avait été proposée en 1986 par Sasaki *et al.*, mais semble être restée étonnamment ignorée de la part de la communauté des photothermiciens malgré la simplicité du dispositif.

Ce développement a coïncidé avec le démarrage des thématiques liées à l'énergie au sein du laboratoire, en particulier les dispositifs de récupération des énergies fatales dont la thermoélectricité fait partie. Dans les matériaux thermoélectriques, la conductivité thermique joue un rôle important puisqu'elle est reliée à l'efficacité de conversion. La photothermoélectricité offre une possibilité de mesurer directement cette grandeur physique sans recourir à un capteur externe, le matériau analysé délivrant lui-même le signal.

Le travail qui sera présenté dans les pages suivantes est pour partie le fruit du travail réalisé durant deux thèses, celle de Maju Kuriakose et de Karim Touati dont j'ai assuré le co-

encadrement. Sans leur détermination à accomplir leur projet, ce mémoire n'aurait pu voir le jour. Ce travail a permis de renforcer des collaborations comme celle avec l'équipe de D. Dardlat du *Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii Izotopice si Moleculare* de Cluj-Napoca en Roumanie, mais également d'en initier d'autres avec des groupes reconnus à l'échelle nationale et internationale dans le domaine de la thermoélectricité comme avec E. Guilmeau du CRISMAT de Caen, A. Sotelo de l'Université de Saragosse, D. Hourlier de l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologies de Lille, et le Laboratoire de Matériaux Composites de l'équipe d'A. Maaroufi de Rabat.

Ce mémoire d'Habilitation à Diriger les Recherches est divisé en cinq chapitres. Le premier donnera quelques-uns des résultats obtenus à l'aide de la radiométrie infrarouge suite à mon travail doctoral. En particulier, sera présenté l'étude de couches minces superposées et l'extension de la radiométrie infrarouge aux matériaux en phase liquide. Le second chapitre est dédié aux matériaux thermoélectriques. La technique photothermoélectrique sera présentée, la théorie et son domaine de validité seront décrits. Nous verrons que la conductivité électrique des matériaux thermoélectriques joue un rôle important dans la formation du signal photothermoélectrique. Quelques résultats obtenus sur différents types de matériaux seront présentés. En particulier, sera exposé les résultats d'une étude réalisée sur des composites à matrice polyaniline où la radiométrie infrarouge et la photothermoélectricité avaient été utilisées de concert afin de déterminer les conductivités thermiques de ces structures et ainsi permettre le calcul de leurs facteurs de mérite. Nous avons par la suite étendu la technique photothermoélectrique à l'étude des paramètres thermiques des thermoéléments à l'état liquide. Nous proposons d'utiliser ces liquides comme capteurs pour caractériser thermiquement des solides. Le troisième chapitre abordera les suites qui pourraient être données à ce travail. Puisque l'Habilitation à Diriger les Recherches vise également à évaluer les activités administratives et d'enseignement, une synthèse de celles-ci sera réalisée au quatrième chapitre. À la fin du mémoire, une sélection d'articles sera proposée.

Chapitre 1

Caractérisation des matériaux solides et liquides par radiométrie photothermique infrarouge

1.1 Introduction

Proposée par Nordal et Kanstad en 1979 comme une nouvelle technique spectroscopique [1], la radiométrie infrarouge (PTR) a connu des extensions successives. Santos et Miranda ont exprimé le signal photoradiométrique en fonction des paramètres thermiques d'un matériau opaque à l'intégralité des longueurs d'ondes pour une propagation unidimensionnelle de la chaleur [2]. Cette théorie a été étendue par R. D. Tom *et al.* [3] aux matériaux semi-transparents au rayonnement infrarouge, où les radiations proviennent de l'intérieur du matériau et non plus seulement de sa surface. Par la suite, le cas de deux matériaux semi-transparents superposés a également été traité par Égée *et al.* [4] en tenant compte des effets de la résistance thermique de l'interface séparant les deux milieux. Ensuite, l'expression du signal PTR a été donnée dans le cas d'une propagation tri-dimensionnelle de la chaleur au sein du matériau investigué par Fabbri *et al.* [5]. Le signal PTR a également été calculé pour des géométries plus complexes que de simples plaques comme des cylindres [6] ou des sphères [7]. La mesure des paramètres thermiques [5, 8, 9], les résistances thermiques d'interface [10, 11] et de la conductivité des délaminations [12] sont parmi les applications les plus courantes de cette technique. La radiométrie photothermique peut également servir à déterminer l'épaisseur d'une couche déposée sur un substrat [13]. Parmi les applications, on trouve également la reconstruction des profils de paramètres thermiques au sein d'une structure (*depth profiling*) [14, 15, 16] ainsi que la caractérisation des paramètres de transport électronique des semiconducteurs par la séparation de la composante d'origine thermique de la composante due aux porteurs de charge sur le signal [17, 18]. Une variante de la PTR appelée *Photo-Carrier Radiometry* (PCR) a d'ailleurs été développée à cette dernière fin par le groupe de A. Mandelis. Ici, à la différence de la PTR classique détectant le rayonnement dans une gamme de longueurs d'onde s'étendant entre 2 et 12 μm , la PCR détecte le rayonnement infrarouge dans une gamme de longueurs d'onde inférieure à 1,8 μm où seule la composante due aux porteurs de charge est présente dans le signal [19, 20]. Les travaux que j'ai menés s'inscrivent modestement dans ce récit. La radiométrie infrarouge fut la première technique photothermique sur laquelle j'ai effectué des recherches. Dans le cadre de ma thèse, nous avons proposé une méthode analytique afin de déterminer les paramètres thermiques d'une plaque ou d'une couche mince déposée sur un substrat [21]. Une procédure permettant d'obtenir les paramètres thermiques de matériaux à l'état solide à une fréquence de modulation unique a été par suite proposée [22]. Cette approche est avantageuse pour les caractérisations en température ou en fonction d'un champ électrique externe. Ces méthodes

avaient été appliquées à un composite à base de nanotubes de carbone [23]. Après ces études effectuées dans le cadre de la thèse, le dispositif expérimental a évolué afin de permettre la caractérisation de couches minces (*thin films*) empilées et de liquides. Ce chapitre montrera, de manière non exhaustive, quelques-unes des études réalisées à l'aide de cette technique.

1.2 Théorie du signal photoradiométrique

La radiométrie photothermique infrarouge (PTR), technique sans contact, est basée sur la détection de la variation de l'énergie du rayonnement infrarouge émis consécutivement à la variation de la température d'un matériau.

Tout milieu émet un rayonnement électromagnétique lorsque sa température est supérieure au zéro absolu. La densité de flux de rayonnement $W_r(T)$ émis en fonction de la température est donnée par la loi de Stefan - Boltzmann :

$$W_r(T) = \epsilon \sigma_{SB} T^4, \quad (1.1)$$

avec $\sigma_{SB} = 5,6.10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$, la constante de Stefan - Boltzmann, ϵ est l'émissivité de l'échantillon et T sa température absolue. Dans la figure 1.1, un ensemble de couches empilées repose sur un substrat thermiquement semi-infini. Lorsque la première couche (1) peut être considérée comme opaque au rayonnement infrarouge, alors la variation du flux de rayonnement infrarouge ($\delta\Phi_n$) émis par un matériau, consécutivement à une variation de la quantité de chaleur apportée à ce même matériau, peut être calculée après un développement limité à l'ordre 1 de la relation précédente [2, 4] :

$$\delta\Phi_n \approx \epsilon \sigma_{SB} T_0^3 \delta T, \quad (1.2)$$

avec $T_0 = T_e + \delta T_0$, la composante statique de la température de surface, δT_0 étant la composante continue de l'augmentation de la température de surface, T_e la température initiale de l'échantillon et δT , l'amplitude complexe de la température de surface.

Cette relation, valide quand le matériau considéré est opaque au rayonnement infrarouge, montre que la variation de flux de rayonnement infrarouge émis par un matériau est approximativement proportionnelle à la variation de sa température de surface dans le cas de faibles changements de température. Une cellule photoélectrique ou une caméra recueille le rayonnement infrarouge émis par l'échantillon et transmet l'information reçue sous la forme d'un signal électrique.

Pour obtenir un maximum de précision sur la valeur des paramètres thermiques, il est préférable que les matériaux étudiés soient opaques [24]. Cette condition peut être obtenue en déposant un dépôt opaque en surface dans le cas des matériaux massifs (*bulk*).

Lorsque le matériau est opaque dans la bande de détection du capteur alors le signal PTR détecté en configuration avant, où le capteur infrarouge est du même côté que la face illuminée, est directement fonction de la température de surface et s'écrit :

$$S_{PTR}(f) = \Gamma(f) \bar{T}_1(z=0, f), \quad (1.3)$$

avec $\Gamma(f)$ un facteur instrumental et \bar{T}_1 la composante alternative (AC) de la température de surface.

La composante AC de la température $\bar{T}_1(z=0, f)$ à la surface ($z=0$) dans le cas d'un transfert de chaleur selon la direction z pour un matériau à n couches dont la première est opaque à la lumière visible est donnée par l'expression suivante [25] :

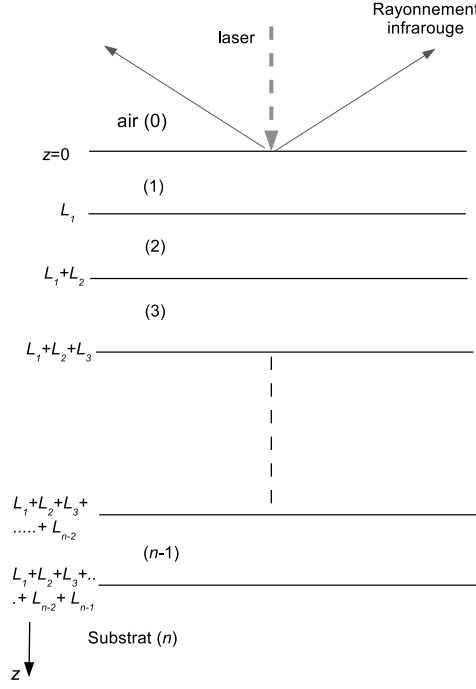


FIGURE 1.1 – Représentation schématique de la configuration à n couches utilisée en PTR.

$$\bar{T}_1(z = 0, f) = \frac{\eta I_0}{2\kappa_1 M_1} \frac{1 + \rho_{21} \exp(-2M_1 L_1)}{1 - \rho_{21} \exp(-2M_1 L_1)}, \quad (1.4)$$

avec :

$$M_i = (1 + j) \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_i}},$$

I_0 est la densité de puissance lumineuse reçue par l'échantillon, η est la fraction de la lumière absorbée par l'échantillon, f étant la fréquence de modulation et α_1 la diffusivité thermique du matériau de la couche 1. Le terme ρ_{21} dépend des couches inférieures selon [25] :

$$\begin{aligned} \rho_{21} &= \frac{(1 - b_{21}) + \rho_{32}(1 + b_{21}) \exp(-2M_2 L_2)}{(1 + b_{21}) + \rho_{32}(1 - b_{21}) \exp(-2M_2 L_2)}, \\ \rho_{32} &= \frac{(1 - b_{32}) + \rho_{43}(1 + b_{32}) \exp(-2M_3 L_3)}{(1 + b_{32}) + \rho_{43}(1 - b_{32}) \exp(-2M_3 L_3)}, \\ &\vdots \\ \rho_{i,i-1} &= \frac{(1 - b_{i,i-1}) + \rho_{i+1,i}(1 + b_{i,i-1}) \exp(-2M_i L_i)}{(1 + b_{i,i-1}) + \rho_{i+1,i}(1 - b_{i,i-1}) \exp(-2M_i L_i)}, \\ &\vdots \\ \rho_{n,n-1} &= \frac{(1 - b_{n,n-1}) + \rho_{n+1,n}(1 + b_{n,n-1}) \exp(-2M_n L_n)}{(1 + b_{n,n-1}) + \rho_{n+1,n}(1 - b_{n,n-1}) \exp(-2M_n L_n)}, \end{aligned} \quad (1.5)$$

avec

$$b_{i,i-1} = \frac{e_i}{e_{i-1}}, \quad (1.6)$$

le rapport des effusivités thermiques entre les milieux i et $i - 1$.

Lorsqu'une seule plaque (milieu 1) repose sur un substrat (milieu 2) thermiquement semi-infini, alors $\rho_{21} \rightarrow \gamma_{12}$ et l'équation 1.4 devient :

$$\bar{T}_1(z = 0, f) = \frac{\eta I_0}{2\kappa_1 M_1} \frac{1 + \gamma_{12} \exp(-2M_1 L_1)}{1 - \gamma_{12} \exp(-2M_1 L_1)}, \quad (1.7)$$

avec γ_{12} , le coefficient de réflexion des ondes thermiques à l'interface 1-2 donné par :

$$\gamma_{12} = \frac{b_{12} - 1}{b_{12} + 1}.$$

Afin d'être exploité, le signal de l'expression 1.3 doit être normalisé afin de s'affranchir de la fonction de transfert $\Gamma(f)$ difficilement quantifiable.

1.3 Dispositif expérimental

Une représentation schématique du dispositif expérimental est montrée à la figure 1.2. La source d'excitation est un laser Ventus VIS (Laser Quantum Ltd., $\lambda_{Laser} = 532$ nm, de puissance comprise entre 350 mW à 1500 mW). La modulation est réalisée en interne pour les fréquences inférieures à 10 kHz. Pour l'étude des couches minces, où des fréquences de modulation élevées sont nécessaires, un dispositif acousto-optique (IntraActionCorp) assure la modulation du faisceau laser.

Afin de pouvoir appliquer le modèle 1-D plus commode d'utilisation, il faut limiter autant que possible la présence de gradients de température latéraux. C'est pourquoi le faisceau laser est élargi autant que possible à l'aide d'un arrangement optique constitué de deux lentilles convergentes pour obtenir un spot d'un diamètre pouvant aller jusqu'à 1 cm.

Lorsque la température de l'échantillon doit être contrôlée, ce dernier est placé dans une cellule régulée en température. Une fenêtre en CaF_2 laissant passer la lumière visible incidente et une fraction importante du rayonnement infrarouge émis par l'échantillon analysé sert à fermer et à isoler thermiquement cette cellule.

Le rayonnement infrarouge provenant de l'échantillon est collecté par deux miroirs paraboliques hors axe (90 deg) recouverts d'or (Edmund Optics, 90 DEG Off Axis Parabolic, M2 R184613-10140) puis focalisé sur un détecteur HgCdTe (1 mm² de surface, Modèle : Judson Technologies J15D12-M204-S01M-60 ; bande passante : DC - 250 kHz) refroidi à la température de l'azote liquide. Une fenêtre germanium, opaque à la lumière visible mais transparente entre 2-12 μm de longueur d'onde est placée à l'ouverture du détecteur pour empêcher toute lumière visible de l'atteindre.

Le signal provenant du détecteur est converti en tension puis amplifié une première fois par un préamplificateur PA 300, puis est envoyé à l'amplificateur à détection synchrone (SIGNAL RECOVERY, modèle 7260, fréquence d'oscillation maximale de 250 kHz). Le dispositif est piloté automatiquement par ordinateur via un panneau de contrôle-commande développé sur le logiciel LabVIEW (National Instruments). La communication entre le dispositif instrumental et l'ordinateur s'effectue par le protocole IEEE GPIB.

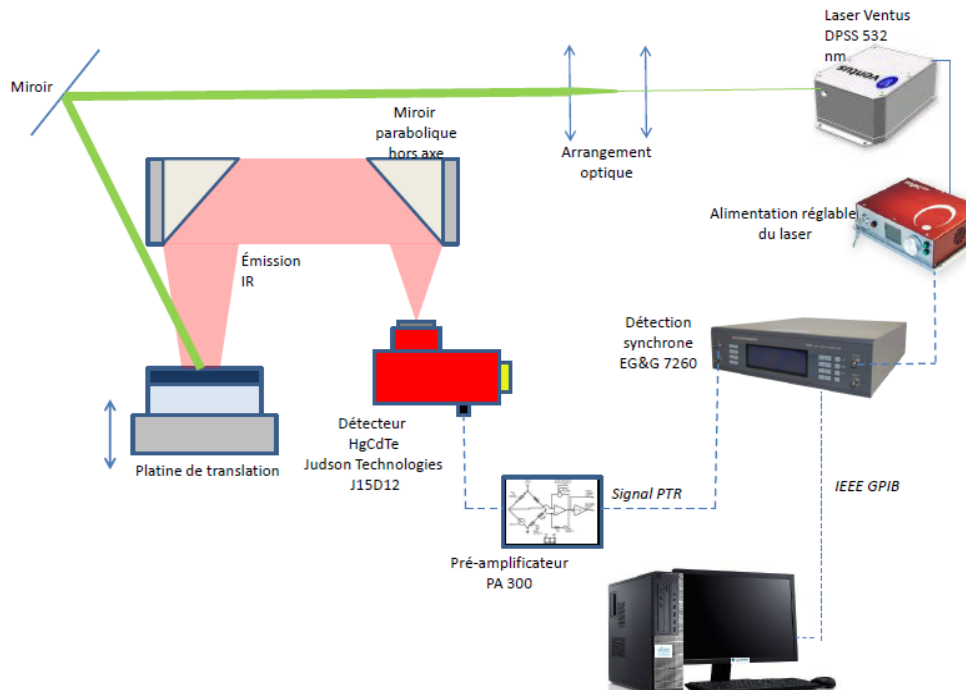


FIGURE 1.2 – Dispositif expérimental utilisé en radiométrie photothermique infrarouge.

1.4 Caractérisation thermique d'un système multicouche

Les empilements de couches minces entrent dans de nombreuses applications contemporaines telles que les composants optiques et électroniques. Connaître les paramètres thermiques de ces systèmes est un enjeu important pour leur bon dimensionnement [26]. En effet, il a été montré que la conductivité thermique d'un matériau sous la forme d'une couche mince pouvait être plus faible que la conductivité thermique rencontrée sur le même type de matériau sous forme massive (*bulk*) [27, 28]. Cette réduction est attribuée au changement de la densité d'états des phonons ainsi qu'à leurs diffusions aux interfaces [28]. En conséquence, un matériau sous forme de couche mince aura plus de difficultés à évacuer la chaleur, ce qui peut s'avérer préjudiciable en électronique où l'on cherche à limiter l'augmentation de température consécutive au fonctionnement des composants. Inversement, cet effet sera recherché dans les applications comme la thermoélectricité où l'on cherche à diminuer autant que possible la conductivité thermique, d'où l'emploi de super-réseaux consistant en un empilement de couches minces thermoélectriques. Le système que nous avons eu à caractériser est un wafer commercial (Crystal GmbH) platine-titane-silice-silicium (Pt-Ti-SiO₂-Si) reposant sur un substrat représenté à la figure 1.3.

Reconstruire le profil (*depth profiling*) des paramètres thermiques d'un système composé de plusieurs couches empilées à partir d'un signal PTR nécessite de résoudre un problème mal posé, cela signifie que des signaux très similaires peuvent être obtenus à partir d'une combinaison de paramètres différents [29]. Il est alors nécessaire d'explorer un espace de solutions complexe avec de nombreux minima locaux. Tout l'enjeu consiste à trouver parmi l'ensemble des minima, le minimum global. Dans ce type de tâche, les techniques d'optimisation classiques (Gauss-Newton, *steepest descent*, Levenberg-Marquardt, ...) échouent généralement à le localiser. Il existe de nombreuses stratégies afin de résoudre ce type de problème (régularisation de Tikhonov [30, 31, 32], réseaux neuronaux [33, 34, 35], colonies de fourmis [36], recuit simulé [37], optimisation par essais particuliers [38]), ici nous avons choisi d'utiliser les algorithmes génétiques [39]. Quelques auteurs ont déjà utilisé cette dernière approche comme Li Voti *et*

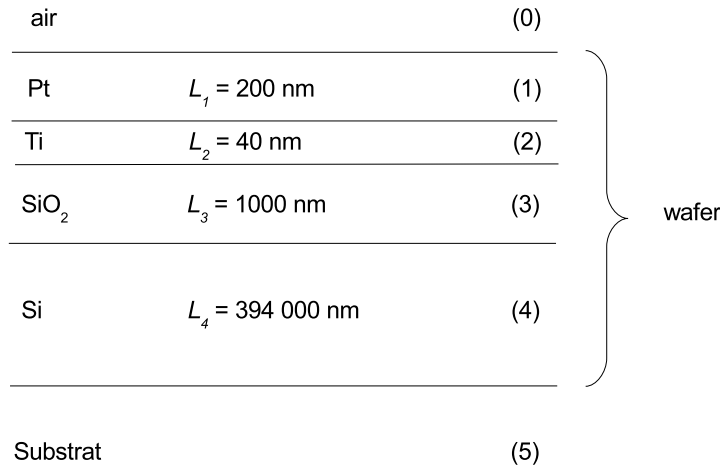


FIGURE 1.3 – Représentation du système à plusieurs couches empilées étudié.

al. [40, 41] et Orain *et al.* [42] pour résoudre des problèmes de reconstruction de profils par techniques photothermiques.

Les algorithmes génétiques sont une approche probabiliste qui consistent à mimer le processus de sélection naturelle en sélectionnant à chaque itération les gènes (ici les paramètres thermiques) conduisant aux meilleures solutions, à les reproduire, les combiner et à les muter. Le lecteur pourra trouver de plus amples informations concernant ces algorithmes dans des livres spécialisés [43, 44].

La figure 1.4 montre les signaux PTR obtenus avec deux types de substrat, de l'eau et de l'air. La normalisation a été effectuée avec un carbone vitreux épais de 3 mm. Les signaux normalisés ainsi obtenus sont représentés figure 1.5. La déviation entre les 2 signaux à basses fréquences montre que le signal est sensible à l'intégralité des couches de l'échantillon. Afin d'obtenir un signal d'amplitude significatif aux fréquences les plus élevées, le faisceau laser n'a pas été élargi, c'est pourquoi les fréquences inférieures à 50 Hz ont été ignorées afin d'éviter la manifestation d'effets 3D. Ces signaux ont été simultanément ajustés par l'eq. 1.4 après normalisation à l'aide d'un algorithme génétique. L'amplitude et la phase ont été toutes deux utilisées afin de limiter les possibilités de dégénérescences entre paramètres. Les résultats de cette procédure sont donnés au tableau 1.1 .

Les paramètres thermiques des différentes couches ont ainsi pu être déterminés. L'incertitude statistique sur chaque paramètre a pu être estimée en modifiant les autres paramètres du problème autour de leurs valeurs ajustées et en recalculant à chaque fois la valeur du χ^2 . Les résultats concernant la couche de titane sont sujets aux erreurs les plus importantes car cette couche est thermiquement trop mince pour que le signal y soit vraiment sensible. Dans le cas de la couche de platine, les erreurs sont plus importantes que celles concernant la couche de silice et la couche de silicium parce que la couche de platine n'a pas une épaisseur suffisante pour être analysée dans une gamme de fréquence où cette couche est quasi-thermiquement épaisse, zone où la plus grande sensibilité aux paramètres thermiques est rencontrée. De plus, la différence entre les paramètres thermiques obtenus par ajustement et les paramètres thermiques de la littérature (53 % dans le cas de la diffusivité thermique du platine) peut être due à de multiples causes ou

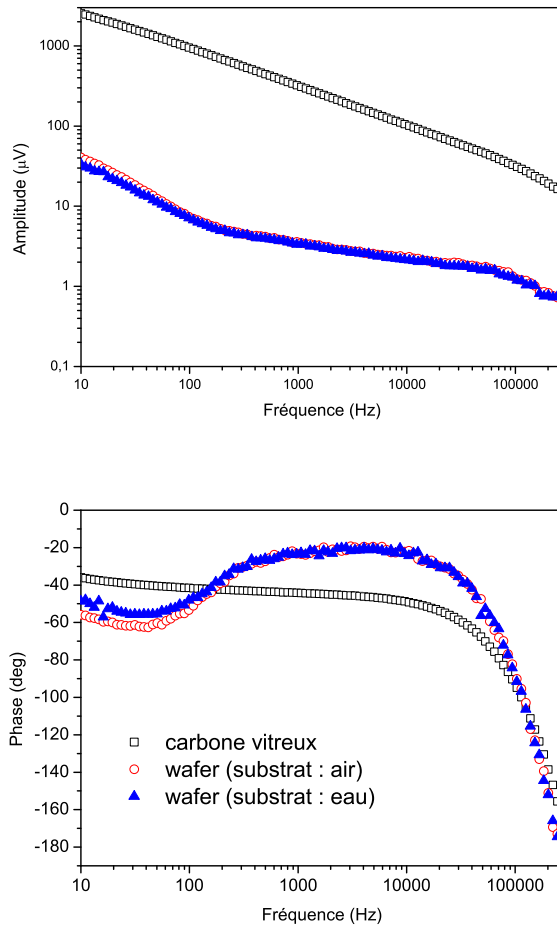


FIGURE 1.4 – Amplitude et phase des signaux PTR obtenus avec le wafer Pt-Ti-SiO₂-Si lorsque de l'eau et de l'air sont utilisés comme substrat. Un carbone vitreux de 3 mm d'épaisseur est utilisé pour la normalisation.

Matériau	Paramètre	Valeur	Erreur χ^2 (95 % confiance)	Écart à la littérature
Pt	α_1	$1.14 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\pm 35 \%$	-53.5 %
Ti	α_2	$6.90 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\pm 41 \%$	-22 %
SiO ₂	α_3	$8.31 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\pm 3,4 \%$	-12 %
Si	α_4	$6.66 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\pm 12 \%$	-2 %
Pt	e_1	$14\,700 \text{ W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	$\pm 23 \%$	5 %
Ti	e_2	$7920 \text{ W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	$\pm 85 \%$	13 %
SiO ₂	e_3	$1590 \text{ W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	$\pm 18 \%$	6 %
Si	e_4	$13\,800 \text{ W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	$\pm 3\%$	-28 %

TABLE 1.1 – Valeurs des paramètres thermiques extraits des données expérimentales par algorithmes génétiques associées à la confiance en ces valeurs.

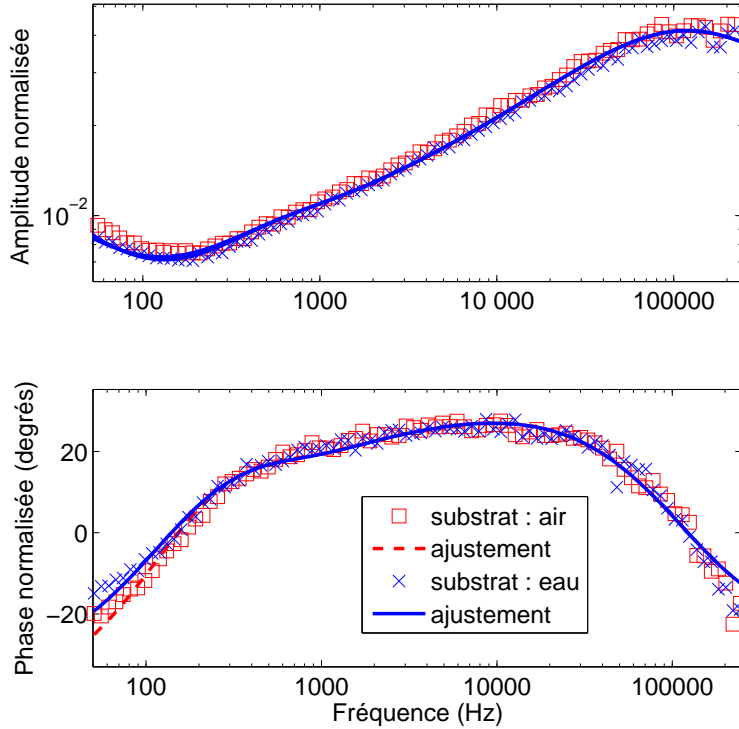


FIGURE 1.5 – Amplitude et phase des signaux PTR normalisés. Les traits continus représentent l’ajustement numérique des données par algorithmes génétiques.

à une combinaison de ces causes comme : une erreur sur l’épaisseur, des effets d’interface, des effets d’échelle [45], la porosité[46, 47] et des résistances thermiques de contacts [48] non prises en compte dans le modèle.

1.5 Caractérisation thermique de matériaux thermoélectriques en fonction de la température

La radiométrie infrarouge a été utilisée pour la caractérisation thermique d’oxydes thermoélectriques $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ entre la température ambiante et 200°C . Ces matériaux ont été élaborés par l’équipe d’Andrès Sotelo de l’université de Saragosse. Ces oxydes thermoélectriques présentent l’avantage d’être fabriqués avec des éléments abondants, économiquement abordables et non toxiques. Le but de l’équipe espagnole était de tester différentes voies de fabrication (la coprécipitation au carbonate d’ammonium, par coprécipitation à l’acide oxalique, par broyage à attrition et à l’état solide) sur les performances thermoélectriques. Pour déterminer le facteur de mérite ZT , déterminer la conductivité thermique était nécessaire, ce fut notre contribution dans cette étude effectuée dans le cadre de notre collaboration avec l’Université de Saragosse. Le détail de la procédure d’élaboration peut être trouvé dans la littérature [49]. L’échantillon a été placé dans un platine chauffante de marque Linkam afin d’assurer le contrôle en température de l’échantillon. La figure 1.6-a) montre le signal PTR normalisé obtenu en fonction de la fréquence à la température ambiante de 150°C pour un échantillon préparé selon la technique de la coprécipitation au carbonate d’ammonium. Les paramètres thermiques ont été extraits du signal par l’ajustement numérique de la phase à partir des expressions 1.7 et 1.8 après normalisation. L’évolution de la conductivité thermique a ainsi pu être déterminée à l’aide de la relation $\kappa = e\sqrt{\alpha}$ dans la plage température allant de l’ambient à 200°C pour les oxydes

thermoélectriques $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ préparés selon les différentes méthodes (figure 1.6-b)).

Pour chacun des matériaux, la conductivité ne change globalement pas avec la température, on constate cependant une nette différence de conductivité thermique entre les différents modes de préparation. Cette différence de conductivité thermique est corrélée à la porosité qui diffère selon les modes de préparation des matériaux comme en atteste les images de la figure 1.7.

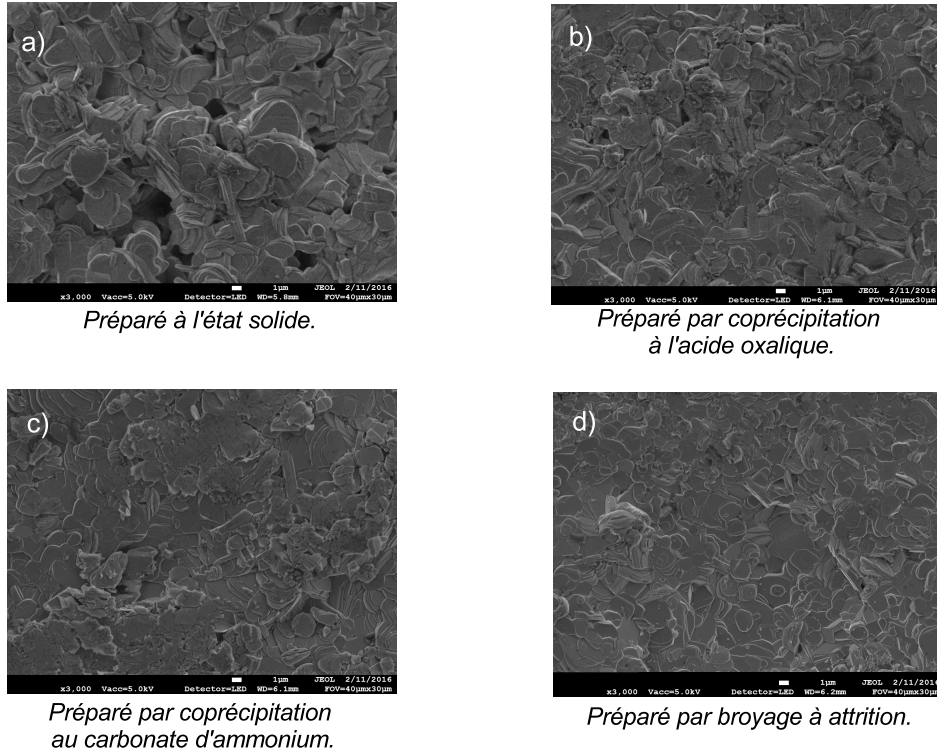


FIGURE 1.7 – Images de microscopie électronique à balayage d'oxydes $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ préparés a) à l'état solide, b) par coprécipitation à l'oxyde oxalique, c) par coprécipitation au carbonate d'ammonium, d) par broyage à attrition.

1.6 Caractérisation thermique des liquides par radiométrie infrarouge

Pour la caractérisation thermique des matériaux à l'état liquide, la photopyroélectricité (PPE) est la technique de référence permettant d'étudier l'évolution des paramètres thermiques avec une grande résolution en température. Dans certaines situations expérimentales, il peut être intéressant d'effectuer une mesure à distance, c'est pourquoi nous avons adapté la radiométrie infrarouge à la caractérisation des liquides [50].

1.6.1 Théorie

Nous avons proposé plusieurs configurations [50], ici nous traiterons uniquement de la configuration dite « détection arrière » (*back configuration*, B-PTR) qui permet d'obtenir l'intégralité des paramètres thermiques avec une bonne précision. Cette configuration est montrée à la figure 1.8. Il s'agit d'un système composé de 3 milieux superposés : le liquide à caractériser est emprisonné entre un milieu transparent dans le visible comme le quartz et une lame de fluorine (CaF_2). Ces deux milieux transparents se doivent d'être de natures différentes (idéalement les

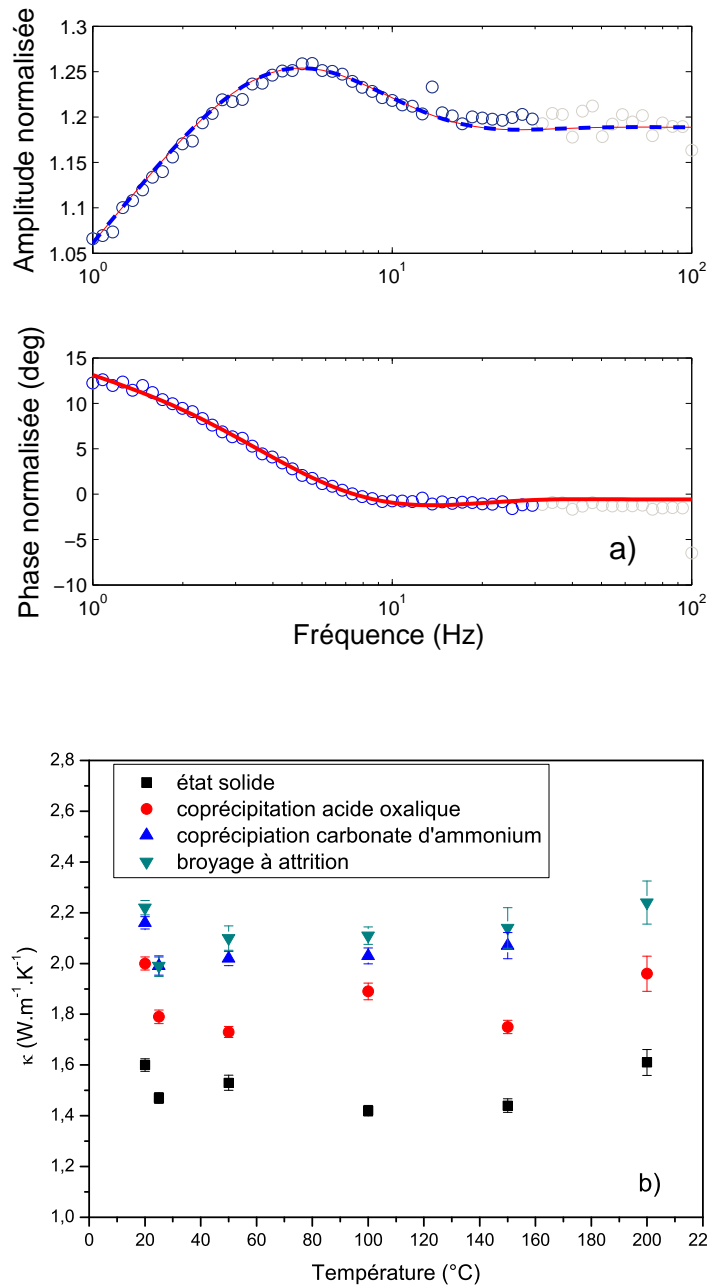


FIGURE 1.6 – a) Évolution du signal normalisé concernant le $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ préparé par coprécipitation au carbonate d'ammonium à la température de 150°C . Seule la phase normalisée à été ajustée numériquement à l'aide des eq. 1.7 et 1.8 après normalisation. Le trait continu rouge représente l'ajustement numérique de la phase normalisée. Le trait bleu pointillé correspond à l'amplitude normalisée théorique calculée à partir des paramètres thermiques déterminés à partir de l'ajustement de la phase normalisée. b) Évolution de la conductivité thermique des oxydes thermoélectriques $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ selon le mode de préparation avec la température.

effusivités doivent être les plus différentes possibles). La fluorine, placée du côté du capteur HgCdTe, est transparente à l'infrarouge pour laisser passer le rayonnement en provenance du liquide. Chacun de ces milieux transparents doit être suffisamment épais pour qu'ils puissent être considérés comme thermiquement semi-infinis. Puisque la détection s'effectue en configuration arrière, le développement théorique décrit à la section 1.2 doit être adapté car le signal PTR est alors proportionnel à la température en face arrière $\bar{T}_1(z = L_1, f)$.

$$S_{PTR}(f) = \Gamma(f)\bar{T}_1(z = L_1, f), \quad (1.8)$$

La température en face arrière est alors donnée par la relation suivante :

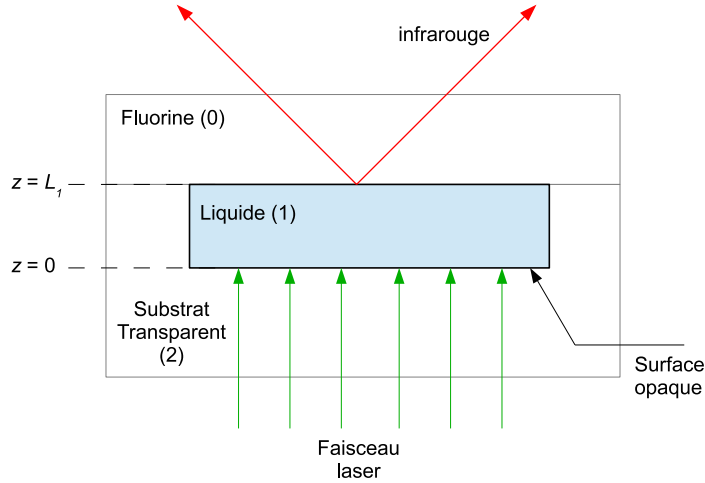


FIGURE 1.8 – Représentation schématique de la configuration « détection arrière ».

$$\bar{T}_1(z = L_1, f) = \frac{\eta I_0}{2\kappa_1 M_1} \left(\frac{2}{(1 + b_{01})(1 + b_{21}) \exp(M_1 L_1) - (1 - b_{01})(1 - b_{21}) \exp(-M_1 L_1)} \right), \quad (1.9)$$

avec :

$$b_{01} = \frac{e_0}{e_1} \quad ; \quad b_{21} = \frac{e_2}{e_1}.$$

Les indices 0, 1 et 2 se réfèrent respectivement au CaF_2 , le liquide investigué et le substrat transparent. La normalisation est effectuée à l'aide d'un liquide de référence dont les paramètres thermiques sont connus. L'expression du signal normalisé est alors donnée par :

$$S_{norm} = \frac{e'_1 (1 + b'_{01}) (1 + b'_{21}) \exp(M'_1 L_1)}{e_1 (1 + b_{01}) (1 + b_{21}) \exp(M_1 L_1)} \left[\frac{1 - R'_0 R'_2 \exp(-2M'_1 d)}{1 - R_0 R_2 \exp(-2M_1 L_1)} \right], \quad (1.10)$$

avec

$$R_0 = \frac{1 - b_{01}}{1 + b_{01}} \quad ; \quad R_2 = \frac{1 - b_{21}}{1 + b_{21}}. \quad (1.11)$$

Les grandeurs en « ' » se réfèrent au liquide de référence. Dans certaines conditions expérimentales comme lors d'études en fonction de la température ou en fonction d'un champ

électrique ou magnétique externe, il peut être intéressant de travailler à une fréquence de modulation fixe. Une procédure combinant à la fois l'amplitude et la phase du signal PTR normalisé en configuration arrière (eq. 1.10) a été proposée. Lorsque l'échantillon est dans un régime quasi-thermiquement épais ($\mu_1 \approx L_1$), alors le terme ($\exp(-2M_1L_1) \approx 0$) peut être négligé et on montre alors que la diffusivité thermique peut être calculée selon la relation :

$$\alpha_1 = \left(\frac{L_1 \sqrt{\alpha'_1 \pi f}}{L_1 \sqrt{\pi f} - \theta \sqrt{\alpha'_1}} \right)^2, \quad (1.12)$$

ainsi que l'effusivité thermique :

$$e_1 = -\frac{1}{2} \left\{ L - R + \sqrt{(L - R)^2 - 4J} \right\}, \quad (1.13)$$

avec,

$$R = \frac{\exp(\theta_N)}{e'_1 A_N} ((e_1^2)' + e_1 L + J), \quad L = e_0 + e_2 \quad \text{et} \quad J = e_0 e_2.$$

A_N et θ_N sont respectivement l'amplitude et la phase du signal normalisé expérimental.

1.6.2 Preuve de concept : caractérisation thermique du glycérol

La théorie précédemment décrite a été utilisée pour caractériser du glycérol dont les propriétés thermiques sont bien connues. De l'eau a été utilisée comme matériau de référence. À titre d'information, les paramètres thermiques de la littérature des éléments intervenant dans l'expérience sont rappelés au tableau 1.2.

Matériau	Diffusivité ($m^2.s^{-1}$)	Effusivité ($W.s^{1/2}.m^{-2}.K^{-1}$)	Conductivité ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
Fluorine ^a	$3,58.10^{-6}$	5135	9,71
Quartz	$8,4.10^{-7}$	1590	1,46
Eau ^b	$1,43.10^{-7}$	1581,4	0,598
Glycérol [51]	$9,45.10^{-8}$	933	0,287

^a Données du fabricant, Crystran Ltd.

^b valeur à 20°C , [56]

TABLE 1.2 – Paramètres thermiques de la littérature des éléments intervenant dans l'expérimentation.

La figure 1.9 montre le résultat de l'ajustement numérique des données expérimentales recueillies lors d'un balayage en fréquence, la cellule utilisée a une épaisseur $L_1 = 50 \mu m$. Les paramètres issus de l'ajustement sont $\alpha_1 = (9,43 \pm 0,02).10^{-8} m^2.s^{-1}$, $e_1 = 945 \pm 3 (W.s^{1/2}.m^{-2}.K^{-1})$, ce qui correspond aux valeurs de la littérature disponibles pour le glycérol [51, 52].

1.6.3 Preuve de concept : caractérisation thermique du 4-cyano-4'-pentylbiphenyl

Les cristaux liquides constituent une des thématiques du laboratoire [53, 54, 55], c'est pourquoi la méthode précédemment développée pour l'investigation des liquides a été appliquée à ce type de matériaux. Toujours afin de valider l'approche expérimentale, le 5 CB (4-cyano-4'-pentylbiphenyl, $C_{18}H_{19}N$), cristal liquide bien connu et intensivement investigué, a été également

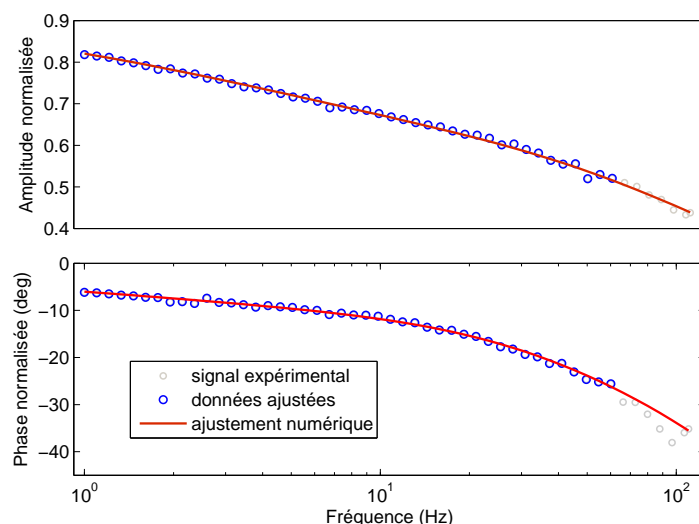


FIGURE 1.9 – Évolution de l’amplitude et de la phase du signal normalisé expérimental en fonction de la fréquence de modulation f . L’amplitude et la phase du signal ont été ajustés simultanément par l’éq. 1.10.

étudié par la PTR en configuration arrière. Le comportement du 5 CB a été analysé dans deux cas de figures : 1-) sous l’action d’un champ électrique externe et 2-) lorsque le matériau est soumis à un balayage en température.

Effet d’un champ électrique sur les paramètres thermiques du 4-cyano-4’-pentylbiphenyl

Pour étudier l’effet d’un champ électrique externe sur les paramètres thermiques, plusieurs balayages en fréquence sous différents champs électriques externes ont été réalisés. Les évolutions de la diffusivité et de l’effusivité thermiques en fonction de l’amplitude d’un champ électrique externe sont respectivement représentés à la figure 1.10-a) et b) à une température de 28°C.

L’effet du champ électrique sur les paramètres thermiques est clairement visible, celui-ci a pour effet d’aligner les molécules du cristal liquide dans la direction du champ électrique. Pour un champ électrique nul, les directeurs des molécules de cristal liquide sont orientés aléatoirement. Plus la valeur du champ électrique sera élevée, plus la tendance des molécules à être orientées selon la direction de ce même champ sera grande. Cela se traduit par un accroissement de la valeur de la conductivité thermique dans la direction de ce champ.

Effet de la température sur les paramètres thermiques du 4-cyano-4’-pentylbiphenyl

L’évolution des paramètres thermiques du 5 CB avec la température a pu être observée aux alentours de la transition de phase nématique \rightarrow isotrope. L’étude a été effectuée à la fréquence $f=32$ Hz maintenue constante durant la montée en température s’effectuant selon une rampe de pente fixe. La figure 1.11 montre l’évolution respective de la diffusivité, de l’effusivité et de la conductivité thermiques en fonction de la température. Ces deux premières quantités ont été obtenues à partir de l’amplitude et de la phase du signal normalisé en utilisant les relations 1.12 et 1.13. La conductivité thermique est obtenue par la relation $\kappa = e\sqrt{\alpha}$.

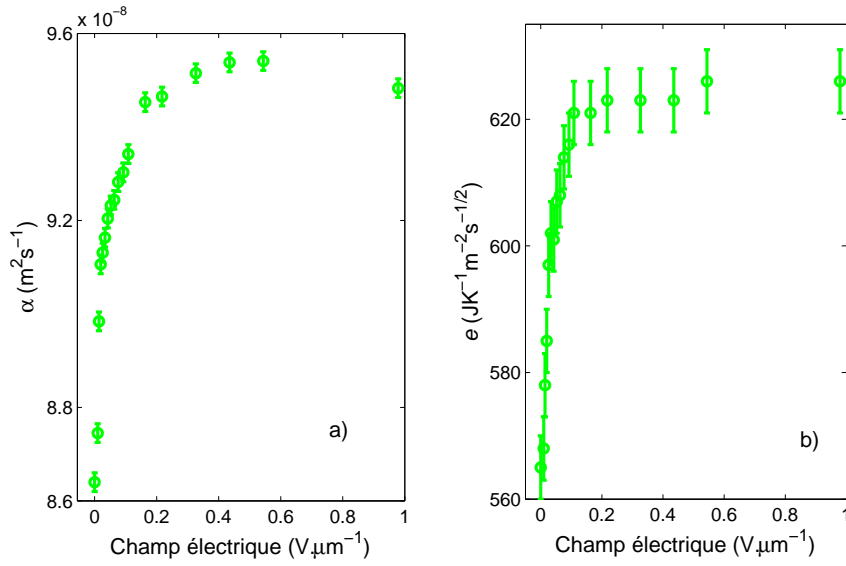


FIGURE 1.10 – Évolution en fonction d'un champ électrique externe a) de la diffusivité thermique et b) de l'effusivité thermique d'un cristal liquide 5 CB porté à la température de 28°C.

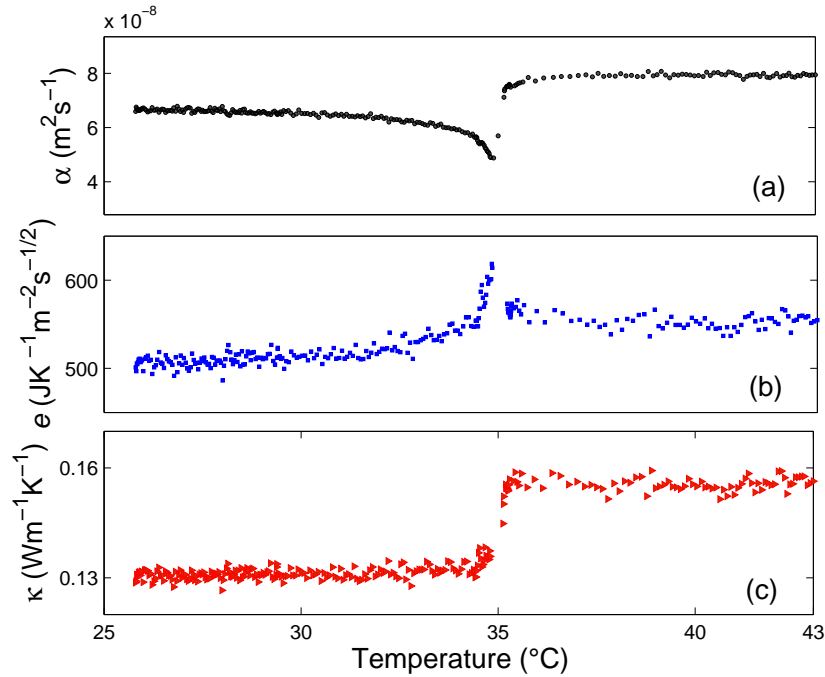


FIGURE 1.11 – Évolution de a) la diffusivité, b) l'effusivité et c) la conductivité thermiques au voisinage de la transition de phase nématique- isotrope d'un cristal liquide 5 CB en orientation planaire. L'expérience a été conduite à la fréquence de modulation $f=32$ Hz avec une cellule d'épaisseur $L_1 = 36$ μm.

Ces résultats sont très similaires avec ceux obtenus par Athlers *et al.* et Marinelli *et al.* [57, 58], démontrant ainsi la validité de la méthode.

1.6.4 Discussion

Nous avons montré que la technique PTR permettait de déterminer les paramètres thermiques de liquides. Il est cependant clair que la technique photopyroélectrique (PPE) reste la technique de référence pour mener à bien ce type d'étude en raison de son rapport signal sur bruit très favorable, ce qui permet l'emploi d'un faisceau laser de faible puissance garantissant ainsi une bonne résolution en température. La technique PTR n'offre pas ce niveau de performance, cependant elle trouve son utilité par exemple lorsque l'on souhaite appliquer un champ électrique externe alternatif qui pourrait venir perturber le signal provenant d'un capteur photothermique en contact avec le matériau analysé.

La technique PTR dans la configuration décrite dans cette section a notamment été utilisée par notre équipe pour mettre en évidence l'effet du champ de dépolarisation (effet Maxwell-Wagner-Sillars) sur les paramètres thermiques de composites PDLC consistant en des cristaux liquides (5 CB) dispersés dans un polymère (polystyrène) [59]. Cette investigation nécessitait l'emploi d'un champ électrique externe alternatif de fréquence variable à une amplitude maintenue constante. L'analyse de l'évolution de la conductivité thermique effective avec la fréquence du champ électrique appliqué avait entre autres permis d'extraire la valeur du champ électrique seuil ainsi que l'évolution du paramètre d'ordre du composite.

De récentes avancées dans le domaine de la détection par infrarouge à partir de photodétecteurs à bases de nanotubes de carbone [60, 61, 62, 63] laissent augurer une augmentation de la sensibilité des détecteurs dans un avenir proche, permettant d'utiliser des puissances lumineuses moins importantes et ainsi d'accroître la résolution en température.

1.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré la polyvalence de la radiométrie infrarouge, utilisable dans de nombreuses configurations expérimentales pour la caractérisation thermique et thermophysique. Cette technique a été employée dans notre laboratoire pour l'investigation de couches minces empilées, d'alliages et de matériaux composites. Aujourd'hui, elle sert communément de technique de routine au sein de notre laboratoire. Pour les configurations simples où l'échantillon est déposé sur un substrat semi-infini, une procédure analytique ou un algorithme déterministe d'ajustement numérique suffisent à extraire les paramètres d'intérêt. Lorsque le nombre de paramètres inconnus du problème vient à augmenter, comme pour les systèmes multicouches par exemple, il peut alors être nécessaire de faire appel à une métaheuristique afin d'explorer un espace de solutions complexe. Nous avons également montré que la PTR pouvait également servir à l'étude de matériaux à l'état liquide. Cela a été validé à l'aide d'éléments connus comme le glycérol et le cristal liquide 5 CB. Par la suite, cette même approche a été appliquée à l'étude de l'effet du champ de dépolarisation sur la conductivité thermique effective de cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère. Les progrès attendus dans les technologies des photoconducteurs laissent espérer dans un proche futur une sensibilité accrue et une bande passante plus large encore.

Chapitre 2

Étude du transport thermique dans les matériaux thermoélectriques

2.1 Introduction

Les matériaux thermoélectriques constituent une thématique récente au sein de l'Unité de Dynamique et Structures des Matériaux Moléculaires (UDSMM). Ils permettent de transformer une énergie thermique en une énergie électrique et réciproquement. Le transport thermique est relié à la structure de ces matériaux et joue un rôle important dans leurs performances, c'est pourquoi pouvoir quantifier la conduction thermique dans ces structures est de première importance.

La technique photothermoélectrique en régime harmonique (PTE) a été initiée au laboratoire dans le cadre de la thèse de Maju Kuriakose [64, 65] et par la suite développée durant la thèse de doctorat de Karim Touati [66]. Cette technique de mesure des paramètres thermiques a été suggérée afin de proposer aux équipes travaillant sur la thermoélectricité un moyen simple de caractérisation thermique. Aucun capteur externe n'est requis, l'instrumentation est alors réduite et accessible à de nombreux laboratoires. Dans ce chapitre, après un bref aperçu des matériaux thermoélectriques, la théorie du signal PTE sera exposée. Nous décrirons ensuite différentes configurations et procédures permettant la détermination des paramètres thermiques de matériaux thermoélectrique solides et liquides. Nous verrons que des précautions particulières doivent être prises pour la caractérisation de matériaux ayant une très grande conductivité électrique. Le signal généré dans ce cas est très sensible aux effets tridimensionnels. Enfin, nous montrerons que des éléments thermoélectriques peuvent être utilisés comme capteurs pour caractériser thermiquement des matériaux solides ou liquides [67].

Une technique dont le principe de base est relativement similaire avait été proposée en régime temporel par Sasaki *et al.* en 1986 que les auteurs avaient appelés *transient thermoelectric* où les paramètres de transport électronique et la diffusivité thermique d'un silicium dopé n et d'un silicium dopé p avaient été obtenus à partir de la réponse temporelle de la force électromotrice consécutive à un pulse lumineux [68]. Ces mêmes auteurs ont par la suite utilisé cette même technique pour déterminer les paramètres de transport électronique de divers semiconducteurs [69, 70, 71, 72].

Une approche en régime harmonique avait été proposée pour la première fois en 2004 par Luis D. Patiño López *et al.* [73, 74], appelée par ses mêmes auteurs *laser induced Seebeck electromotive force*, dans une configuration toutefois assez différente de celle que nous avons par la suite suggérée. Ici, un couple de semiconducteurs n et p reliés par une jonction est illuminé par

un faisceau laser modulé se déplaçant sur les bords latéraux du couple. Le profil de la tension Seebeck mesurée aux extrémités du couple, selon la position d'impact du faisceau laser, est alors fonction de la résistance thermique de la jonction, des diffusivités thermiques et des coefficients Seebeck des matériaux composants le couple.

Il est étonnant que ces études aient été si peu reprises par la communauté des photothermiciens étant donné le potentiel et la simplicité offerts par cette technique.

Dans *journal of thermoelectricity* de 1997, Gurevich *et al.* [75] expliquent l'intérêt de ce type de détection : « *thermoelectric detecting is, doubtless, a promising trend of photothermal methods and, in its turn, necessitates the development of basic theory of thermoelectric phenomena both for periodic and pulse thermal processes.... This problem is of special interest and has been partially elucidated* ».

2.2 Les matériaux thermoélectriques

2.2.1 L'effet Seebeck

Soumis à une différence de température ($T_c - T_f$) avec $T_c > T_f$, un matériau thermoélectrique est à l'origine d'une force électromotrice (FEM) en raison du déplacement des porteurs de charge (électrons, trous) de la face chaude vers la face froide comme montré dans la figure 2.1 [76]. Ces charges s'accumulent sur les faces du matériau et viennent s'opposer au phénomène à l'origine de leur déplacement, un équilibre est alors atteint. À cet équilibre, les charges accumulées aux surfaces sont à l'origine d'une tension (V) proportionnelle à la différence de température entre les deux faces du matériau ($V = -S(T_c - T_f)$) avec S le coefficient Seebeck du matériau. Ce phénomène s'appelle l'effet Seebeck.

En pratique, la tension générée est trop faible pour pouvoir alimenter des applications technologiques, c'est pourquoi les générateurs thermoélectriques sont associés en série en alternant successivement matériaux thermoélectriques de type p et de type n comme montré à la figure 2.2-a) pour former un module. Lorsque les deux extrémités du module sont connectés à une charge, un courant électrique y est alors délivré.

2.2.2 L'effet Peltier

Si une différence de température peut être à l'origine d'un courant électrique, le phénomène réciproque consistant à modifier la distribution de température au sein d'un matériau TE, lorsque ce dernier est traversé par un courant i , existe également. Le principe de fonctionnement est schématisé figure 2.2-b). Ce principe peut être utilisé dans la réfrigération et les pompes à chaleur. L'avantage principal d'un tel dispositif est l'absence de pièces en mouvement et ainsi une fiabilité et une maintenabilité accrue en comparaison aux dispositifs classiques reposant sur des fluides caloporteurs. L'inconvénient actuel reste l'efficacité de conversion qui est encore trop faible pour permettre aux dispositifs TE d'être compétitifs avec les machines à cycles thermodynamiques classiques utilisant des fluides caloporteurs, ce point fera l'objet du paragraphe suivant.

2.2.3 Performances des matériaux thermoélectriques pour la conversion d'énergie

Les dispositifs thermoélectriques ont deux applications principales :

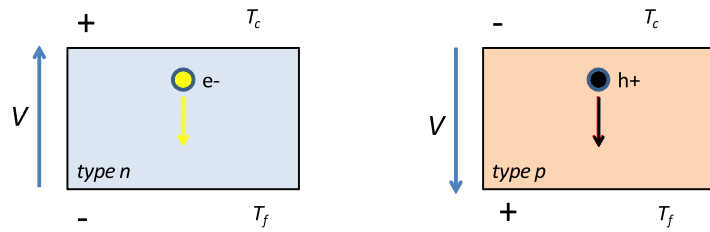


FIGURE 2.1 – Schéma de principe d'un élément thermoélectrique. Lorsque qu'il existe une différence de température entre les 2 faces d'un matériau thermoélectrique, les charges électriques se mettent en mouvement et s'accumulent sur une des faces, d'où la naissance d'une tension. À l'équilibre, la tension générée est proportionnelle à la différence de température entre les 2 faces.

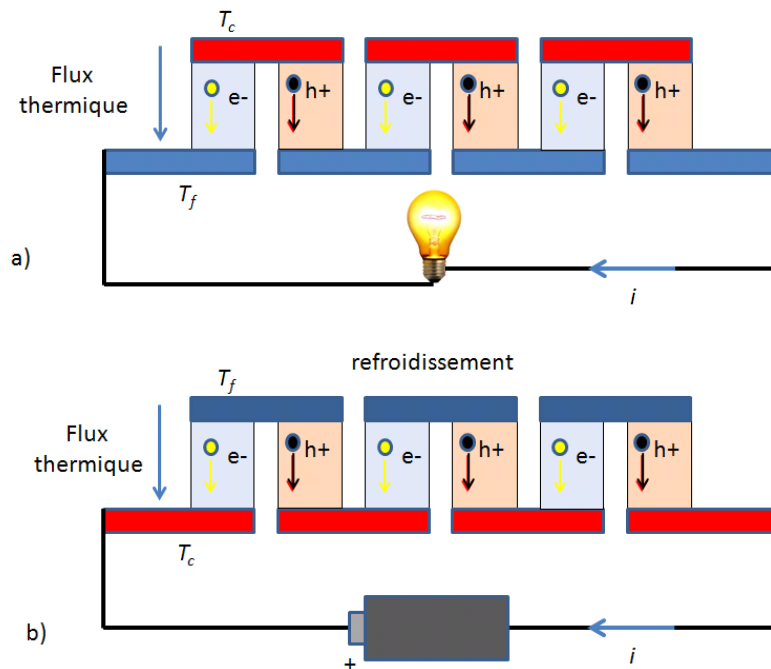


FIGURE 2.2 – a) Schéma d'un module thermoélectrique consistant en l'association successive de matériaux TE de type p et n . La différence de température ($T_c - T_f$) est à l'origine du courant i traversant la charge. b) Lorsqu'un module TE est traversé par un courant électrique, les charges électriques en mouvement transportent une quantité d'énergie thermique d'une face du module vers l'autre, c'est l'effet Peltier.

1. la génération d'électricité à partir d'une différence de température, avec pour objectifs, la valorisation des énergies fatales [77, 78] ou encore le solaire thermoélectrique [79, 80]. L'efficacité de conversion η est la rapport entre la puissance électrique fournie à la quantité de chaleur prélevée à la « source chaude », elle est donnée par :

$$\eta = \frac{T_c - T_f}{T_c} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_f}{T_c}}, \quad (2.1)$$

avec T_c la température de la face « chaude » et T_f la température de la face « froide ».

2. la « production de froid¹ » par effet Peltier en injectant un courant électrique dans un module TE. L'énergie thermique est alors prélevée sur une face par les charges électriques pour être transportée vers la face opposée. Ici, au lieu d'efficacité, on parle de coefficient de performance (COP_{opt}) donné dans les conditions d'optimalité par la relation [81] :

$$COP_{opt} = \frac{T_f}{T_f - T_c} \frac{\sqrt{1 + ZT} - \frac{T_c}{T_f}}{\sqrt{1 + ZT} + 1}. \quad (2.2)$$

L'efficacité η et le coefficient de performance (COP) dépendent comme pour toute machine thermique de la limite de Carnot et d'un terme appelé facteur de mérite (ZT), exprimé par [82] :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T, \quad (2.3)$$

avec S le coefficient Seebeck, σ la conductivité électrique, κ la conductivité thermique et T la température moyenne dans le matériau. Afin d'obtenir un rendement important, une valeur élevée du facteur de mérite est recherchée. C'est pourquoi la communauté scientifique étudiant la thermoélectricité a pour objectif principal d'accroître la valeur de ZT . Cependant, les paramètres physiques sont reliés entre eux au travers des expressions suivantes [83] :

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3}, \quad (2.4)$$

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau}{m^*}, \quad (2.5)$$

$$\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_{elec} = \kappa_{ph} + L\sigma T, \quad (2.6)$$

avec k_B , la constante de Boltzmann ; h , la constante de Planck ; T , la température moyenne du matériau ; n , la densité de porteurs de charge ; τ , le temps de relaxation ; κ_{ph} la conductivité thermique due aux vibrations du réseau, κ_{elec} la conductivité thermique due aux charges électriques ; $L = 2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$ le nombre de Lorenz et m^* la masse effective de densité d'état. L'analyse de ces trois relations montre que l'action sur un de ces paramètres visant à améliorer le rendement se traduit par un effet délétère sur les deux autres paramètres. À titre d'exemple, un accroissement de la conductivité électrique se traduira par une augmentation préjudiciable de la composante électronique de la conductivité thermique. C'est pourquoi, les spécialistes en matériaux thermoélectriques ont longtemps cherché à trouver un simple compromis entre ces paramètres, ainsi le meilleur facteur de mérite est resté de longues années cantonné à des

1. La « production de froid » est une expression malheureuse source de nombreux contresens par le grand public sur les questions de l'énergie car premièrement la conservation de l'énergie exclue que l'on puisse produire du froid et deuxièmement le froid n'a pas de réalité physique et n'est que l'absence d'énergie thermique, cette dernière reliée à l'agitation thermique. Cette expression est utilisée ici faute de mieux.

valeurs proches de $ZT \approx 1$ [84, 85, 86]. La possibilité de fabriquer des matériaux nanostructurés a ouvert la voie à l’optimisation des structures de bande électronique et la réduction de la composante de la conductivité thermique due aux vibrations du réseau cristallin [84, 87]. L’obtention de structures de bandes électroniques adéquates par l’utilisation de nanostructures permet en principe de briser ces interdépendances [85, 88, 89], ensuite l’ajout de défauts de tailles nanométriques adéquates permet de rétrodiffuser les phonons et ainsi de réduire la composante phononique κ_{ph} de la conductivité thermique [90]. Pour l’heure, les valeurs du facteur de mérite sont encore faibles pour se substituer totalement aux dispositifs thermodynamiques classiques dans les applications courantes [91]. Le paragraphe suivant exposera quelques pistes actuellement suivies afin d’améliorer cette efficacité de conversion.

2.2.4 Matériaux thermoélectriques émergents et leurs comportements thermiques

Cette section vise à établir un panorama, non exhaustif en raison du nombre très important de travaux publiés sur le sujet, des recherches menées sur les matériaux thermoélectriques. Le but de cette partie sera de mieux situer notre travail au sein de cette thématique. Citons, 4 voies actuellement poursuivies :

- les matériaux massifs thermoélectriques ;
- les super-réseaux ;
- les nanocomposites ;
- les générateurs thermoélectriques à l’état liquide.

Les matériaux massifs thermoélectriques (*bulk thermoelectrics*)

Dans cette approche, on cherche à obtenir une structure se comportant comme un cristal pour les électrons et comme un verre pour les phonons [92]. Pour atteindre ce résultat, des structures cristallines complexes présentant des vides ou des grelots (atomes lourds appelés *rattlers* en anglais) sont nécessaires afin de diffuser les phonons et ainsi réduire la conductivité thermique sans modifier de manière conséquente la conductivité électrique [93, 94]. Parmi ces matériaux, on trouve par exemple la famille des clathrates (structure de type cage) [95] et des skutterudites (structure de type MX_3 ($M = \text{Co, Rh, ou Ir}$; $X = \text{P, As, ou Sb}$)) [96, 97, 98]. La démarche consiste généralement à sélectionner un matériau présentant un facteur de puissance (σS^2) élevé mais une conductivité thermique trop élevée pour offrir un rendement appréciable et d’y adjoindre des atomes lourds afin de diffuser les phonons. Un facteur de mérite $ZT > 1,9$ a ainsi été rapporté à $T=835$ K pour une skutterudite $\text{Sr}_{0.09}\text{Ba}_{0.11}\text{Yb}_{0.05}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ [99] qui est à ma connaissance la plus haute valeur reportée sur ce type de matériau. La conductivité thermique de ces systèmes a été obtenue de diverses manières : à partir de la connaissance de la vitesse du son dans le matériau et de la loi de Dulong et Petit [97], par la mesure de la diffusivité thermique α par méthode flash et de la capacité thermique c_p par DSC [100, 101] ou par méthode stationnaire [102, 103].

Les super-réseaux

Les super-réseaux (*superlattices*) consistent en couches alternées de matériaux thermoélectriques dont l’épaisseur est de l’ordre du libre parcours moyen des porteurs de charge [104]. Le but est d’améliorer la densité d’états du matériau par l’apparition d’effets de confinement et de limiter la transmission des phonons aux interfaces entre couches, tout en laissant passer les électrons [76, 104]. Ainsi les super-réseaux présentent un ZT plus élevé que des matériaux épais (*bulk*) de même composition, à titre d’exemple Venkatasubramanian et al. [105, 106]

ont obtenu une valeur de $ZT=2,4$ pour un super-réseau $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ d'une périodicité de 6 nm alors qu'à l'état massif, cette valeur n'est que de $ZT=1,1$ [92]. Puisque nous sommes en premier lieu intéressés par le transport thermique, notons que dans cette étude, la technique 3ω a été utilisée pour mesurer la conductivité thermique. Cette technique de caractérisation, adaptée à la caractérisation des couches minces électriquement conductrices, a aussi été mise en œuvre dans l'investigation de super-réseaux à base de SiGe [107, 108], de SiO_2 [109] et de SrTiO_3 [110]. La technique 3ω ne convient cependant pas pour certains oxides TE fabriqués par épitaxie [111]. La thermoréfectance dans le domaine temporel est alors largement utilisée pour l'étude de ces matériaux car plus appropriée et plus facile à mettre en œuvre [111]. Citons l'investigation de super-réseaux $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ [112] et de couches minces SrTiO_3 [113] à l'aide de cette technique.

Les nanocomposites

Bien que les super-réseaux ont jusqu'à présent conduit aux meilleurs performances, leurs productions à l'échelle industrielle seraient lentes et coûteuses dans l'état actuel des techniques [114]. C'est pourquoi, les nanocomposites thermoélectriques ont été proposés comme une alternative en raison de leur relative facilité de fabrication en comparaison aux super-réseaux. L'assemblage aléatoire d'éléments de tailles nanométriques dans une matrice hôte permet d'améliorer le ZT . Ici également, la réduction de la conductivité thermique par diffusion des phonons et l'augmentation du coefficient Seebeck par filtrage des porteurs de charge et effet de confinement sont recherchées [114]. À titre d'exemple, le facteur de mérite du Bi_2Te_3 a été amélioré par son utilisation dans des nanocomposites [115]. La dispersion de particules SiC dans un alliage à base PbTe a conduit à un résultat similaire [116]. Des nanocomposites à base de $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ participent à des missions spatiales de la NASA [117]. Bien que les matériaux à base de GeTe, PbTe, Bi_2Te_3 , et Sb_2Te_3 restent l'objet principal des recherches sur les thermoélectriques [105, 114, 115], leurs extensions à l'échelle industrielle est limitée par la rareté, la toxicité ou le coût des éléments rentrant dans leurs compositions [118]. C'est pourquoi quelques groupes se sont intéressés aux nanocomposites. Les polymères/ matériaux inorganiques, les polymères polyaniline (PANI), polythiophène (PTh), polypyrrole (PPy), polyacétylène (PA), polycarbazole (PC) figurent parmi ceux les plus prometteurs [118]. Le meilleur résultat obtenu jusqu'à présent avec des matériaux thermoélectriques à base de polymères concerne un mélange PEDOT :PSS (poly(3,4-éthylènedioxythiophène) :poly(styrène sulfonate) de sodium) dopé au DMSO (diméthylsulfoxyde) où une valeur de $ZT = 0,42$ a été obtenue à la température ambiante [119].

La conductivité thermique des nanocomposites est comme pour les matériaux massifs nanostructurés souvent calculée à partir de la diffusivité thermique mesurée à l'aide de la méthode flash, de la capacité thermique déterminée par DSC (calorimétrie différentielle à balayage) et de la masse volumique [115, 116, 120, 121, 122, 123, 124] ou à l'aide d'une méthode de type état stationnaire [125]. Dans de précédentes études, sous l'impulsion du Pr. Frederick Roussel et du Pr. Roch Chan-Yu-King, nous avons investigué des nanocomposites à base de polyaniline. L'effet de différents types d'inclusion de tailles nanométriques sur le facteur de mérite a été analysé [64, 126, 127]. Pour mener à bien ces études, la conductivité thermique a été mesurée à partir de la technique photothermoélectrique et de la radiométrie photothermique infrarouge. Le chapitre 2.5 de ce mémoire reviendra plus en détail sur ces résultats.

Les générateurs thermoélectriques à l'état liquide

Les matériaux thermoélectriques liquides font l'objet d'un intérêt accru depuis que le phénomène a été observé dans des systèmes colloïdaux chargés, des suspensions de macromolécules et des liquides ioniques. Ces systèmes permettent de bénéficier de conductivités thermiques faibles

et de coefficients Seebeck élevés d'un ordre de magnitude supérieur à ceux observés dans les matériaux TE à l'état solide, la valeur la plus importante relevée (7 mV.K^{-1}) concerne une solution 1-dodecanol/tetrabutylammonium nitrate (TBAN) [128] à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Les mécanismes à l'origine de la tension Seebeck sont plus nombreux que ceux rencontrés dans les solides, ceux-ci sont :

- la thermodiffusion liée au déplacement d'espèces chargées dissoutes suite à la présence d'un gradient de température [129];
- l'effet de double couche électronique relié à la thermodiffusion. Il s'agit d'un mécanisme d'interface [130];
- l'effet thermogalvanique, il s'agit de réactions d'oxydoréduction survenant aux interfaces liquide TE/électrode « chaudes » et « froides » [131].

Les performances de ces systèmes restent néanmoins limitées en raison de leur faible conductivité électrique. Concernant la mesure de la conductivité thermique, dans la littérature il est rare que cette dernière soit directement mesurée, elle est quelquefois considérée comme égale à celle de l'espèce majoritaire présente dans la solution [128] ou considérée comme étant égale à celle de classe de matériaux similaires [132]. Quelques articles font part d'une mesure de la conductivité thermique par une mesure en régime permanent (type plaque chaude) [133], la méthode flash [134] ou encore par la méthode *hot disk* [135].

2.3 Théorie du signal photothermoélectrique

2.3.1 Phénomènes de couplage en régime harmonique

Dans cette section, nous montrerons comment le couplage entre température et potentiel électrique influe sur le signal PTE, nous donnerons l'expression de ce signal pour la configuration de la figure 2.3. Nous verrons comment des matériaux TE à l'état solide et à l'état liquide ont été investigués avec cette technique

La thermoélectricité est un phénomène couplé, cela signifie que comportements électrique et thermique sont reliés. À partir des relations de réciprocité d'Onsager, les expressions de la densité de flux de thermique et de la densité de flux de courant, déterminant complètement le comportement macroscopique d'un matériau TE homogène à l'état solide, peuvent être déterminées [82, 136] :

$$\vec{J}_Q = S T \vec{J}_e - \kappa_J \vec{\nabla} T, \quad (2.7)$$

$$\vec{J}_e = \sigma_T \vec{E} - \sigma_T S \vec{\nabla} T, \quad (2.8)$$

avec J_Q la densité de flux thermique et J_e la densité de flux électrique. κ_J est la conductivité thermique à courant électrique nul ($\kappa_J = \kappa$), S est le coefficient Seebeck, T la température, E le champ électrique et σ_T la conductivité thermique à température constante ($\sigma_T = \sigma$). Au traditionnel terme $\sigma_T \vec{E}$ de la loi d'ohm, vient s'ajouter un second terme dépendant du gradient de température $\vec{\nabla} T$ pour donner l'expression de la densité de courant J_e . De façon similaire, au terme $-\kappa_J \vec{\nabla} T$ de la loi de Fourier, vient s'ajouter un second terme dépendant de la densité de flux de courant J_e pour former l'expression de la densité de flux de chaleur J_Q . La question était de déterminer si en régime harmonique la conductivité thermique mesurée était bien la conductivité intrinsèque du matériau κ_J ou une conductivité effective dépendant du courant électrique le traversant $\kappa(J_e)$. En appliquant les relations de continuité, la transformée de Fourier aux relations 2.7 et 2.8, il est possible de répondre à cette question. En effet, nous avons obtenu après quelques réarrangements les équations suivantes :

$$\rho c_p j \omega \bar{T} - \kappa_{eff}(\omega) \nabla^2 \bar{T} = \bar{q}, \quad (2.9)$$

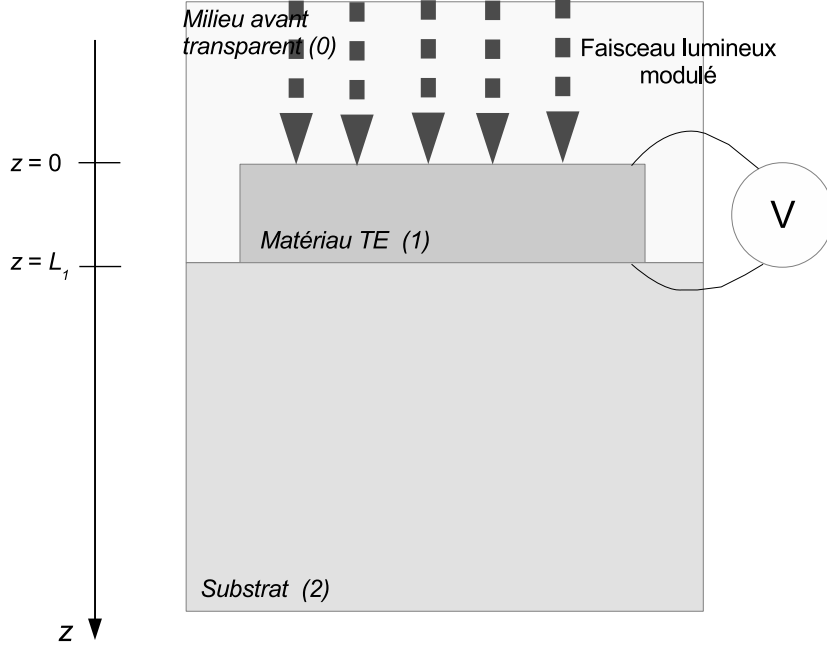


FIGURE 2.3 – Configuration générale utilisée pour la caractérisation thermique d'un matériau thermoélectrique.

$$\nabla^2 \bar{\phi} = -S_{eff}(\omega) \nabla^2 \bar{T}, \quad (2.10)$$

\bar{T} et $\bar{\phi}$ sont les composantes modulées de la température et du potentiel électrique, avec \dot{q} , la puissance thermique libérée par unité de volume (W.m^{-3}), c_p la capacité thermique, ρ la masse volumique et $\omega = 2\pi f$, où f est la fréquence de modulation. Il est intéressant de noter que deux grandeurs effectives apparaissent, un coefficient Seebeck effectif $S_{eff}(\omega)$ et une conductivité thermique effective $\kappa_{eff}(\omega)$ qui dépend de la fréquence de modulation et du facteur de mérite :

$$S_{eff} = \frac{S}{1 + j\frac{\omega}{\omega_c}}, \quad (2.11)$$

$$\kappa_{eff} = \kappa_J \left(ZT \left(\frac{j\frac{\omega}{\omega_c}}{1 + j\frac{\omega}{\omega_c}} \right) + 1 \right), \quad (2.12)$$

avec $j^2 = (0, -1)$. Nous mettons en évidence ici une pulsation de coupure donnée par :

$$\omega_c = \frac{\sigma}{\epsilon}, \quad (2.13)$$

avec ϵ la permittivité diélectrique du milieu considéré.

Nous discutons dans le paragraphe suivant de l'évolution de S_{eff} et κ_{eff} en fonction de la fréquence de modulation. Différents cas de figure se présentent :

1. quand $\omega \ll \omega_c$, alors $|S_{eff}| = S$ et le déphasage θ entre la différence de température et la tension Seebeck générée est nulle. Lorsque les porteurs de charge sont mis en mouvement sous l'effet du gradient de température, ils s'accumulent instantanément sur les surfaces du matériau TE considérées, créant un champ électrique qui s'oppose à ce mouvement.

Cette situation est équivalente à la situation rencontrée en régime permanent en circuit ouvert [137]. Le champ électrique généré écran la composante thermoélectrique ($\sigma_T S^2 T$) de la conductivité thermique, la conductivité thermique effective $|\kappa_{eff}|$ se réduit à la conductivité thermique κ_J à courant nul. L'éq. 2.9 se réduit alors en la classique équation de la chaleur.

2. quand $\omega = \omega_c$, à la fréquence de coupure $|S_{eff}| = \frac{S}{\sqrt{2}}$ et le déphasage entre différence de température et la tension Seebeck est égale à $\theta = \pi/4$. Ici, la nature complexe de la conductivité thermique apparaît au voisinage de ce point. En ce même point, le déphasage entre la différence de température et le flux thermique est donné par $\theta'(\omega = \omega_c) = \theta'_{max} = \arctan(\frac{ZT}{ZT+2})$ (figure 2.4) .
3. quand $\omega \gg \omega_c$, $|S_{eff}|$ tend à diminuer, la valeur du coefficient Seebeck effectif est inférieure à sa valeur intrinsèque ($S_{eff} < S$) et le déphasage tend vers une asymptote $\theta = \pi/2$. Le module de la conductivité thermique est plus élevé que la conductivité thermique intrinsèque ($|\kappa_{eff}| = \kappa_J(1 + ZT) = \kappa_J + \sigma_T S^2 T > \kappa_J$) (figure 2.4). Ici, le phénomène est trop rapide pour que les porteurs de charge aient le temps de s'accumuler sur les surfaces du matériau. En conséquence, il n'y a pas de champ électrique pouvant écranter la composante thermoélectrique de la conductivité thermique. Un courant électrique circule alors constamment, additionnant une composante supplémentaire à la conductivité thermique due « à la chaleur transportée par les porteurs » dans un processus appelé effet Peltier auto-généré. Cette situation est équivalente à celle rencontrée en régime permanent dans le cas du circuit fermé [137].

L'étude ci-dessus montrant l'existence d'une conductivité thermique effective met en relief deux contributions à cette conductivité : une conductivité thermique intrinsèque et une conductivité (thermo)électrique.

La dépendance en fréquence de cette conductivité thermique effective complexe met en évidence un phénomène de relaxation (thermo)électrique dans ces matériaux en régime harmonique.

De manière générale, la fréquence de coupure ($\omega_c = \frac{\sigma}{\epsilon}$) pour les solides thermoélectriques est très élevée. En revanche pour les liquides thermoélectriques, elle pourrait être plus faible en raison de leurs faibles conductivités électriques. Cela permettrait de mettre en évidence expérimentalement le phénomène de relaxation dans les liquides à travers la mesure du coefficient Seebeck effectif.

2.3.2 Expression du signal photothermoélectrique en régime harmonique pour une distribution de température unidimensionnelle

À partir de l'équation 2.9 et en considérant $\omega \ll \omega_c$ ($\kappa_{eff} = \kappa$), l'expression de la distribution de la composante modulée de la température $\bar{T}(z, f)$ pour un matériau TE opaque entouré de part et d'autres par des milieux thermiquement semi-infinis comme représenté à la figure 2.3 et pour une distribution de température unidimensionnelle selon la direction z peut être déterminée. Une dérivation détaillée de cette formule peut être trouvée dans la thèse de Maju Kuriakose [65] :

$$\bar{T}_1(z, f) = \frac{I_0}{2\kappa_1 M_1 (1 + b_{01})} \left[\frac{1 + \gamma_{12} \exp(-2M_1(L_1 - z))}{1 - \gamma_{10}\gamma_{12} \exp(-2M_1 L_1)} \right] \exp(-M_1 z), \quad (2.14)$$

les indices 0, 1 et 2 se réfèrent respectivement au milieu avant, au matériau TE et au substrat. I_0 est la densité de puissance lumineuse absorbée par le matériau TE et γ_{ik} le coefficient de réflexion des ondes thermiques à l'interface ik qui est donné par :

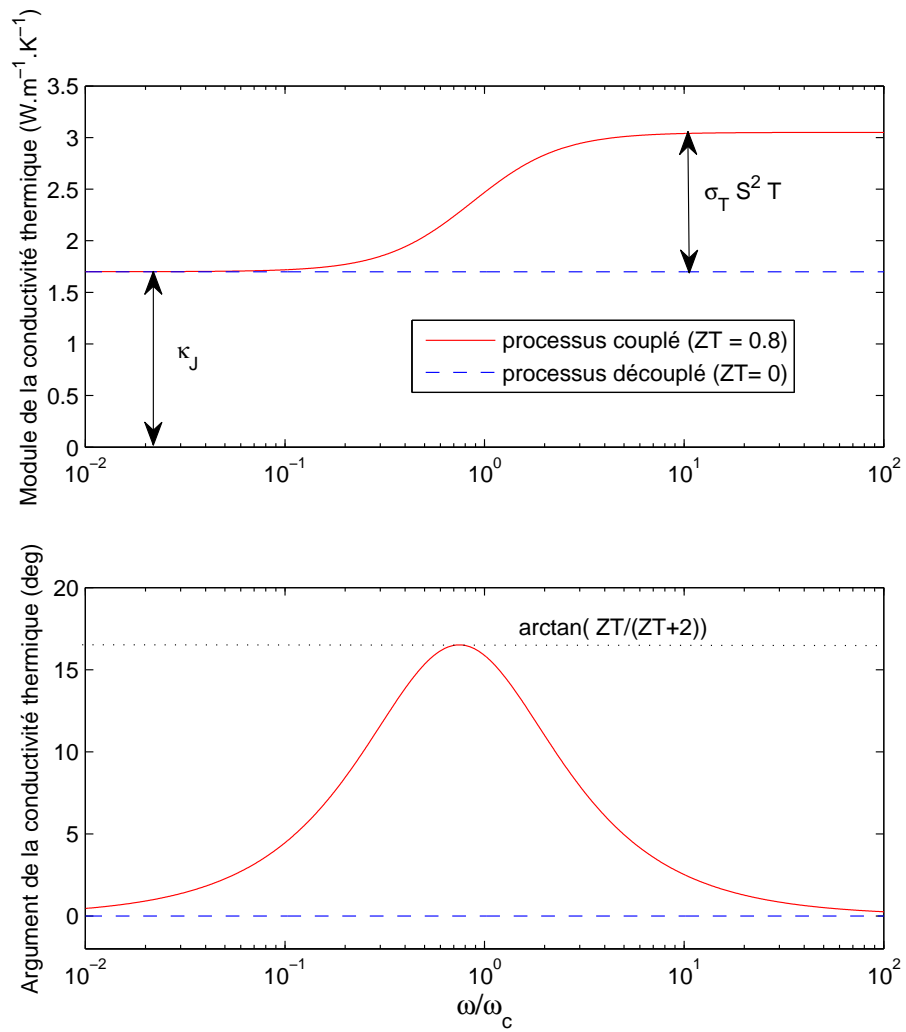


FIGURE 2.4 – Illustration de l'évolution du module et de l'argument de la conductivité thermique en fonction de la pulsation réduite $\frac{\omega}{\omega_c}$. Les paramètres physiques utilisés sont ceux de la littérature pour le tellure de bismuth (Bi_2Te_3).

$$\gamma_{ik} = \frac{b_{ik} - 1}{b_{ik} + 1}, \quad b_{ij} = \frac{e_i}{e_k}.$$

e_i ou e_j sont les effusivités thermiques des milieux considérés. σ_1 est le nombre d'onde thermique du milieu (1) exprimé par :

$$M_1 = \frac{1 + j}{\mu_1}, \quad \mu_1 = \sqrt{\frac{\alpha_1}{\pi f}},$$

avec μ_1 la longueur de diffusion thermique et α_1 la diffusivité thermique. À partir de l'équation 2.10, la tension \bar{V} aux bornes de l'élément TE peut maintenant être déterminée pour la configuration de la figure 2.3. Celle-ci est donnée par :

$$\bar{V}(f) = \frac{-\Gamma(f)S_{1eff}I_0}{2\kappa_1 M_1(1 + b_{01})} \left(\frac{1 + \gamma_{12} \exp(-2M_1 L_1) - (1 + \gamma_{12}) \exp(-M_1 L_1)}{1 - \gamma_{10} \gamma_{12} \exp(-2M_1 L_1)} \right), \quad (2.15)$$

avec Γ , la fonction de transfert de l'électronique de mesure et S_1 le coefficient Seebeck. Ces équations ont servi à déterminer les expressions du signal pour les différentes configurations expérimentales qui seront par la suite exposées.

2.4 Caractérisation thermique des matériaux thermoélectriques à l'état solide

2.4.1 Modélisation du potentiel électrique en distribution unidimensionnelle

Lorsque le matériau est un solide et que le milieu avant est de l'air, nous pouvons considérer que $b_{01} \approx 0$ et $\gamma_{10} \approx 1$ car l'effusivité de l'air est négligeable devant l'effusivité du matériau thermoélectrique. En pratique, le faisceau lumineux ayant une distribution gaussienne, une électrode *considérée ici de résistance électrique nulle*, est déposée sur chacune des surfaces afin d'y homogénéiser le potentiel électrique. Cette couche a également pour fonction d'assurer l'opacité du matériau et de permettre d'y déposer les contacts de mesure. Si cette couche est suffisamment fine de telle sorte que $L_1/\mu_1 \gg L_{electrode}/\mu_{electrode}$, sa contribution thermique au signal PTE peut être négligée. Le système de la figure 2.3 devient celui de la figure 2.5, et l'équation 2.15 se réduit à :

$$\bar{V}(f) = \frac{-\Gamma(f)S_{1eff}I_0}{2\kappa_1 M_1} \left(\frac{1 + \gamma_{12} \exp(-2M_1 L_1) - (1 + \gamma_{12}) \exp(-M_1 L_1)}{1 - \gamma_{12} \exp(-2M_1 L_1)} \right). \quad (2.16)$$

En l'état, cette équation ne peut être directement utilisée dans les expérimentations en raison d'une fonction de transfert de l'électronique de mesure $\Gamma(f)$ dont la dépendance en fréquence n'est pas connue, c'est pourquoi une normalisation consistant à réaliser un balayage en fréquence avec et sans substrat est pratiquée. La tension obtenue avec substrat $\bar{V}(f)$ est divisée par la tension obtenue sans substrat $\bar{V}_0(f)$ pour obtenir le signal normalisé $\bar{S}_N(f)$ exprimé par :

$$\bar{S}_N(f) = \frac{\bar{V}(f)}{\bar{V}_0(f)} = 1 + \frac{(1 - \gamma_{12}) \exp(-M_1 L_1)}{1 - \gamma_{12} \exp(-2M_1 L_1)}. \quad (2.17)$$

Cette relation n'est fonction que des paramètres thermiques α_1 et e_1 , ainsi que de l'épaisseur de l'échantillon L_1 . Si cette dernière grandeur est connue, alors les paramètres thermiques peuvent être extraits du signal par un ajustement numérique ou un traitement analytique. La conductivité thermique peut être calculée selon la relation $\kappa_1 = e_1 \sqrt{\alpha_1}$.

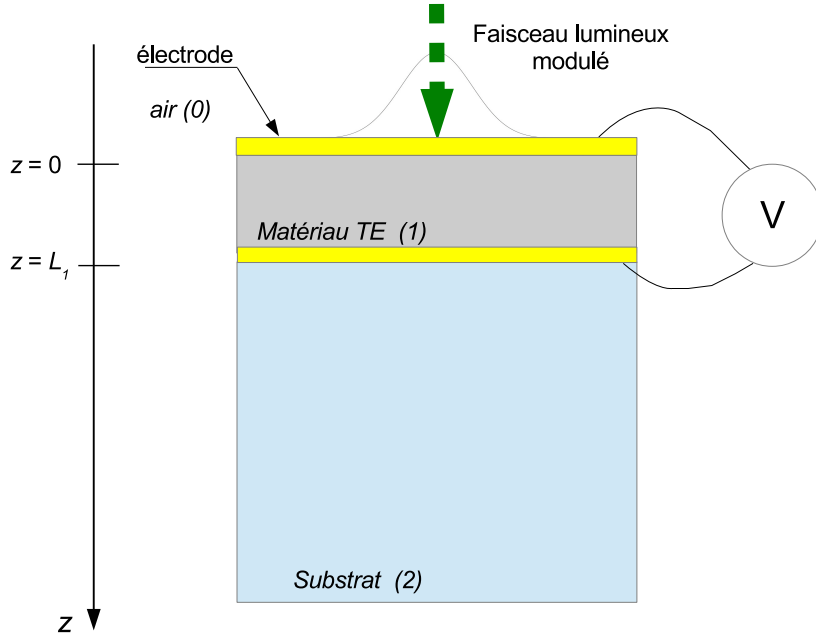


FIGURE 2.5 – Configuration utilisée pour la caractérisation thermique de matériaux thermo-électriques à l'état solide.

2.4.2 Modélisation du potentiel électrique en distribution tridimensionnelle

Lors des investigations que nous avons menées, pour certains matériaux, le modèle de l'équation 2.17 a échoué à rendre compte des résultats expérimentaux. Il s'est révélé que cette situation se rencontrait pour les matériaux TE les plus conducteurs électriquement. Un modèle plus général que celui du paragraphe 2.4.1 a alors été développé dans le cadre de la thèse de Karim Touati afin de pallier à ce constat. Ce modèle plus complet prend en compte la nature gaussienne du faisceau lumineux mais néglige l'effet des électrodes autant du point de vue thermique qu'électrique. En conséquence, le potentiel électrique n'est plus homogène en surface et devient aussi fonction de la distance radiale r par rapport au point d'application du faisceau lumineux. Ici, un matériau infiniment large est considéré. L'expression de la distribution de la température dans l'espace de Fourier pour un matériau isotrope en fonction de la profondeur z et de la distance radiale r est [66, 138] :

$$\bar{T}_{1(3D)}(r, z, f) = 2R_l^2 \int_0^\infty \frac{F_0}{2\kappa_1 s_1} \left[\frac{1 + \Gamma_{12} \exp(-2s_1(L_1 - z))}{1 - \Gamma_{12} \exp(-2s_1 L_1)} \exp(-s_1 z) \right] \times \exp(-\lambda^2 R_l^2 / 4) J_0(\lambda r) \lambda d\lambda, \quad (2.18)$$

avec J_0 est la fonction de Bessel de première espèce d'ordre 0 , R_l le rayon du faisceau laser, F_0 représente la densité de flux thermique générée par la source lumineuse au centre du spot lumineux ($r = 0$ et $z = 0$) [139], λ représente la variable de Hankel qui est une fréquence spatiale des ondes thermiques planaires [140] et s_1 représente le nombre d'onde complexe donné par :

$$s_1^2 = \lambda^2 + M_1^2.$$

Le nombre d'onde complexe dépend de λ , le coefficient de réflexion des ondes thermiques à l'interface 1-2 en propagation tridimensionnelle Γ_{12} est alors donné par [140, 141] :

$$\Gamma_{12}(\lambda) = \frac{B_{12}(\lambda) - 1}{B_{12}(\lambda) + 1} \text{ avec } B_{12}(\lambda) = \frac{k_1 s_1(\lambda)}{k_2 s_2(\lambda)}$$

À partir de l'éq. 2.18 et de l'éq. 2.10, l'expression de la différence de potentiel entre les points ($z = 0, r = r_0$) et ($z = L_1, r = r_L$) peut alors être obtenue [66, 138] :

$$\begin{aligned} \bar{V}_{(3D)}(f) = & \Gamma(f) 2R_i^2 \int_0^\infty \frac{-S_{1eff} F_0}{2\kappa_1 s_1} \left[\frac{1 + \Gamma_{12} \exp(-2s_1 L_1)}{1 - \Gamma_{12} \exp(-2s_1 L_1)} \right] \exp(-\lambda^2 R_i^2/4) J_0(\lambda r_0) \lambda d\lambda \\ & - \Gamma(f) 2R_i^2 \int_0^\infty \frac{-S_{1eff} F_0}{2\kappa_1 s_1} \left[\frac{(1 + \Gamma_{12}) \exp(-s_1 L_1)}{1 - \Gamma_{12} \exp(-2s_1 L_1)} \right] \exp(-\lambda^2 R_i^2/4) J_0(\lambda r_L) \lambda d\lambda. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Afin de s'affranchir de la contribution de l'électronique $\Gamma(f)$, de nouveau une normalisation similaire à celle décrite dans le paragraphe 2.4.1 est utilisée : le signal obtenu en présence d'un substrat ($\bar{V}_{(3D)}(f)$) est normalisé à l'aide du signal suivant obtenu sans substrat ($\bar{V}_{0(3D)}(f)$), $\Gamma_{12} \rightarrow \Gamma_{10}$.

2.4.3 Études théoriques

Influence des électrodes sur le signal PTE

Nous avons souhaité évaluer l'effet de l'électrode déposée sur chacune des faces de l'échantillon dont le rôle est de recueillir la tension induite par effet Seebeck et d'homogénéiser le potentiel électrique sur les surfaces. Des simulations s'appuyant sur des modélisations par éléments finis (MEF) ont été réalisées. Deux matériaux sont ici choisis pour illustrer le propos : un matériau de faible conductivité électrique qui a les propriétés physiques du TiS_3 et un autre matériau qui a une bonne conductivité électrique, possédant les propriétés physiques du $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$. Les paramètres physiques d'intérêt sont indiqués dans le tableau 2.1.

Matériau	type	κ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	c_p ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	σ (S.m^{-1})	ρ (kg.m^{-3})	S ($\mu\text{V}.\text{K}^{-1}$)
TiS_3 [144]	matériau TE	1,81	710	71	3220	-600
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$	matériau TE	1,3	202,2	5.10^4	7220	-175
or (Au)	électrode	317	129	$4,56.10^7$	19400	-
eau (H_2O)	substrat	0,6	4180	-	1000	-
air	substrat	0,024	1000	-	1,293	-

TABLE 2.1 – Paramètres physiques utilisés comme paramètres d'entrée pour la modélisation par éléments finis.

Les figures 2.6 et 2.7 montrent respectivement les distributions des modules de la composante AC de la température et celle du potentiel électrique au sein d'un échantillon de trisulfure de titane (TiS_3) soumise à un échauffement périodique en surface de fréquence $f = 0,5$ Hz. Malgré une distribution gaussienne du profil de température sur la surface du matériau comme le montre la figure 2.6, une couche d'or de $1 \mu\text{m}$ déposée de part et d'autre du matériau est suffisante pour obtenir un potentiel électrique homogène dans ces électrodes (fig. 2.7).

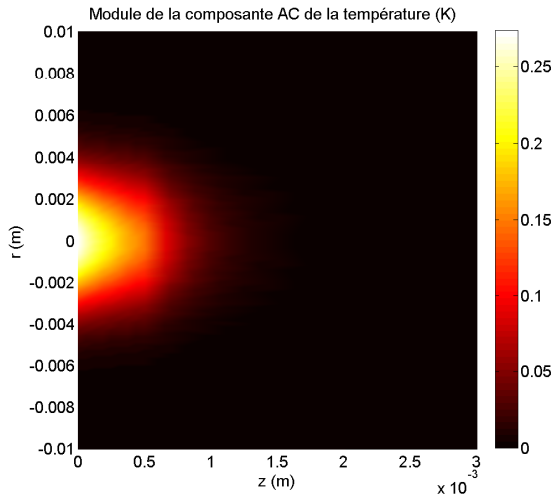


FIGURE 2.6 – Simulation par la méthode des éléments finis de la distribution de la composante AC de la température au sein d’un échantillon de trisulfure de titane d’épaisseur $L_1=500 \mu\text{m}$ illuminé par un faisceau laser gaussien de $R_l = 3 \text{ mm}$ de rayon modulé à la fréquence $f=0,5 \text{ Hz}$.

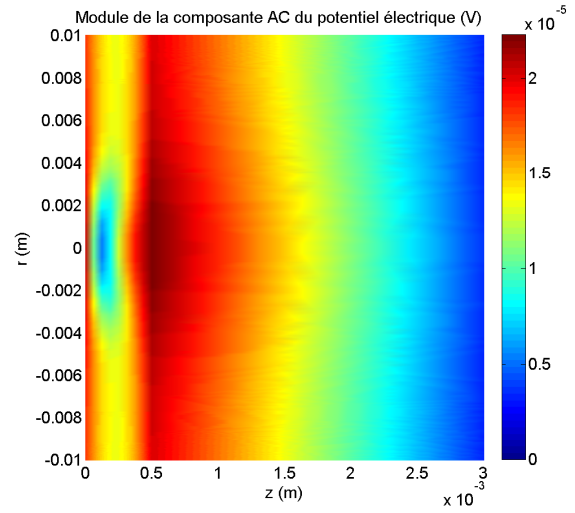


FIGURE 2.7 – Simulation par la méthode des éléments finis de la distribution de la composante AC du potentiel électrique au sein d’un échantillon de trisulfure de titane d’épaisseur $L_1=500 \mu\text{m}$ générée par effet Seebeck en réponse aux gradients de température de la figure 2.6.

La même procédure a été répétée pour un échantillon de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$. Comme le montre les figures 2.8 et 2.9, nous voyons qu’une électrode de $1 \mu\text{m}$ est insuffisante pour obtenir une équipotentielle sur la surface du matériau. Ainsi, il n’est pas possible d’utiliser un modèle 1D pour les matériaux les plus conducteurs, il faudra alors utiliser un modèle 3D plus général, celui de l’éq. 2.19.

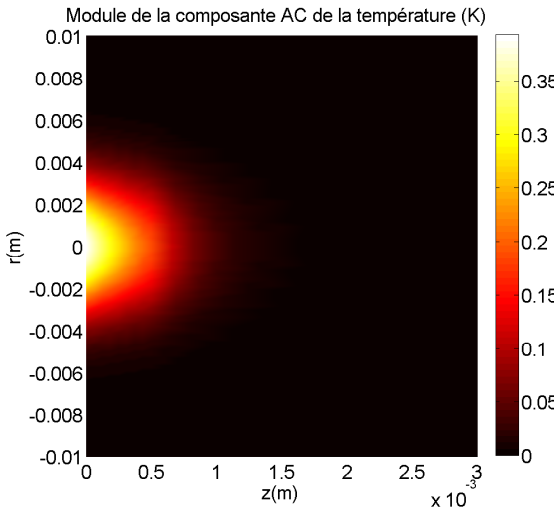


FIGURE 2.8 – Simulation par la méthode des éléments finis de la distribution de la composante AC de la température dans un échantillon de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ d’épaisseur $L_1=500 \mu\text{m}$ illuminé par un faisceau laser gaussien de $R_l = 3 \text{ mm}$ de rayon modulé à la fréquence $f=0,5 \text{ Hz}$.

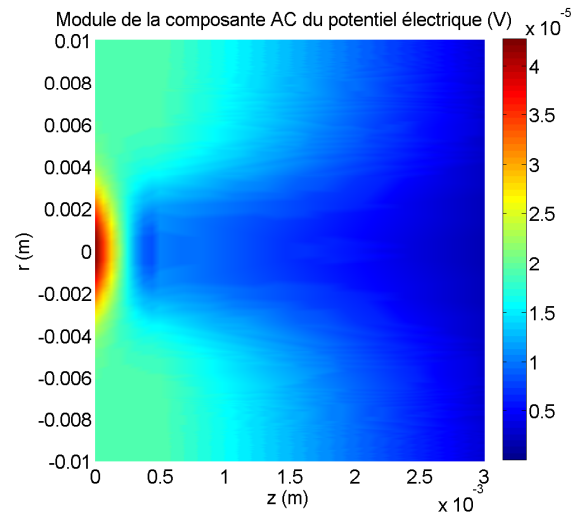


FIGURE 2.9 – Simulation par la méthode des éléments finis de la distribution de la composante AC du potentiel électrique au sein d’un échantillon de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ d’épaisseur $L_1=500 \mu\text{m}$ générée par effet Seebeck en réponse aux gradients de température de la figure 2.8.

Comparaison entre les différents modèles

Dans ce travail concernant le signal généré en régime harmonique par un matériau thermoélectrique, nous avons utilisé deux approches différentes pour la modélisation de ce signal :

- la résolution de l'équation de la chaleur pour obtenir l'éq. 2.17 (modèle 1 D) et l'éq. 2.19 (modèle 3D) ;
- l'utilisation des éléments finis pour obtenir la distribution de la température et du potentiel électrique.

Afin de comparer les deux approches, nous avons procédé de la manière suivante :

- nous avons d'abord calculé l'évolution du signal en fonction de la fréquence pour le TiS_3 et le $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ par éléments finis ;
- nous avons ensuite ajusté (*fit*) les signaux ainsi obtenus en utilisant le modèle 1D et le modèle 3D afin de retrouver les paramètres utilisés (diffusivité et effusivité thermiques) dans la simulation par éléments finis.

La figure 2.10 montre le signal obtenu pour le $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ par éléments finis et son ajustement par le modèle 3D. Le tableau 2.2 donne les valeurs des paramètres thermiques issues des ajustements ainsi que l'écart par rapport aux valeurs utilisées comme paramètres d'entrée. Nous pouvons ainsi observer que les deux approches sont équivalentes et que l'on peut utiliser l'équation 2.19 pour l'ensemble des matériaux thermoélectriques, indépendamment de la valeur de leur conductivité électrique.

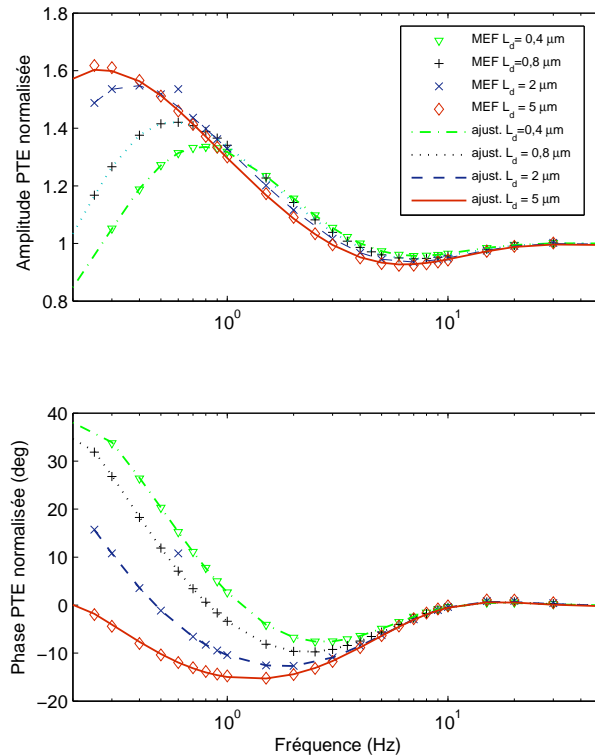


FIGURE 2.10 – Ajustements numériques à partir de l'éq. 2.19 après normalisation des signaux simulés à partir de la méthode des éléments finis à partir des paramètres thermiques de la littérature disponibles pour le $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ dont les valeurs sont données au tableau 2.1.

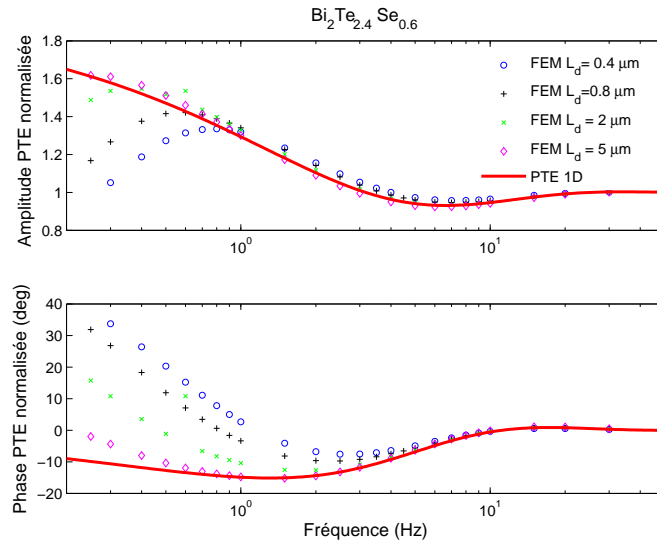


FIGURE 2.11 – Simulation par MEF du signal PTE normalisé généré par un matériau d'épaisseur $L_1 = 500 \mu\text{m}$ aux propriétés physiques similaires à celles du $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ soumis à un faisceau laser gaussien de rayon $R_l = 6 \text{ mm}$.

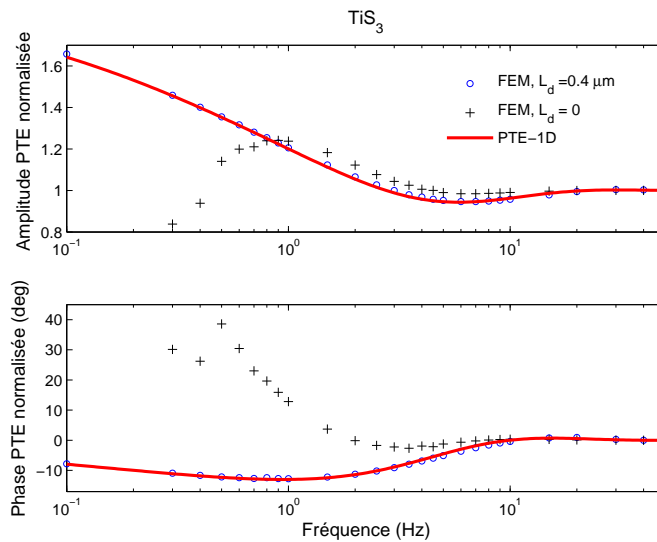


FIGURE 2.12 – Simulation par MEF du signal PTE normalisé généré par un matériau d'épaisseur $L_1 = 500 \mu\text{m}$ aux propriétés physiques similaires à celles du TiS_3 soumis à un faisceau laser gaussien de rayon $R_l = 3 \text{ mm}$.

Concernant le modèle 1D, les résultats montrent qu'il ne décrit pas correctement le signal photothermoélectrique dans le cas des matériaux de conductivité électrique élevée (fig. 2.11). En revanche, ce modèle rend compte de manière très satisfaisante du signal généré par des matériaux de faibles conductivités électriques (fig. 2.12).

2.4.4 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental développé par nos soins est relativement simple, un laser (DPSS 532, Ventus, à une longueur d'onde $\lambda_{laser} = 532 \text{ nm}$, modulé en interne) génère un faisceau modulé en intensité, ce dernier est élargi à l'aide de deux lentilles convergentes afin de limiter autant que possible les effets 3D. L'échantillon analysé est placé dans une platine de marque

Épaisseur électrode (μm)	Diffusivité thermique ($\cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Effusivité thermique ($\text{W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$)
0,4	9,01 (+1,2 %)	1408 (+2 %)
0,8	9,02 (+1,3 %)	1428 (+3,6 %)
2	8,83 (-0,9 %)	1387 (-0,6 %)
5	8,82 (-0,95 %)	1588 (+ 15 %)

TABLE 2.2 – Récapitulatif des résultats obtenus par ajustement numérique des signaux théoriques générés par éléments finis. Les parenthèses indiquent l'écart entre les valeurs ajustées et les valeurs simulées.

Linkam contrôlée en température. Sur chacune des faces de l'échantillon est déposée une électrode en or (tout très bon conducteur électrique peut en principe convenir) par pulvérisation cathodique afin d'homogénéiser au mieux les potentiels électriques sur chacune des deux faces et d'y poser les contacts pour en mesurer la différence. Les connexions sont fixées à l'électrode par de la laque d'argent. Un fin dépôt opaque (noir de carbone) est déposé sur la face avant afin d'améliorer l'absorption de la lumière. La tension délivrée par l'échantillon est recueillie à la fréquence de l'excitation par l'amplificateur à détection synchrone. La température de l'enceinte de la platine Linkam est mesurée par une sonde Pt100 reliée à un multiplexeur (Agilent 34972). L'information est envoyée vers l'ordinateur, une correction PID y est appliquée selon l'écart mesure/consigne. Toujours par câble GPIB, une commande est envoyée à un générateur continu TTI TSX 1820 pour alimenter un élément Peltier pouvant apporter ou retirer de la chaleur à l'enceinte. L'ensemble du dispositif est contrôlé via un programme développé sur le logiciel Labview. La figure 2.13 montre un schéma de principe du dispositif de mesure.

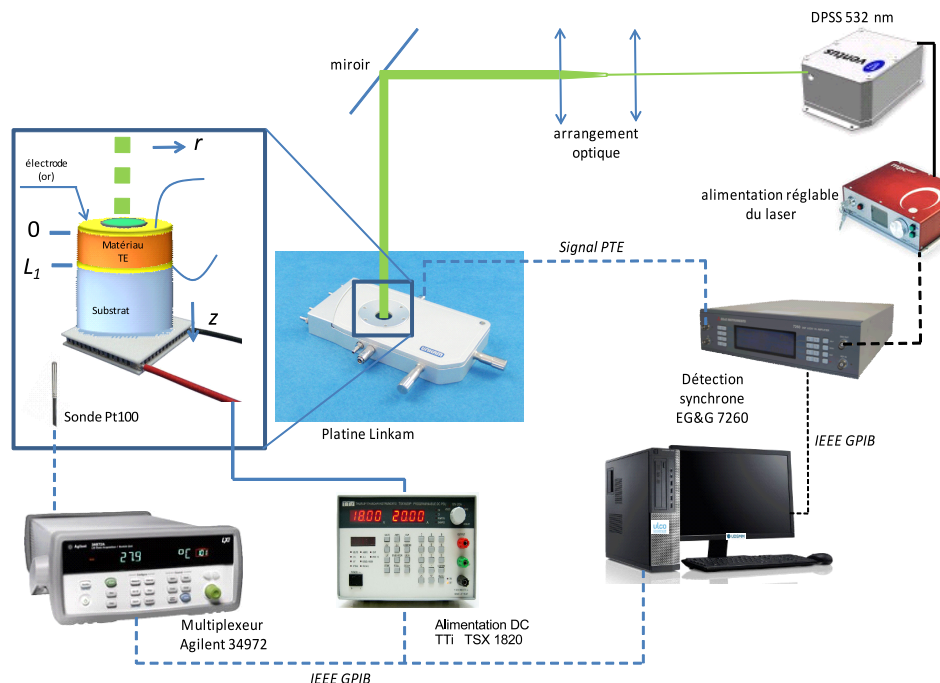


FIGURE 2.13 – Schéma de principe du dispositif de caractérisation thermique de matériaux thermoélectriques par la PTE.

2.4.5 Résultats expérimentaux

Dans cette section, quelques résultats obtenus sur deux classes de matériaux thermoélectriques que l'on peut qualifier de « mauvais » et « bon » conducteurs électriques sont ici montrés. Ceux-ci ont permis de valider les approches théoriques que nous avons développées. Pour l'ensemble des expériences présentées dans cette partie, du glycérol a été utilisé comme substrat ($\alpha_2 = 1,05 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $e_2 = 901 \text{ W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, $\kappa_2 = 0.292 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) [142].

Caractérisation thermique du trisulfure de titane

Le trisulfure de titane (TiS_3) est un conducteur électrique relativement médiocre avec $\sigma = 71 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ et présente un coefficient Seebeck avantageux de l'ordre de $S \approx -600 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ [143, 144], ce qui en fait un potentiel capteur photothermoélectrique. Dans le cadre d'une collaboration avec l'UDSMM, ce matériau a été synthétisé au sein du laboratoire CRISMAT de Caen selon une réaction à l'état solide entre le titane et le soufre pour former un précurseur, le mélange obtenu a été densifié par SPS. Plus de détails sur la préparation de ce matériau peuvent être trouvés dans la littérature [144]. Une fiche couche d'or, déposée par pulvérisation cathodique, recouverte d'une couche de laque d'argent est utilisée de part et d'autre du matériau. La figure 2.14 montre le signal PTE normalisé obtenu avec un TiS_3 d'épaisseur $L_1 = 691 \mu\text{m}$ à la température ambiante. Ce signal a été ajusté à l'aide du modèle 1-D donné par l'éq. 2.17. Ici, un bon accord est trouvé entre les résultats expérimentaux et les prédictions du modèle 1D. Les paramètres thermiques obtenus par cette approche correspondent à ceux disponibles dans la littérature. Pour ce matériau, une diffusivité thermique $\alpha_1 = (8,18 \pm 0,14) \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, une effusivité thermique $e_1 = 2101 \pm 41 \text{ W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ et une conductivité thermique $\kappa_1 = 1,90 \pm 0.06 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ont été mesurées à la température ambiante.

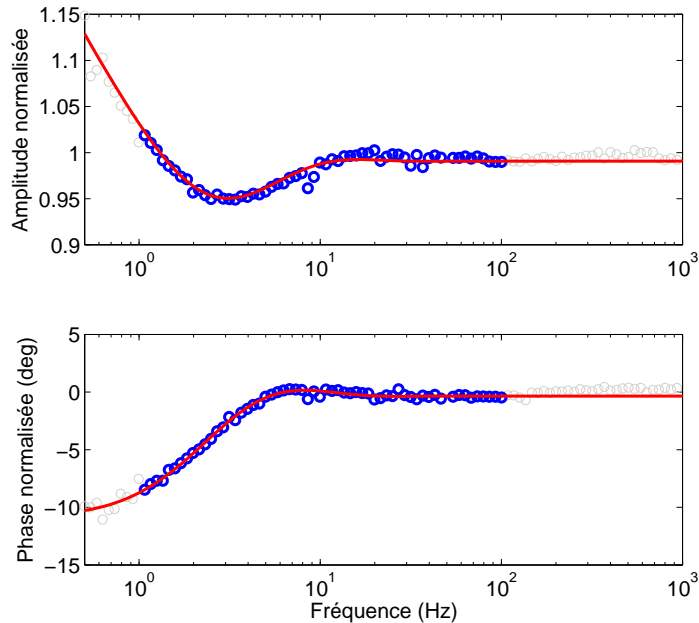


FIGURE 2.14 – Amplitude et phase du signal normalisé obtenu avec un échantillon de TiS_3 de $691 \mu\text{m}$ d'épaisseur (o). Le trait continu représente l'ajustement numérique selon l'éq. 2.17 par l'algorithme de Nelder Mead.

Caractérisation thermique d'un oxyde $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x$

Un oxyde $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x$ a été caractérisé thermiquement à différentes températures (20-200 °C) dans le cadre d'une coopération avec l' *Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón* de l'Université de Saragosse. Ce matériau a été préparé par réaction à l'état solide, une description détaillée de la préparation peut être trouvée dans la littérature [145]. Ce matériau a également une conductivité électrique modeste de l'ordre de $\sigma \approx 500 \text{ S.m}^{-1}$. La figure 2.15 montre l'amplitude et la phase du signal PTE expérimental obtenu avec un échantillon d'épaisseur $L_1 = 609 \mu\text{m}$. Comme pour le TiS_3 , le modèle 1D (eq. 2.17) rend parfaitement compte de l'évolution du signal expérimental. Ici, les paramètres suivants ont été obtenus à la température ambiante par cette procédure : $\alpha_1 = (6,57 \pm 0,04) \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $e_1 = 1936 \pm 12 \text{ W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ et $\kappa_1 = 1,57 \pm 0,02 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

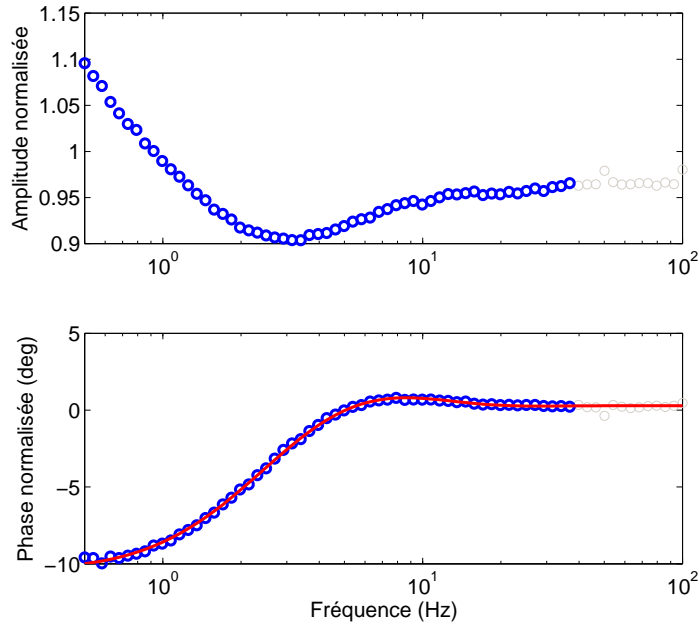


FIGURE 2.15 – Amplitude et phase du signal normalisé obtenu avec un échantillon d'un oxyde $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x$ de $609 \mu\text{m}$ d'épaisseur (o). Le trait continu représente l'ajustement numérique de la phase normalisée uniquement selon l'éq. 2.17 par l'algorithme de Nelder Mead.

Caractérisation thermique du $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$

Le séléniure du tellure de bismuth ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$) est un matériau TE développé à partir du tellure de bismuth (Bi_2Te_3), en substituant des atomes de sélénium aux atomes du tellure. Le sélénium est ici introduit afin de limiter la diffusion des phonons et ainsi diminuer la conductivité thermique liée aux vibrations du réseau par rapport au tellure de Bismuth [146]. Ce matériau présente des propriétés physiques avantageuses (tableau 2.1) qui lui permettent d'être un candidat sérieux dans les applications TE pour l'énergie. Ces échantillons ont également été caractérisés thermiquement à la température ambiante. La figure 2.16 montre l'évolution de l'amplitude et de la phase du signal normalisé pour un échantillon d'épaisseur $L_1 = 450 \mu\text{m}$. Ici, le modèle 1-D échoue à rendre compte de l'évolution du signal expérimental. En effet, le contraste entre résistance électrique des électrodes et résistance électrique de l'échantillon est insuffisant pour homogénéiser le potentiel électrique sur les électrodes, le modèle (eq. 2.19) prenant en compte la distribution gaussienne du potentiel électrique doit alors être utilisé [138]. Par cette procédure, les paramètres suivants ont été extraits du signal : $\alpha_1 = (8,71 \pm 0,30) \cdot 10^{-7}$

$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, $e_1 = 1582 \pm 72 \text{ W}.\text{s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ et $\kappa_1 = 1,47 \pm 0,10 \text{ W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [138]. Il est à noter qu'il n'y a pas de dégénérescence entre les paramètres thermiques lors de leurs extractions du signal comme le montre l'analyse χ^2 et « *Most χ^2* » de la figure 2.17.

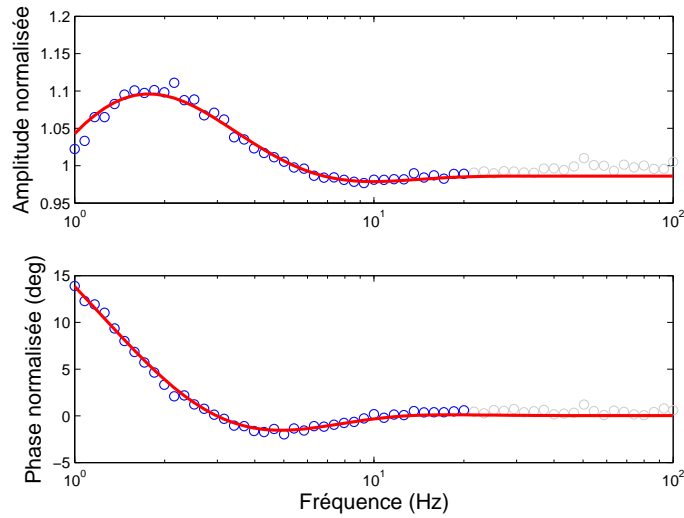


FIGURE 2.16 – Amplitude et phase du signal normalisé obtenu avec un échantillon de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ de $450 \mu\text{m}$ d'épaisseur (o). Le trait continu représente l'ajustement numérique, selon l'éq. 2.19 après normalisation, par l'algorithme de Nelder Mead.

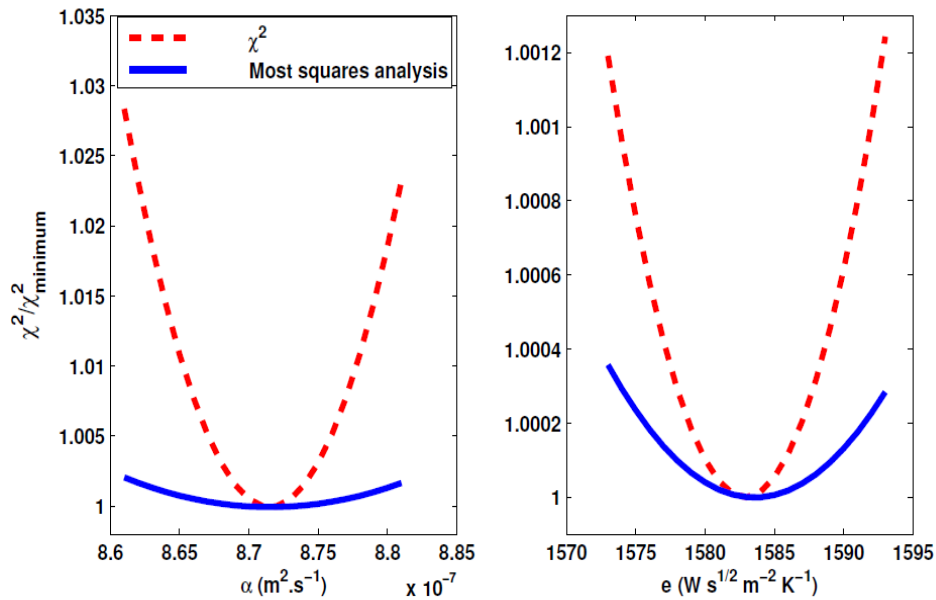


FIGURE 2.17 – Analyses χ^2 et *Most χ^2* concernant la diffusivité et l'effusivité thermique. La forme parabolique de l'évolution du χ^2 réduit pour ces deux analyses, possédant toutes deux un minimum commun, démontre l'unicité de la solution. Plus d'informations concernant ces méthodes d'analyse peuvent être trouvées chez Menon *et al.* [147].

2.4.6 Les matériaux thermoélectriques comme capteurs photothermiques

Nous avons exploré la possibilité d'utiliser les matériaux thermoélectriques comme capteurs photothermiques. La figure 2.18 montre le schéma de principe de configurations utilisant un matériau thermoélectrique comme capteur. Il est souhaitable que ce matériau ait un coefficient Seebeck élevé afin de maximiser le signal généré. Un matériau de coefficient Seebeck important a en général une résistance électrique élevée (relations 2.4 et 2.5). Cela présente l'avantage de pouvoir utiliser le modèle 1D (voir paragraphe 2.4.1) mais l'inconvénient d'entraîner une chute de tension aux bornes de l'appareil de mesure (l'amplificateur à détection synchrone en l'occurrence ici).

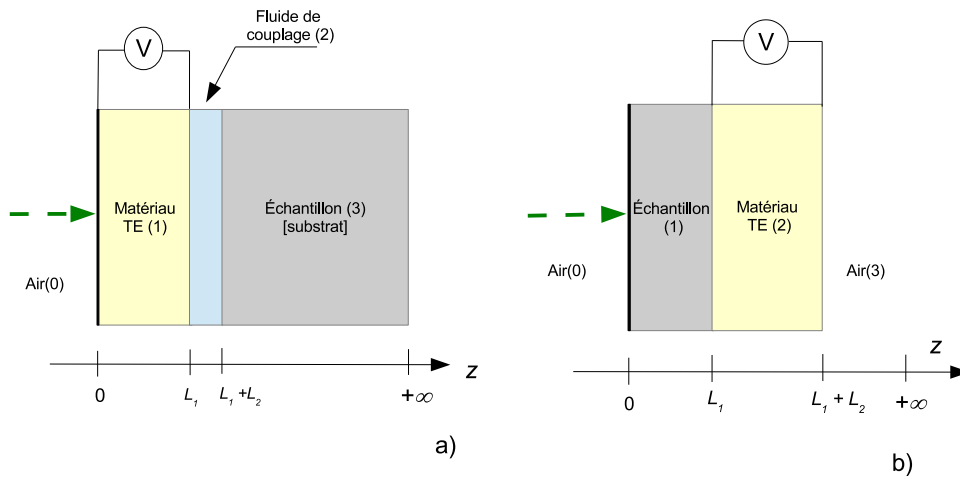


FIGURE 2.18 – Configurations expérimentales utilisées a) pour la mesure de l'effusivité thermique et b) pour la mesure de la diffusivité thermique d'un échantillon à l'état solide à partir d'un capteur TE.

Ce type de capteur a été mis en oeuvre dans plusieurs études. En collaboration avec l'équipe du Prof. D. Dadarlat du *National R&D Institute for Isotopic and Molecular Technologies* de Cluj Napoca, nous avons notamment utilisé comme capteurs un composite à base de polyaniline dopé et un TiS_3 pour caractériser divers matériaux usuels à l'état solide. La diffusivité thermique a été déterminée par un balayage en fréquence dans la configuration échantillon-capteur TE-gaz alors que l'effusivité thermique fut extraite dans le cadre d'un z -scan dans la configuration capteur TE-liquide-échantillon [148]. Par la suite, la même configuration z -scan a été utilisée pour la caractérisation de nanofluides magnétiques [149]. Plus récemment encore, la technique photothermoélectrique a été également proposée pour détecter les transitions de phase. Un capteur PTE $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ d'un coefficient Seebeck de $-600 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ a été utilisé en configuration arrière pour l'étude de la transition de phase du 2ème ordre ferro-paraélectrique du triglycinesulphate (TGS) à 49°C [150]. De toutes les techniques photothermiques, la photopyroélectricité (PPE), technique de référence pour les caractérisations thermophysiques, est celle qui se rapproche le plus de la photothermoélectricité. Nous avons comparé les deux techniques, le tableau 2.3 résume les avantages et inconvénients de l'une et de l'autre.

	Photopyroélectricité	Photothermoélectricité
Circuit électrique	générateur idéal de courant	générateur idéal de tension
Signal	proportionnel à la variation de température moyenne de l'échantillon	proportionnel à la différence de la composante AC température entre les 2 faces de l'échantillon
	insensible aux effets 3D	sensible aux effets 3D selon le contraste entre résistances électriques de l'échantillon et des électrodes
Signaux parasites	possède une contribution piézoélectrique se surimposant au signal	pas de contribution piézoélectrique [150]
Limites en température	disparition du signal à la température de Curie [150]	pas de limite théorique jusqu'à la fusion mais dégradation possible avec la température

TABLE 2.3 – Comparaison entre la technique photopyroélectrique et la technique photothermoélectrique.

Pour l'heure, la technique PTE n'a pas atteint la qualité de signal qui peut être atteinte en PPE avec un matériau comme le tantalate de lithium [150]. La question est de savoir si l'amélioration des coefficients Seebeck des matériaux TE, associée à une électronique dédiée (montage suiveur, amplificateur de tension) permettra d'atteindre les performances de la PPE ou est-ce que les limites intrinsèques des capteurs PTE précédemment exposées limiteront définitivement ces mêmes performances ?

Ce travail montre que des matériaux *a priori* inutiles pour les applications liées à l'énergie peuvent trouver une utilité dans d'autres domaines. L'investigation des potentialités des capteurs PTE aux basses températures pourrait être réalisée. Certains matériaux ont montré des coefficients Seebeck géants aux alentours de 10 K (+60 mV/K [151], -45 mV/K [152]). Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans la partie consacrée aux perspectives.

2.5 Étude des performances de conversion énergétique de composites à base de polymères

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.2.4, certains matériaux thermoélectriques requièrent parfois des constituants rares, toxiques et nécessitent des procédés de fabrication souvent longs et coûteux [85]. Nous avons voulu sous l'impulsion des professeurs Frederick Roussel et Roch Chan-Yu-King explorer la voie des nanocomposites thermoélectriques à base de polymères intrinsèquement conducteurs (électriquement), ces matériaux sont légers et nécessitent des moyens de fabrication relativement simples. L'objectif est de limiter la conductivité thermique par l'accroissement du nombre d'interfaces et de défauts tout en essayant d'augmenter le facteur de puissance (σS^2) par optimisation de la densité d'états électronique [153]. Une matrice polyaniline (PANI) dopée, dans laquelle des inclusions de diverses natures ont été introduites, a été utilisée dans les travaux qui seront décrits dans cette section. Pour mener à bien ces études, la radiométrie infrarouge et la photothermoélectricité ont été utilisés de

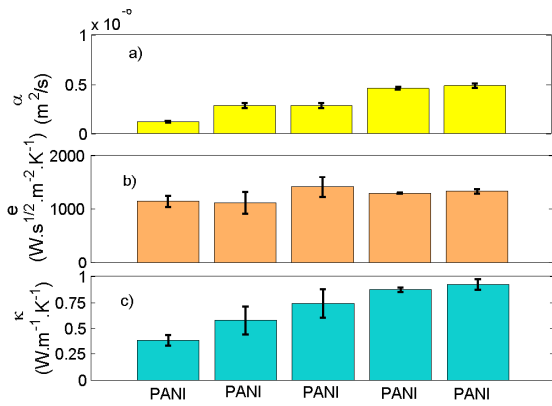


FIGURE 2.19 – a) diffusivités thermiques b) effusivités thermiques et c) conductivités thermiques d’une matrice PANI et de différents nanocomposites PANI/NTC mesurés à 300 K [64] .

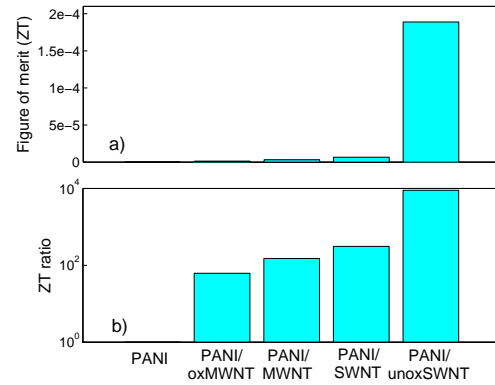


FIGURE 2.20 – a) Facteur de mérite (ZT) d’une matrice PANI et de différents nanocomposites PANI/NTC à 300 K. b) Facteur d’amélioration du ZT des nanocomposites en référence à la matrice PANI [64] .

concert dans le cadre de l’évaluation des performances thermoélectriques de ces matériaux. Le contenu de cette section décrit une application pratique des techniques photothermiques dans le domaine de l’énergie.

2.5.1 Nanocomposites à base de polyaniline et de nanotubes de carbone

Les performances thermoélectriques de nanocomposites polyaniline (PANI) dopés/nanotubes de carbone (NTC) ont été étudiés. Il s’agit de nanocomposites hybrides où la polymérisation a été effectuée selon l’approche dite de la polymérisation par gabarit (*templated polymerization process*). Autrement dit, les NTC jouent le rôle de noyaux autour desquels le PANI s’enroule durant le processus de polymérisation. Le dopage du PANI a été effectué avec de l’acide méthylsulfonique $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$. Divers types de nanotubes ont été utilisés : des monofeuillets (SWNT) oxydés ou non et des multifeuillets (MWNT) oxydés ou non. Ce mode de préparation permet d’obtenir une concentration massique en NTC rigoureusement identique sur l’ensemble des matériaux étudiés à 6,6 %. L’élaboration de ce type de matériaux, ne relevant pas de mon domaine de compétences, le lecteur pourra se référer à l’article de Roch Chan-Yu-King *et al* [154] qui décrit de manière exhaustive le processus d’élaboration. Les figures 2.19-a), b) et c) montrent respectivement les diffusivité, effusivité et conductivité thermiques obtenues sur ces différents nanocomposites par l’utilisation de la technique photothermoélectrique présenté au chapitre 2. Bien qu’il soit largement accepté que la résistance thermique interfaciale des SWNT soit supérieure à celle des MWNT [155], la conductivité thermique effective des nanocomposites à base de SWNT est supérieure à celle des nanocomposites à base de MWNT. La valeur élevée de la conductivité thermique intrinsèque des SWNT l’emporte devant l’effet des résistances d’interface. Les composites à base de nanotubes oxydés présentent une conductivité thermique inférieure à ceux présentant des nanotubes non oxydés car le processus d’oxydation dégrade les nanotubes de carbone.

Après mesure des coefficients Seebeck et des conductivités électriques, le facteur de mérite de chacun de ces systèmes a pu être calculé selon la relation 2.3, le résultat est visible dans la figure 2.20. Malgré une conductivité thermique plus élevée, les nanocomposites à base de nanotubes monofeuillets et non oxydés présentent un facteur de mérite plus élevé que leurs homologues à

base de nanotube multifeuillets ou oxydés. Grâce à une interaction favorable entre la matrice polymère dopée et les nanotubes de carbone, le coefficient Seebeck et la conductivité électrique augmentent plus fortement que la conductivité thermique, ce qui se traduit pour les composites PANI/SWNT (6,6 %) par un accroissement du ZT de 4 ordres de grandeur par rapport à une matrice PANI [64].

2.5.2 Composites à base de polyaniline et de particules d'argent

Afin d'accroître le rendement de conversion des composites à base de polyaniline, des particules d'argent (Ag) ($\approx 25 \mu\text{m}$ de diamètre) ont été incluses dans une matrice PANI, préalablement traitée à l'acide nitrique (HNO_3). Le but est de bénéficier d'une part, du coefficient Seebeck relativement important et de la faible conductivité thermique du PANI et d'autre part, de la conductivité électrique très élevée de l'argent ($\sigma = 6,30 \cdot 10^7 \text{ S.m}^{-1}$). La procédure d'élaboration de ces composites est décrite dans l'article où les résultats de cette étude ont été reportés [127]. Nous avons mesuré la conductivité thermique de ces systèmes à l'aide de la radiométrie infrarouge dont la théorie a été décrite au chapitre 1. L'évolution de la conductivité thermique κ avec la charge en argent est présentée dans la figure 2.21. Nous avons montré que l'évolution de la conductivité thermique effective κ_e du composite se conformait à un modèle de type moyenne géométrique pondérée s'écrivant [156] :

$$\kappa_e = \kappa_{Ag}^\gamma \kappa_{PANI}^{1-\gamma}, \quad (2.20)$$

avec γ la fraction volumique en argent dans le composite. Les valeurs ajustées κ_{Ag} et κ_{PANI} obtenues à l'aide de ce modèle sont en accord avec celles disponibles dans la littérature [127]. L'évolution expérimentale de la conductivité thermique a également été confrontée au modèle de Nan, ce modèle est basé sur la théorie du milieu effectif (*Effective Medium Theory*) [157]. En utilisant ce dernier modèle, nous avons pu évaluer la résistance de Kapitza entre matrice et inclusions, la conductivité thermique du PANI et celle de l'Ag [127]. Les résultats obtenus sont conformes aux valeurs disponibles dans la littérature.

La conductivité électrique et le coefficient Seebeck des composites ont également été mesurés. La conductivité électrique s'accroît avec la fraction volumique en Ag selon une loi de puissance, signature d'un mécanisme de percolation avec un seuil situé à 16,2 % vol. Le coefficient Seebeck décroît quant à lui avec la charge en Ag. En conséquence, le calcul de ZT met en évidence une valeur optimale de $5 \cdot 10^{-4}$ à la température de 300 K pour une concentration en Ag aux alentours de 26 % vol, ce qui constitue une augmentation de plus de 5 ordres de grandeurs par rapport à la matrice PANI. La majeure contribution à cet amélioration vient de l'évolution du rapport σ/κ . Cette étude montre que l'effet de la percolation sur la conductivité électrique, associé à l'effet des résistances d'interface sur la conductivité thermique permet d'améliorer significativement le facteur de mérite de ce type de composite par un choix approprié de la concentration en inclusion métallique.

2.6 Caractérisation thermique des matériaux thermoélectriques à l'état liquide

Nous avons adapté la technique PTE aux matériaux thermoélectriques à l'état liquide. Bien que peu étudiés en comparaison avec leurs homologues à l'état solide, les liquides thermoélectriques (LTE) présentent des potentialités intéressantes, avec des coefficients Seebeck qui sont un ordre de grandeur plus élevés que pour les solides et avec des conductivités thermiques faibles de l'ordre de $0,15 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Seule la conductivité électrique est pour l'heure trop faible pour

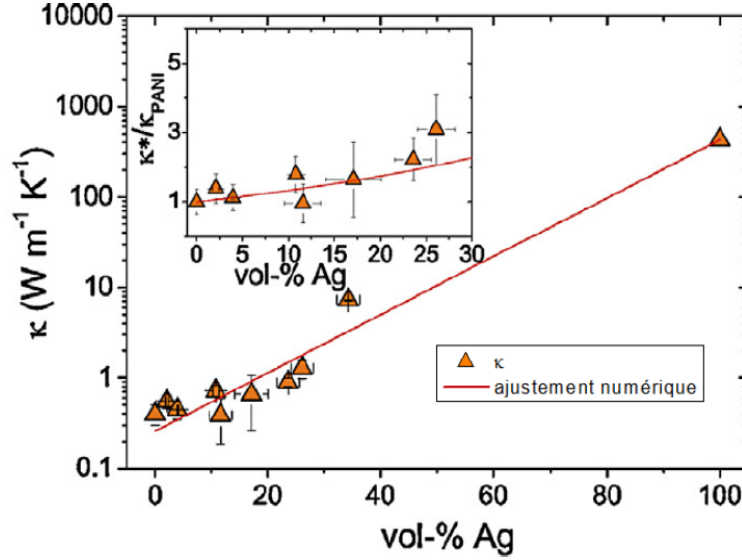


FIGURE 2.21 – Conductivité thermique effective κ^* de composites PANI/Ag selon la charge en argent exprimée en terme de pourcentage volumique. Le trait continu représente l’ajustement numérique par un modèle de type moyenne géométrique pondérée. L’encart représente l’évolution du rapport de la conductivité thermique effective avec la conductivité thermique de la matrice PANI, le trait continu représente l’ajustement numérique selon le modèle de Nan [157].

permettre l’émergence d’applications utilisant ce type de dispositifs. Comme pour les solides, les paramètres thermiques des LTE ne sont pas systématiquement mesurés et nombre d’auteurs se contentent d’une estimation. C’est pour cette raison que nous avons proposé l’utilisation de la technique PTE pour la caractérisation thermique des LTE. Ici, également, aucun recours à un capteur externe n’est nécessaire.

2.6.1 Caractérisation des liquides thermoélectriques par analyse fréquentielle

Théorie

La configuration de la cellule de mesure est celle décrite par la figure 2.22. Le liquide thermoélectrique est placé entre deux lames transparentes de natures différentes afin d’assurer un contraste thermique lors de la normalisation. Cette procédure 2.22 consiste à normaliser le signal obtenu en illuminant le LTE par la face avant (configuration avant) par celui obtenu en illuminant le LTE par la face arrière (configuration arrière). La conductivité électrique des liquides thermoélectriques étant faible, le modèle de distribution 1D du potentiel électrique peut être utilisé. Le rapport des deux tensions ainsi obtenues donne le signal normalisé, indépendant de toute contribution instrumentale, dont nous avons calculé l’expression à partir de l’éq. 2.15 [158] :

$$\bar{S}_n = \frac{\bar{V}_f}{\bar{V}_b} = \frac{1 - \gamma_{01}}{1 - \gamma_{21}} \frac{1 + \gamma_{12} \exp(-2M_1 L_1) - (1 + \gamma_{12}) \exp(-M_1 L_1)}{1 + \gamma_{10} \exp(-2M_1 L_1) - (1 + \gamma_{10}) \exp(-M_1 L_1)} \quad (2.21)$$

Les indices 0, 1, 2 correspondent respectivement à la fenêtre transparente avant, le LTE et la fenêtre transparente arrière. Les termes \bar{V}_f et \bar{V}_b sont respectivement les tensions obtenues en configuration avant et en configuration arrière.

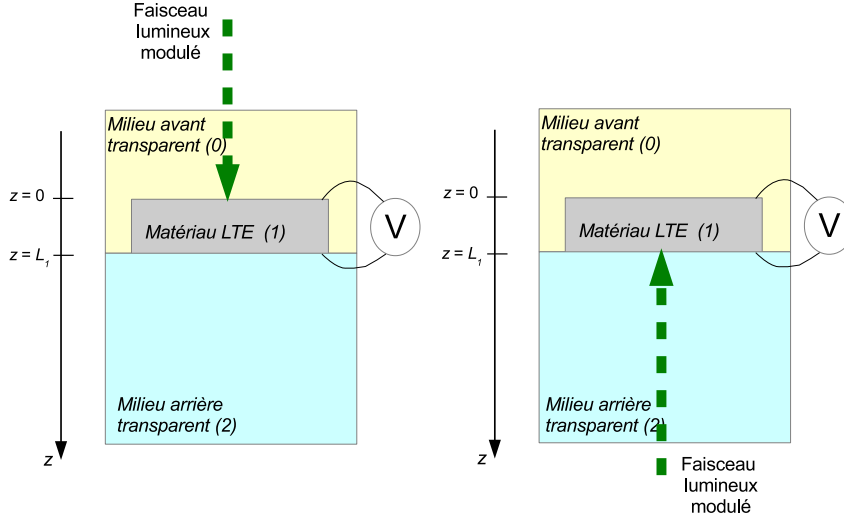


FIGURE 2.22 – Schématisation de la configuration expérimentale et la normalisation utilisées pour l'étude des liquides thermoélectriques dans le cadre d'un balayage en fréquence.

Résultats expérimentaux

Nous avons validé cette approche [158] sur un liquide thermoélectrique développé par le CEA [128]. Il s'agit du mélange d'un solvant (1-octanol) avec un sel (tetradodecylammonium-nitrate, TDAN). Ce liquide possède l'un des coefficients Seebeck les plus élevés reporté dans la littérature ($6,15 \text{ mV}\cdot\text{K}^{-1}$ à 37 °C à $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Les concepteurs de ce mélange attribuent la valeur élevée de ce paramètre à un effet cosmotrope. Le dispositif expérimental utilisé est en tout point similaire à celui décrit dans le paragraphe 2.4.4.

Nous présentons ici les résultats obtenus à une concentration $c=10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ en TDAN dans le solvant. Une fraction de ce mélange a été introduite dans une cellule de précision en quartz (Hellma Ltd., $e_2 = 1590 \text{ W}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$) d'une épaisseur $L_1 = 100 \pm 5 \mu\text{m}$ qui est refermée par une fenêtre en fluorure de calcium (CaF_2) d'une épaisseur de 2 mm (Crystran UK, $e_0 = 5135 \text{ W}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ [159]).

La figure 2.23 représente l'évolution de l'amplitude et de la phase des signaux obtenus en configuration avant et arrière. Malgré la valeur élevée du coefficient Seebeck, l'amplitude du signal reste modeste (≈ 20 à $30 \mu\text{V}$), ce qui laisse envisager 2 hypothèses :

- la valeur de $\epsilon\omega$ n'est pas négligeable devant σ , en conséquence $S_{eff} < S$;
- l'apparition de l'effet Seebeck est liée à plusieurs mécanismes dont les temps caractéristiques sont différents, en régime harmonique, seuls certains d'entre eux ont le temps de s'exprimer.

Le signal normalisé représenté figure 2.24 est obtenu par le rapport du signal acquis en configuration avant avec celui acquis en configuration arrière. Par ajustement numérique avec la relation 2.21, les paramètres thermiques suivants sont obtenus à la température ambiante : $\alpha_1 = (6,76 \pm 0,08)\cdot 10^{-8} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $e_1 = 423 \pm 5 \text{ W}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ et $\kappa_1 = 0,110 \pm 0,002 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [158]. Ces valeurs ont été corroborées indépendamment par la radiométrie infrarouge et par la photopyroélectricité [158].

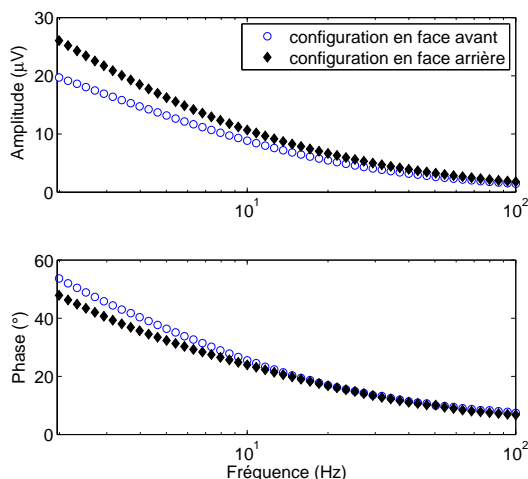


FIGURE 2.23 – Amplitude et phase du signal obtenus en configuration illumination par face avant et par face arrière avec un mélange 1-octanol/tetradodecylammonium nitrate à la concentration $c=1.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ et placé dans une cellule de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

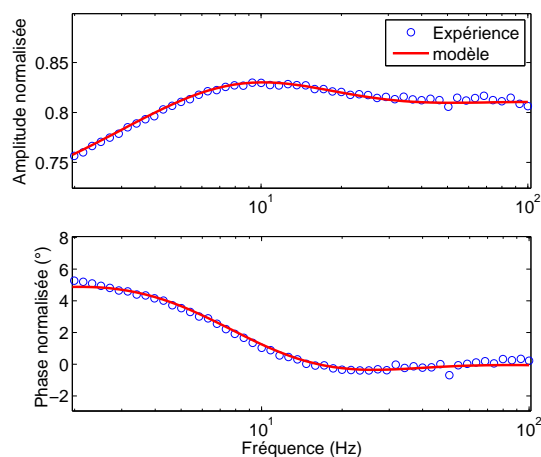


FIGURE 2.24 – Amplitude et phase du signal normalisé obtenus avec un mélange 1-octanol/tetradodecylammonium nitrate à la concentration $c=1.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ placé dans une cellule de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur (o). Le trait continu représente l'ajustement numérique selon l'éq. 2.21.

2.6.2 Utilisation des liquides thermoélectriques comme capteurs : caractérisation de matériaux à l'état solide

Lorsque les paramètres thermiques des liquides thermoélectriques sont connus, nous pouvons les utiliser pour caractériser des matériaux situés à leurs contacts. L'effusivité thermique d'un solide peut être mesurée dans la configuration couche mince métallique-LTE-échantillon thermiquement épais (fig. 2.25) alors que la diffusivité thermique d'un solide peut être obtenue dans la configuration échantillon-LTE-substrat (fig. 2.27) . Ainsi utilisés, les LTE sont des capteurs bon marché et faciles d'utilisation.

Détermination de l'effusivité thermique par la méthode de la cavité résonnante d'ondes thermiques

Nous avons utilisé les LTE en mode cavité résonnante des ondes thermiques, aussi appelé mode z -scan, l'épaisseur du liquide thermoélectrique est modifiée alors que la fréquence de modulation est maintenue constante. Un seul balayage est alors requis, la normalisation est effectuée avec le signal recueilli lorsque le liquide est thermiquement épais. La configuration utilisée est celle de la figure 2.25

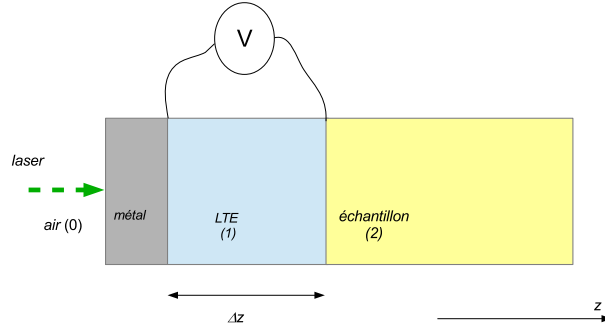


FIGURE 2.25 – Configuration utilisée en cavité résonnante des ondes thermiques.

Une fine couche métallique servant à contenir le liquide thermoélectrique est déposée en face avant, à basse fréquence son influence sur le signal PTE peut être négligée. Dans ce cas, l'expression de la tension délivrée par le liquide TE, après normalisation, s'écrit :

$$\bar{V}_N(f) = \frac{1 + \gamma_{12} \exp(-2M_1 L_1) - (1 + \gamma_{12}) \exp(-M_1 L_1)}{1 - \gamma_{12} \exp(-2M_1 L_1)}. \quad (2.22)$$

La figure 2.26 montre l'ajustement numérique de la phase normalisée en fonction de l'épaisseur d'un liquide TE (octanol-tétradodecylammonium nitrate à une concentration $c=1.10^{-2}$ mol.l⁻¹) à l'aide de l'équation 2.22 [160]. L'effusivité thermique du milieu arrière peut ainsi être déterminée connaissant les paramètres thermiques du liquide TE .

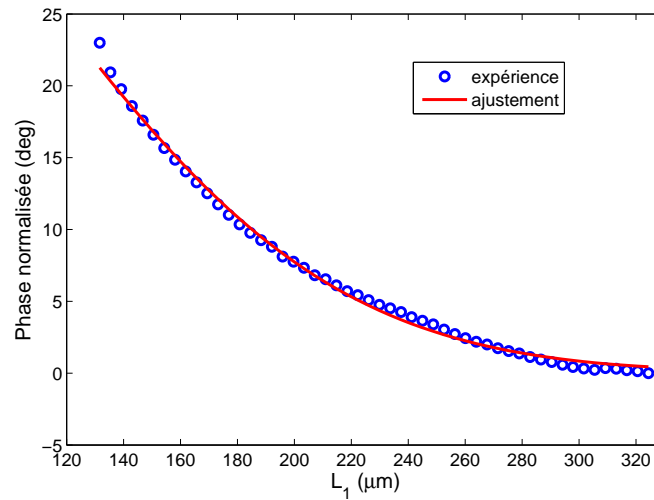


FIGURE 2.26 – Phase normalisée obtenue en configuration z -scan d'un liquide TE octanol-tétradodecylammonium nitrate à une concentration $c=1.10^{-2}$ mol.l⁻¹. Le trait continu représente l'ajustement numérique à partir de l'éq. 2.22. À partir de cette procédure, l'effusivité thermique du liquide TE ou du substrat solide peuvent être déterminées à condition que la diffusivité thermique et qu'une des effusivités soient au préalable connues.

Mesure de la diffusivité thermique de solides à l'aide de liquides thermoélectriques

Nous avons montré qu'il est aussi possible de déterminer la diffusivité thermique d'un solide à l'aide d'un LTE utilisé comme capteur. En effet, en positionnant un échantillon solide dans

la configuration échantillon-LTE-substrat de la figure 2.27, la diffusivité thermique de celui-ci peut être déterminée à l'aide d'un balayage en fréquence à condition que les paramètres thermiques du liquide TE et du substrat soient connus. La figure 2.28 montre la phase du signal normalisé obtenu pour un échantillon d'alumine de $L_1 = 280 \mu\text{m}$ en contact avec un liquide TE octanol/TDAN à la concentration $c=1.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ d'épaisseur $L_2 = 100 \mu\text{m}$ dont les paramètres sont donnés au paragraphe 2.6.1. La valeur de la diffusivité thermique ($\alpha_1=8,65.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) obtenue par ajustement numérique est conforme aux valeurs disponibles dans la littérature [161] et celle obtenue par PTR. Dans cette configuration, le signal n'est pas sensible à l'effusivité thermique de l'échantillon.

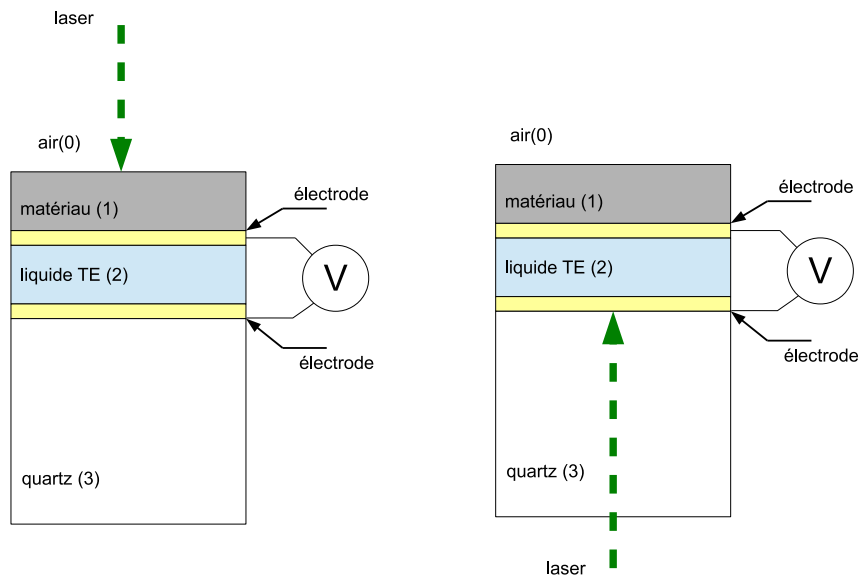


FIGURE 2.27 – Configuration utilisée pour caractériser thermiquement un matériau à l'état solide dans le cadre d'un balayage en fréquence en illuminant consécutivement la cellule en face avant et arrière.

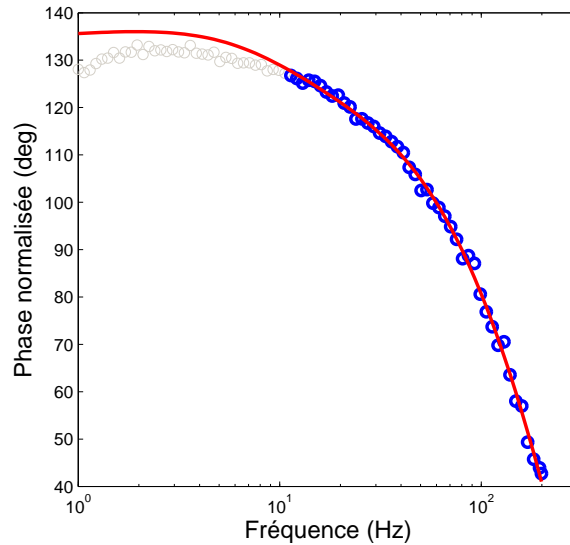


FIGURE 2.28 – Phase du signal normalisé en fonction de la fréquence pour un échantillon d’alumine d’épaisseur $L_2=280 \mu\text{m}$ reposant sur un LTE de $100 \mu\text{m}$. Le trait continu représente l’ajustement numérique des données par le modèle PTE-1D correspondant au schéma de la figure 2.27. Les fréquences inférieures à $f=10$ Hz où le signal n’est pas sensible à la diffusivité thermique ont été ignorées durant cette procédure.

2.7 Conclusion

Dans ce chapitre, des études relatives au transport thermique dans des matériaux thermoélectriques ont été présentées. Pour mener à bien ce travail, nous avons proposé une nouvelle technique photothermique appelée photothermoélectricité et contribué à son développement. Cette approche consiste à exploiter la tension générée par un matériau thermoélectrique suite à un échauffement périodique. L’analyse du signal ainsi obtenu permet de caractériser thermiquement le matériau thermoélectrique. Aucun capteur externe n’est nécessaire pour effectuer cette caractérisation. Nous avons ainsi proposé une méthode de mesure des paramètres thermiques des matériaux thermoélectriques, simple, directe et accessible à de nombreux laboratoires.

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

Afin de décrire le signal photothermoélectrique, nous avons développé à la fois un modèle 1D et un modèle 3D. Nous avons montré que le modèle 1D pouvait être utilisé avec des matériaux de faibles conductivités électriques. Cependant, ce modèle ne rend pas compte du comportement expérimental observé pour les matériaux thermoélectriques où la conductivité électrique est élevée. Dans ce cas, il est nécessaire de mettre en œuvre le modèle 3D.

La radiométrie infrarouge et la photothermoélectricité ont été utilisées conjointement afin

de déterminer la conductivité thermique de composites thermoélectriques. Ce travail a vu la participation de différentes équipes de recherches regroupant différentes compétences afin d'élaborer, de caractériser électriquement, thermiquement et structuralement ces dispositifs. Grâce à ces investigations, les facteurs de mérite de composites à matrice polymère, ici le polyaniline (PANI), ont pu être déterminés. L'effet de deux types d'inclusions sur les performances de conversion thermoélectriques a pu être évalué : premièrement, des nanotubes de carbone de divers types à une concentration fixe et deuxièmement, des particules d'argent insérées à différentes concentrations. Dans chacun de ces deux cas et pour certaines formulations, une forte augmentation de plusieurs ordres de grandeur du facteur de mérite a été mise en évidence. Les interfaces jouent un rôle primordial dans ces structures, permettant la rétrodiffusion des phonons, limitant ainsi la conductivité thermique et autorisant le passage des porteurs de charge à travers des chemins de percolation. Bien qu'éloigné des performances, en terme de conversion, des meilleurs thermoélectriques, ces résultats confirment les potentialités des composites polymères en raison de leur processabilité aisée, de la disponibilité et de la non toxicité des matériaux qui les composent. À ce jour, les meilleurs résultats concernant les composites à base organique ont été obtenus sur des composites PEDOT :PSS avec $ZT = 0,42$ [119], le nombre de voies de synthèse possibles à explorer laisse encore augurer de futures améliorations.

Nous avons aussi développé une procédure de détermination des paramètres thermiques de liquides thermoélectriques. Cette procédure permet de mesurer simultanément l'ensemble des paramètres thermiques (diffusivité, effusivité, conductivité thermiques) du liquide.

Par ailleurs, il a été montré que les liquides thermoélectriques peuvent être utilisés comme capteur pour mesurer la diffusivité ou l'effusivité thermiques de matériaux à l'état solide en se plaçant dans une configuration adéquate. Ces systèmes offrent des coefficients Seebeck élevés ce qui les rendent attrayants pour développer des capteurs photothermiques à coûts réduits.

Chapitre 3

Perspectives

Les travaux exposés dans les parties précédentes ouvrent la voie à de nouvelles explorations expérimentales. En ce qui concerne les matériaux, le laboratoire ira vers une l'élaboration de nouveaux matériaux thermoélectriques de type matière molle. Cette voie permettra de capitaliser et de mettre à profit les expériences acquises par le laboratoire suite aux nombreuses études réalisées dans le domaine des cristaux liquides et des polymères. Deux voies pourront ainsi être explorées :

- l'amélioration du facteur de mérite de ces systèmes ;
- rechercher des liquides à haut point d'ébullition et des solides thermoélectriques de coefficients Seebeck élevés pour les applications de capteurs photothermiques.

3.1 Étude des transitions de phase des matériaux thermoélectriques

Les transitions de phase au sein des matériaux thermoélectriques sont de premières importances car de nombreux matériaux thermoélectriques ont montré une nette évolution de leurs performances au voisinage de transitions de phase structurales. Selon Vining [162], le rôle du terme $1 + ZT$ rencontré dans le domaine des matériaux thermoélectriques est équivalent au coefficient de Laplace $\gamma = c_P/c_v$ (c_p et c_v sont respectivement les capacités thermiques à pression et à volume constants) rencontré dans les cycles thermodynamiques à gaz. Puisque la valeur du coefficient de Laplace diverge à proximité d'une transition de phase gaz à liquide, il est alors raisonnable de penser qu'il en est de même de la valeur de ZT . À titre d'exemple, Brown *et al.* rapportent pour le Cu_2Se une augmentation du facteur de mérite de $ZT=0,4$ à $ZT = 1$ entre 360 et 400 K [163]. Selon ces mêmes auteurs, les paramètres thermophysiques suivent alors dans cette plage de température une loi de puissance, marqueur d'un phénomène critique typique des transitions du 2^e ordre. Liu *et al.* avaient précédemment estimé pour un Cu_2Se dopé à l'iode un facteur de mérite pour la même transition allant jusqu'à $ZT=2,3$ à 400 K [164]. Il a été montré par la suite que l'origine d'une telle différence de ZT entre les résultats de deux équipes étudiant des matériaux très similaires était liée à ce que Liu et al. ont utilisé la loi de Dulong et Petit pour estimer c_p alors que Brown *et al.* ont utilisé la DSC. Une controverse s'est ensuite ouverte sur l'ordre de la transition, le critère de Landau suggérant qu'il s'agit d'une transition du premier ordre [165]. En effet, connaître l'ordre d'une transition de phase est importante lors du calcul de la capacité thermique c_p [165]. L'usage de la loi de Dulong et Petit pour calculer la valeur de c_p est justifié lors d'une transition du 1^e ordre mais l'est moins pour une transition du 2^e ordre. En DSC, une variation d'enthalpie dans une transition d'ordre 2 est le résultat d'une variation de c_p mais ne peut en toute rigueur être interprétée de cette manière pour une transition d'ordre 1. Cet épisode plaide pour une mesure de la conductivité par l'intermédiaire

de la diffusivité thermique et de l'effusivité thermique [166] à l'aide de la photothermoélectricité ou de manière plus générale par les techniques photothermiques qui ne présentent pas ce type de biais. Bien que d'un intérêt fondamental certain et permettant de relier le comportement thermophysique d'un matériau à sa structure, les transitions de phase structurales ne sont pas souhaitables dans les applications pratiques [167].

3.2 Exploration de la voie des liquides ioniques et des gels

Les liquides ioniques offrent des potentialités intéressantes dans le domaine des matériaux thermoélectriques. En effet, ils restent liquides jusqu'à des températures élevées ce qui permet de bénéficier de différences de températures importantes et permettraient en principe de fabriquer des capteurs photothermoélectriques liquides fonctionnant à des températures « élevées » (> 100 °C). Récemment, Zhao *et al.* ont travaillé sur un sel fondu de SnS à des températures comprises entre 950 et 1074°C, une figure de mérite $ZT=0,04$ à $T=1074$ °C a été atteinte [168] avec une bonne reproductibilité au travers des cycles thermiques. La conductivité électrique des liquides ioniques suit une loi Vogel-Tamman-Fulcher (VFT) [169, 170, 171], augmenter la température de fonctionnement des cellules électrolytiques contribue ainsi à améliorer leurs rendements par la baisse de leurs résistances électriques. Des analyses par modélisation moléculaire seront nécessaires afin de déterminer a priori les formulations les plus prometteuses, cette compétence devra être développée au laboratoire. Améliorer les performances des liquides ioniques nécessite de mieux comprendre les mécanismes de transport en leurs seins. Il a été rapporté que la transition vitreuse des liquides ioniques en surfusion est liée aux mécanismes de transport, par conséquent, les caractérisations thermophysiques de ces systèmes sont d'un intérêt majeur aussi bien d'un point de vue fondamental qu'appliqué [171].

3.3 Amélioration de la conductivité électrique des liquides thermoélectriques

Les performances des cellules électrolytiques sont limitées par leurs conductivités ioniques qui sont d'au moins 3 ordres de grandeur plus faibles que la conductivité électrique de leurs homologues solides [172]. La conductivité électrique des liquides thermoélectriques peut être améliorée par l'introduction d'éléments électriquement conducteurs au sein des liquides thermoélectriques et ainsi profiter de la création d'un chemin de percolation au sein du liquide afin d'améliorer significativement la conductivité électrique sans dégrader de manière notable le coefficient Seebeck. Parmi les inclusions envisageables, les nanotubes de carbone figurent en bonne place en raison de leurs conductivités électriques et leurs facteurs de forme avantageux. Parmi les travaux effectués, citons celui de Salazar *et al.* [173] avec l'introduction de nanotubes de carbone multifeuillets dans des liquides ioniques de la famille imidazolium, améliorant l'efficacité de conversion grâce, entre autres, à la formation d'un réseau percolant. Nakano *et al.* ont fortement augmenté le facteur de puissance en dispersant des nanotubes de carbone monofeuillets dans un liquide ionique de la famille triméthylammonium [174]. Xiong *et al.* ont amélioré le facteur de puissance par l'introduction de lamelles de graphènes dans une matrice PEDOT :PSS traitée à l'hydrazine [175]. Des calculs par la théorie de la fonctionnelle de densité et par les fonctions de Green hors équilibre mettent en évidence l'intérêt des feuilles de graphène dans les applications de thermoélectricité et donnent une estimation du facteur de mérite à $ZT = 5,8$ [176]. D'autres auteurs sont plus réservés qu'en aux possibilités d'améliorer significativement la conductivité électrique et proposent de recourir à des cycles thermodynamiques comme pour les machines thermiques classiques à travers des cellules thermogalvaniques [172]. Dans ce dernier

cas, la capacité calorifique joue un rôle primordial et les matériaux doivent être sélectionnées de manière à minimiser cette quantité [172].

3.4 Exploration des thermoélectriques hybrides solides/liquides

Une manière éventuelle d'accroître les performances des thermoélectriques est de tenter de combiner le coefficient Seebeck avantageux des liquides et l'importante conductivité électrique des solides. Au lieu de disperser une phase solide dans une phase liquide, l'idée ici est d'introduire des LTE dans des matériaux à l'état solide, les porosités pourraient être utilisées à cette fin. À notre connaissance, il n'existe pas de travaux disponibles dans la littérature ayant eu recours à cette approche dans le cadre des générateurs thermoélectriques, bien qu'une idée similaire ait été proposée par Jeong *et al.* [177]. Une étude par la méthode des éléments finis pourra être menée au préalable afin de s'assurer de la validité de cette approche.

3.5 Caractérisation de couches minces thermoélectriques

La théorie développée durant ces travaux peut en principe être utilisée afin de caractériser (coefficient Seebeck S et conductivité thermique κ) des couches minces thermoélectriques. Le schéma de la figure 3.1 montre la configuration utilisée où une couche mince thermoélectrique est déposée sur un second matériau thermoélectrique. Si les paramètres thermiques, l'épaisseur ainsi que le coefficient Seebeck du second matériau thermoélectrique sont connus avec précision alors le coefficient Seebeck et la conductivité thermique de la couche mince peuvent en principe être obtenus. L'intérêt d'une telle configuration est que les informations relatives aux coefficients Seebeck sont également incluses dans la phase normalisée du signal et pas seulement dans l'amplitude normalisée. À titre d'exemple, la figure 3.2 montre le signal normalisé simulé avec l'introduction d'un bruit blanc (rapport signal/bruit de 130 à 100 Hz) dans la configuration de la figure 3.1 pour une couche mince (ici du $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$) d'épaisseur $L_1 = 1 \mu\text{m}$ reposant sur un élément TE (ici du $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$) d'épaisseur $L_2 = 100 \mu\text{m}$. Pour des raisons de simplicité l'hypothèse d'une distribution unidimensionnelle du potentiel électrique est ici considérée. Pour ce niveau de bruit, les paramètres thermiques ainsi que le coefficient Seebeck peuvent être extraits du signal avec une bonne précision. Pour des niveaux de bruit supérieurs, la qualité de la reconstruction s'appauvrit et il devient impossible de déterminer les 2 paramètres simultanément.

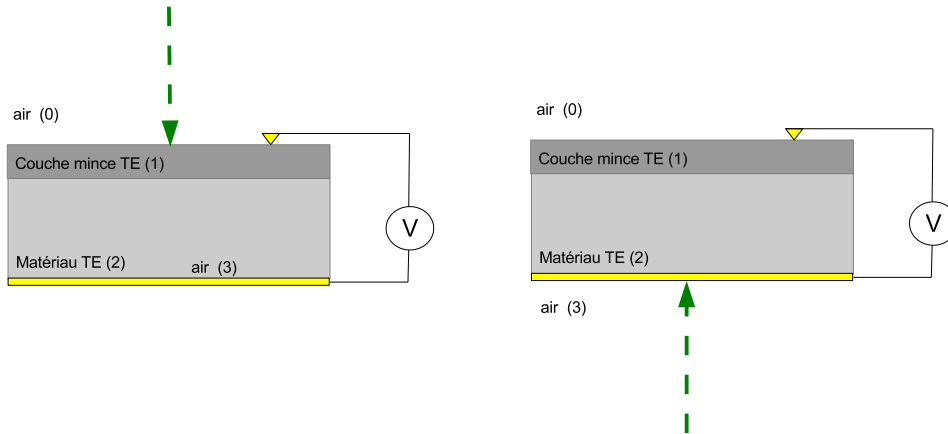


FIGURE 3.1 – Configuration envisagée pour l'étude de couches minces thermoélectriques où deux balayages en fréquence en configuration avant-arrière sont consécutivement réalisés.

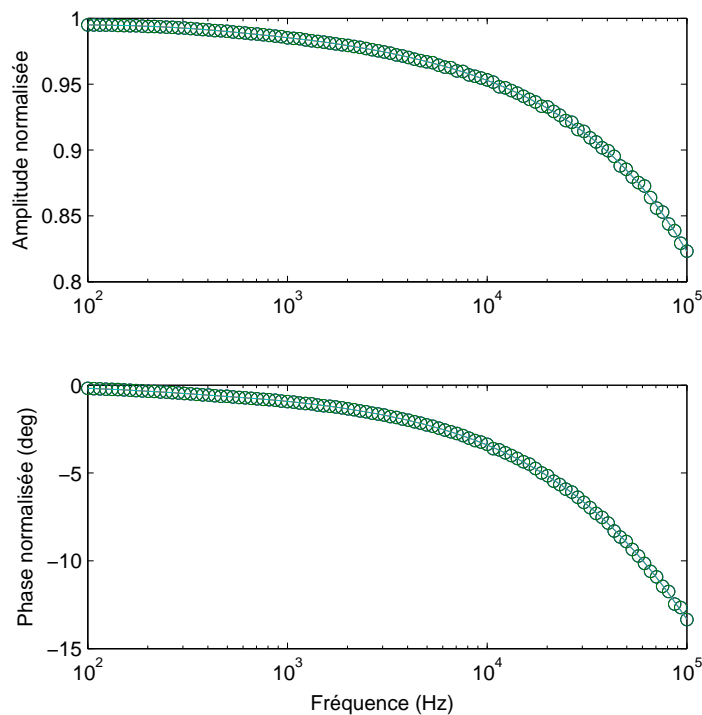


FIGURE 3.2 – Simulation du signal normalisé pour la configuration de la figure 3.1 où la première couche d'épaisseur $L_1=1 \mu\text{m}$ a les paramètres physiques du $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ et la seconde d'épaisseur $L_2=100 \mu\text{m}$ a les paramètres physiques du TiS_3 . Un bruit blanc a été ajouté au signal simulé de telle sorte que le rapport signal/bruit soit de 130 à 100 Hz. Le trait continu représente un ajustement numérique utilisé pour s'assurer que les paramètres thermiques et le coefficient Seebeck peuvent être extraits d'un signal légèrement bruité.

3.6 Conception de capteurs photothermoelectriques pour les basses températures

Comme indiqué dans le chapitre 2, un coefficient Seebeck géant a été observé aux basses températures pour un certain nombre de matériaux comme le FeSb_2 [152] avec $S = -46$ mV/K à 12 K ou encore le TiO_2 avec $S = +60$ mV/K à 10 K. Un coefficient Seebeck colossal de 600 mV/K a été mesuré sur un polymère polyaniline dopé à l'acide sulfonique aux températures inférieures à 50 K [178]. Un coefficient de Seebeck de 150 mV/K à la température ambiante a même été relevé pour un film mince de fullerène C_{60} [179]. Ce comportement peut être utilisé pour concevoir des capteurs photothermiques dédiés aux études thermophysiques à basse température. Ce type de dispositif ne devrait pas être soumis aux « claquages » diélectriques observés avec les dispositifs pyroélectriques [180, 181]. De plus, les matériaux thermoélectriques ne présentent pas de contribution piézoélectrique, avantage indéniable pour des caractérisations thermophysiques à basses températures.

3.7 Caractérisation des paramètres de transport des semi-conducteurs par effet Dember en régime harmonique

La radiométrie infrarouge (PTR) ou sa variante la *photocarrier radiometry* (PCR) ainsi que la thermoreflectance sont couramment utilisées pour caractériser les propriétés de transport des semi-conducteurs (durée de vie des porteurs, coefficient de diffusion des porteurs, et la vitesse de recombinaison des porteurs). Quand un semi-conducteur est illuminé avec un rayonnement d'énergie $h\nu > E_g$ avec ν la fréquence du rayonnement, h la constante de Planck et E_g l'énergie de gap, des porteurs de charge sont libérés et suivent différents chemins de désexcitation [20, 182]. Lorsque la source de lumière est modulée, une onde de porteurs (carrier-wave) se propage au sein du matériau. En radiométrie infrarouge cette onde se manifeste par une contribution supplémentaire au signal. Il pourrait être intéressant de développer la théorie de la tension générée par un matériau thermoélectrique consécutive à une photodiffusion (effet Dember) en régime harmonique et de l'analyser expérimentalement aux fréquences élevées lorsque la contribution thermique à la tension (effet Seebeck) est négligeable. Un tel dispositif permettrait d'accéder simplement aux paramètres de transport électronique des matériaux thermoélectriques.

3.8 Projets en cours

Dans le cadre de la collaboration avec l'équipe de A. Maaroufi du Laboratoire des Matériaux Composites de l'Université Mohamed 5 de Rabat, nous entreprenons l'étude des propriétés thermoélectriques de films minces à bases de phosphate $\text{MO-P}_2\text{O}_5$, avec $\text{M} = \text{Zn, Ca, Pb, \dots}$ dans lesquels des particules électriquement conductrices sont introduites (métaux, carbone nanotube, noir de carbone (CB), carbone activé, graphite, \dots). Ce type de matrice possède une bonne stabilité chimique et thermique [183]. Notamment un coefficient Seebeck élevé d'une valeur de 8 mV/K a été relevé à une température de 420 °C sur un matériau 45 mol % ZnO -55 mol % P_2O_5 avec inclusion de cobalt [184]. Une brusque transition isolant \rightarrow conducteur avec l'évolution de la charge en cobalt a été observée, ainsi qu'une hystérésis de la conductivité électrique avec l'évolution de la température. Ces quelques aspects montrent l'intérêt aussi bien du point de vue applications pour l'énergie qu'en termes de physique fondamentale à participer à l'investigation de ce type de matériaux.

Un autre projet démarre également cette année en collaboration avec l'équipe de D. Hourlier de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie consistant à développer un matériau thermoélectrique non polluant à base d'oxycarbures de silicium adapté aux hautes températures à partir de la conversion thermique de polymères hybrides organique-inorganique [185]. Le défi est de comprendre le rôle des précurseurs, l'effet de leurs compositions et de leurs microstructures sur les propriétés finales de ces composites. Le but est d'accroître le facteur de mérite de ces matériaux et de profiter de leur stabilité en température pour développer des capteurs photothermiques.

3.9 Conclusion

Quelques applications possibles de la photothermoélectricité ont été envisagées. Elles concernent le développement de méthodes de caractérisation des paramètres thermiques, du coefficient Seebeck et des paramètres de transport électronique à partir de la tension induite consécutive à la perturbation par un faisceau lumineux. Par ailleurs, quelques pistes de développement de générateurs thermoélectriques à base de polymères ou de liquides ont été proposées. Bien que moins performants en terme de rendement que les matériaux thermoélectriques à base inorganique, ils présentent l'avantage d'être en général non toxiques et facilement déployables. Ces quelques exemples de développement démontrent la richesse encore actuelle du domaine de la thermoélectricité deux siècles après la première description de l'effet Seebeck.

Chapitre 4

Synthèse des activités d'enseignement et de recherche

4.1 Curriculum vitae

4.1.1 Identité

- Michael Depriester
- Né le 28/06/1980 à Hazebrouck (59)
- Célibataire.

4.1.2 Déroulement de carrière

- Depuis Septembre 2010 : Responsable pédagogique du Master Génie Industriel, Parcours Risques Industriels et Maintenance (RIM), Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO).
- Depuis Septembre 2009 : Maître de conférences titulaire , Unité de Dynamique et Structures des Matériaux Moléculaires (UDSMM), Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO).
- Septembre 2008- Août 2009 : Maître de conférences stagiaire, Laboratoire de Thermophysique de la Matière Condensée (LTPMC), Université du Littoral Côte d'Opale.
- Septembre 2007- Août 2008 : Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche (ATER), Laboratoire de Thermophysique de la Matière Condensée (LTPMC), Université du Littoral Côte d'Opale.
- Septembre 2004- Août 2007 : Allocataire de recherche, Laboratoire de Thermophysique de la Matière Condensée (LTPMC), Université du Littoral Côte d'Opale.

4.1.3 Formation académique

- 2004-2007 Thèse de doctorat intitulée « Étude de composites à base de nanotubes de carbone par la radiométrie photothermique infrarouge », Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO).
- 2004 Diplôme d'études approfondies (DEA) en Instrumentation et Analyses Avancées, diplôme cohabilité Lille 1- ULCO.
- 2003 Diplôme de Maîtrise en Génie des Systèmes Industriels, obtention du titre d'Ingénieur Maître en Génie des Systèmes Industriels, ULCO.
- 2001 DEUG en Génie des Systèmes Industriels, ULCO.
- 2000 Brevet de technicien supérieur (BTS) en Contrôle Industriel, Régulation et Automatismes (CIRA), Lycée Blaise Pascal, Longuenesse (62).

4.2 Activités pédagogiques

4.2.1 Présentation des activités d'enseignement

Mes enseignements se sont rapidement orientés vers les sciences pour l'ingénieur dès ma prise de fonction. Je vais décrire certains d'entre eux que je considère comme les plus novateurs en terme de contenu ou/et de méthodes. Le cours/TD de génie des procédés a été une de mes premières attributions. Dans cet enseignement, les principes de fonctionnement des différentes familles de réacteurs sont abordés ainsi que leur dimensionnement et les moyens de les optimiser. Le contenu de cet enseignement a récemment évolué pour y intégrer les risques associés aux procédés de transformation. Un type de risque est analysé en détail, il s'agit de l'emballement thermique, mécanisme à l'origine d'accidents graves bien connus comme Bhopal et Seveso par exemple. Les procédés de séparation sont également abordés dans ce cours comme la rectification continue et discontinue, la filtration et les techniques membranaires.

Dans le cadre du master Génie Industriel parcours Risques Industriels et Maintenance (RIM) 2^e année, je réalise un enseignement cœur de métier en réseaux de Petri stochastiques pour la sûreté de fonctionnement. Les réseaux de Petri sont un langage graphique permettant de décrire et de modéliser le fonctionnement de processus discrets. Dans leurs versions stochastiques, des temps aléatoires générés selon des lois de distributions correspondant aux lois de défaillance/réparation/intervention/réapprovisionnement de stocks/etc ... de matériels constituant une installation industrielle, permettent de modéliser la fiabilité, la maintenabilité et la disponibilité de cette même installation. Les effets de l'architecture de l'installation, du type d'équipement et de la politique de maintenance (gestion des stocks, gestion de la force de travail, maintenance corrective/préventive/conditionnelle, périodicité d'intervention) sur les performances de sûreté de fonctionnement peuvent être analysés. Ce type d'outil est beaucoup utilisé dans le domaine de la recherche dans le domaine de la sûreté de fonctionnement mais encore relativement peu connu dans l'industrie. Un logiciel édité par la société Total (GRaphiques Interactifs pour la Fiabilité) est utilisé durant les travaux dirigés.

D'autres enseignements qui seraient trop rébarbatifs à décrire dans leur totalité ont été réalisés. Parmi ceux-ci, notons cependant l'expérience d'un enseignement innovant qu'a été la « méthodologie scientifique » où les étudiants de licence avaient à s'accaparer un sujet et à mener une expérience dont ils avaient eux mêmes défini le protocole à partir de leurs recherches. Des groupes d'étudiants m'ont particulièrement marqués en réalisant des expériences d'un niveau relativement avancé demandant des compétences expérimentales certaines comme : l'expérience de Cavendish, la détermination du nombre d'Avogadro par l'étude du mouvement Brownien, la réalisation et l'étude de réactions oscillantes, ...

4.2.2 Présentation synthétique des enseignements

Le tableau ci-dessous résume les activités d'enseignements non exhaustifs réalisés au cours de ma carrière.

Discipline	Niveau	Type d'enseignement	Type de formation
Génie des procédés	Master	CM/TD/TP	initiale/ contrat pro
Réseaux de Petri	Master	CM/TD	initiale/ contrat pro
Électrotechnique	Cycle ingénieur	TP	initiale/ apprentissage
Thermique	Master	CM/TD	initiale/ apprentissage
Analyse thermique	Master	TP	initiale
Mécanique des fluides	Licence pro	CM/TD	initiale/ contrat pro
Méthodologie scientifique	Licence	TP	initiale
Systèmes électriques	Cycle ingénieur	CM/TD	apprentissage
Automatismes industriels	Licences générale et pro	CM/TD/TP	initiale

4.2.3 Responsabilités pédagogiques

Depuis 2010, je m'occupe de la deuxième année du parcours Risques Industriels et Maintenance du master Génie Industriel. Parmi les activités réalisées dans le cadre de cette responsabilité, citons :

- le conseil aux étudiants pour la réussite universitaire et l'insertion professionnelle ;
- l'interfaçage entre la formation et les vacataires industriels ;
- la participation à l'organisation de la journée du premier emploi (JPE) en collaboration avec le SUAIOIP, opération visant à mettre en contact les étudiants avec les entreprises au travers de témoignages d'anciens étudiants et des entretiens d'embauche ;
- s'assurer de l'adéquation entre les sujets de stage et les objectifs de la formation ;
- accompagner le secrétariat pédagogique dans l'établissement du planning des interventions des vacataires extérieurs ;
- participer à l'établissement de la maquette de la formation et à son évolution en fonction des retours d'expérience provenant des entreprises ;
- participation aux journées portes ouvertes et à divers forums étudiants.

4.2.4 Opérations de popularisation de la science

J'ai pu participer à des opérations de popularisation des sciences par la réalisation à de multiples reprises de la visite du laboratoire à des lycéens et à des collégiens. En 2014, j'ai par ailleurs pu réaliser une intervention au laboratoire consacrée au thème de l'énergie à destination

de lycéens italiens en visite dans la région Dunkerquoise intitulée *Energy, the 21th century challenge* . J'ai également pu intervenir dans le cadre de l'université populaire de la côte d'Opale en 2009 lors d'une conférence consacrée aux nanotechnologies.

4.3 Liste des publications

1. Michael Depriester, Karim Touati, Abdelhak Hadj Sahraoui, Theory of the photothermally generated Seebeck voltage in harmonic regime, soumis.
2. Karim Touati, Michael Depriester, Emmanuel Guilmeau, Andrés Sotelo, Maria A. Madre, Franck Gascoin, Abdelhak Hadj Sahraoui *General approach of the photothermoelectric technique for thermal characterization of solid thermoelectric materials*, J. Phys. D : Applied Physics, 50, 265501 (2017).
3. M. Pawlak, M. Streza, C. Morari, K. Strzalkowski, M. Depriester, M. Chirtoc, Quantitative thermal wave phase imaging of an IR semi-transparent GaAs wafer using IR lock-in thermography, Meas. Sci. Technol. 28 025008 (2017).
4. S. Venkatachalam, M. Depriester, A. Hadj Sahraoui, B. Capoen, M.R. Ammar, D. Hourlier, Thermal conductivity of Kapton-derived carbon, Carbon, 114, 134-140, (2017).
5. M. A., Madre, S. Rasekh, K. Touati, C. Salvador, M. Depriester, M. A. Torres, J. C. Diez, A. Sotelo. From nanosized precursors to high performance ceramics : The case of Bi₂Ca₂Co_{1.7}O_x. Materials Letters 191, 14-16 (2017).
6. K. Touati, M. Depriester, A. Hadj Sahraoui, C. Tripon, D. Dadarlat, Combined photopyroelectric-photothermoelectric detection for thermal characterization of liquid thermoelectrics, Thermochimica Acta, 642, 20, 39-44, (2016).
7. M. Streza, S. Longuemart, E. Guilmeau, K. Strzalkowski, K. Touati, M. Depriester, A. Maignan, A. Hadj Sahraoui, An active thermography approach for thermal and electrical characterization of thermoelectric materials, J. Phys. D : Appl. Phys., 49, 285601 (2016).
8. K. Touati, M. Depriester, M. Kuriakose, A. Hadj Sahraoui, New methodology for the thermal characterization of thermoelectric liquids, Review of Scientific Instruments 86 (9), 094901 (2015).
9. F. Roussel, R. C. Y. King, M. Kuriakose, M. Depriester, A. Hadj-Sahraoui, C. Gors, A. Addad, J.-F. Brun., Electrical and thermal transport properties of polyaniline/silver composites and their use as thermoelectric materials, Synthetic Metals, 199, 196-204, 2 (2015).
10. D. Dadarlat, P. R. N. Misse, A. Maignan, E. Guilmeau, M. Depriester, M. Kuriakose, A. Hadj Sahraoui, Thermoelectrics (TE) used as detectors of radiation : an alternative calorimetry based on the photothermoelectric (PTE) effect, Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies (2015).
11. D. Dadarlat, P.R.N. Misse, A. Maignan, E. Guilmeau, R. Turcu ; Vekas Ladislau, C. Tudoran, M. Depriester ; A. Hadj Sahraoui, Alternative Calorimetry Based on the Photothermoelectric (PTE) Effect : Application to Magnetic Nanofluids , International Journal of Thermophysics, 1-11 (2015).
12. D. Dadarlat, M. Streza, R. C. Y. King, F. Roussel, M. Kuriakose, M. Depriester, E. Guilmeau, A. Hadj Sahraoui, The photothermoelectric technique (PTE), an alternative photothermal calorimetry , Measurement Science and Technology, 25 (1), 015603,2 (2014).
13. M. Kuriakose, S. Longuemart, M. Depriester, S. Delenclos, A. Hadj Sahraoui, Maxwell-Wagner-Sillars effects on the thermal-transport properties of polymer-dispersed liquid crystals, Physical Review E 89 (2), 022511, (2014).

14. M. Kuriakose, M. Depriester, R. C. Y. King, F. Roussel, A. Hadj Abdelhak, Use of Photothermally Generated Seebeck Voltage for Thermal Characterization of Thermoelectric Materials, *Journal of Electronic Materials*, 43 (6), 1740-1743,1 (2014).
15. R. Islam, R. Chan-Yu-King, J. F. Brun, C. Gors, A. Addad, M. Depriester, A. Hadj Sahraoui, F. Roussel, Transport and thermoelectric properties of polyaniline/reduced graphene oxide nanocomposites, *Nanotechnology*, 25 (47), 475705, 3 (2014).
16. M. Kuriakose, M. Depriester, M. Mascot, S. Longuemart, D. Fasquelle, J.C. Carru, A. Hadj Sahraoui, Thermal parameter extraction of a multilayered system by a genetic algorithm, *International Journal of Thermophysics*, 34 (8-9), 1569-1578,2 (2013).
17. D. Dadarlat, M. N. Pop, O. Onija, M. Streza, M. M. Pop, S. Longuemart, M. Depriester, A. H. Sahraoui, V. Simon, Photopyroelectric (PPE) calorimetry of composite materials, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 111, Issue 2, pp 1129-1132 (2013).
18. M. Kuriakose, M. Depriester, R. Chan Yu King, F. Roussel, A. Hadj Sahraoui, Photothermoelectric effect as a means for thermal characterization of nanocomposites based on intrinsically conducting polymers and carbon nanotubes *J. Appl. Phys.* 113, 044502 (2013).
19. M. Kuriakose, M. Depriester, D. Dadarlat, A. Hadj Sahraoui, Improved methods for measuring thermal parameters of liquid samples using photothermal infrared radiometry, *Meas. Sci. Technol.* 24, 025603 (2013).
20. D. Dadarlat, M. N. Pop, O. Onija, M. Streza, M. M. Pop, S. Longuemart, M. Depriester, A. H. Sahraoui, V. Simon, Photopyroelectric (PPE) calorimetry of composite materials, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1-4, (2012).
21. M. Depriester, P. Hus, A. Hadj Sahraoui, F. Roussel, Thermal parameters of carbon nanotubes and potassium bromide composites, *J. Appl. Phys.* 109, 074902 (2011).
22. Dorin Dadarlat, Mircea Nicolae Pop, Mihaela Streza, Stephane Longuemart, Michael Depriester, Abdelhak Hadj Sahraoui, Viorica Simon, Combined FPPE-PTR Calorimetry Involving TWRC Technique II. Experimental : Application to Thermal Effusivity Measurements of Solids *International Journal of Thermophysics*, Volume 32, Issue 10, pp 2092-2101 (2011).
23. D. Dadarlat, Mircea Nicolae Pop, M. Streza , S. Longuemart, M. Depriester, A. Hadj Sahraoui , V. Simon, Combined FPPE-PTR Calorimetry Involving TWRC Technique. Theory and Mathematical Simulations, *Int J Thermophys*, 31 :2275-2282 (2010).
24. M. Depriester, A. Hadj Sahraoui, P. Hus, F. Roussel, Transport properties in heterogeneous compacted granular media made of carbon nanotubes and potassium bromide, *Appl. Phys. Lett.* 94, 231910 (2009).
25. M. Depriester, P. Hus , S. Delenclos, A. Hadj Sahraoui, Study of thermal parameters' temperature dependence in solids using photothermal radiometry *Volume 78, Issue 3*, (2007).
26. M. Depriester, P. Hus, S. Delenclos, A. Hadj Sahraoui, New methodology for thermal parameter measurements in solids using photothermal radiometry, *Rev. Sci. Inst.*, Volume 76, Issue 7, July (2005).

4.4 Conférences

- K. Touati, M. Depriester, E. Guilmeau, A. Sotelo, A. Maignan, M. A. Madre, F. Gascoin, A. Hadj Sahraoui, Generalized theory of the self-induced voltage by Seebeck effect in frequency domain, 19th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, Bilbao (Espagne), 16-20 juillet 2017.

- K. Touati, M. Depriester, A. Hadj Sahraoui and D. Dadarlat, The use of the thermoelectric liquids as sensors for the thermal characterization of different solid materials, 2016 spring meeting of the European Materials Research Society , Symp W "Materials and systems for micro-energy harvesting and storage", Lille, France, 02 au 06 mai 2016.
- M. Kuriakose, S. Longuemart, M Depriester, Y. Boussoualem, A. Daoudi A. Hadj Sahraoui, Depth Dependent Molecular Reorientation Behaviour And Thermal Properties Of A Ferroelectric Liquid Crystal Under Electric Field, 18th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena (ICPPP18), Novi Sad, Serbie, 6-10 Septembre 2015.
- K. Touati, M. Depriester, M, Kuriakose, A. Hadj Sahraoui, Thermal characterization of thermoelectric liquids using the photo-thermally generated Seebeck voltage, 34th International Conference on Thermoelectrics, Dresde (Allemagne), 28 juin- 02 juillet 2015.
- Maju Kuriakose, Stéphane Longuemart, Michael Depriester, Sylvain Delenclos and Abdelhak Hadj Sahraoui, PTR Investigation of Thermal Conductivity of a PDLC Film under Electric Field and the Effects of Depolarization Fields, 19th Symposium on Thermophysical Properties Boulder, Colorado, USA , 21-26 juin 2015.
- K. Touati, M. Depriester, M. Kuriakose and A. Hadj Sahraoui, Une nouvelle méthode photothermique pour la caractérisation des matériaux thermoélectriques, Journée des jeunes chercheurs en génie des procédés, Mons, Belgique, 23 octobre 2014.
- M. Kuriakose, M. Depriester, F. Roussel, R. Chan Yu King, A. Hadj Sahraoui, Measurement of the Temperature Dependent Thermal Properties of TE Materials by a Simple Methodology Using Seebeck Effect, The European Conference on Thermoelectrics (ECT 2013), Noordwijk, Pays-bas (2013).
- M. Kuriakose, M. Depriester, R. C. Yu King, F. Roussel, A. Hadj Sahraoui, Generating and analysing periodic photothermoelectric signal for the investigation of thermal properties of thermoelectric materials. 32nd International Conference on Thermoelectrics, Kobe (Japon), 30 Juin-4 Juillet 2013.
- D. Dadarlat, M. Streza, M. Kuriakose, M. Depriester, A. Hadj Sahraoui , A New Photo-thermal Calorimetry : the Photothermoelectric (PTE) Technique, 42th Winter School on Wave and Quantum Acoustics, Szczyrk (Pologne), 25 Février-1er Mars 2013.
- M. Kuriakose, M. Depriester, R. C. Yu King, F. Roussel, A. Hadj Sahraoui, Thermal investigation of polyaniline / carbon nanotubes (PANI/CNT) composites using photoinduced thermoelectric signal. 18th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder (USA), 24-29 Juin 2012.
- M. Kuriakose, M. Depriester, A. Hadj Sahraoui, The use of photothermal infrared radiometry for thermal studies on liquid samples. 18th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder (USA), 24-29 Juin 2012.
- M. Kuriakose, M. Depriester, R. C. Yu King, F. Roussel, A. Hadj Sahraoui, Thermal investigations of polyaniline/carbon nanotubes (PANI/CNT) composites using photoinduced thermoelectric signal. Journée Union de Génie des Procédés et de l'Energétique Nord Pas-de-Calais, Roubaix, 31 Mai 2012.
- D. Dadarlat, M.N. Pop, M. Streza, S. Longuemart, M. Depriester, A. Hadj Sahraoui, V. Simon, Simultaneous photopyroelectric and photothermal radiometry measurement of thermal effusivity of solids, 16th Winter Workshop on Photoacoustics and Thermal Wave Methods, Szczyrk, Pologne, 27 fevrier-1 mars 2011.
- Conférence invitée : M. Kuriakose, M. Depriester, M. Mascot, S. Longuemart, J-C. Carru, A. Hadj Sahraoui. Thermal transport investigation in nanoscale layers system. 16th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, Merida (Mexique), 27 Novembre - 1er Décembre 2011.
- M. Depriester, P. Hus, G. Fontaine, M. Kuriakose, S. Bourgibot, A. Hadj Sahraoui. Ther-

- mal and optical characterization of polylactic acid/carbon nanotubes composites by photothermal radiometry. 16th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, Merida (Mexique), 27 Novembre - 1er Décembre 2011.
- P. Hus, M. Depriester, F. Roussel, A. Hadj Sahraoui, Photothermal investigations of thermal properties of carbon nanotubes based composites. 31st International Thermal Conductivity Conference, Saguenay (Canada), 26-30 juin 2011.
 - M. Depriester, G. Fontaine, P. Hus, S. Bourbigot, A. Hadj Sahraoui, Transport phenomena in PLA/f-CNTs composites. 5th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials, Reims, 19-21 Octobre 2010.

4.5 Activités d'encadrement

4.5.1 Encadrement doctoraux

- Nassima RADOUANE (taux d'encadrement 30 %) Thèse en cours intitulée « Nouveaux matériaux thermomécaniques et thermoélectriques : nanocomposites à matrices polymères ou verres de phosphates chargées de particules conductrices » en cotutelle avec l'université Mohamed V de Rabat au Maroc.
- Fadi KHALFALLAH (taux d'encadrement 50 %) Thèse en cours, débutée en octobre 2017 intitulée « Développement d'une nouvelle génération de dispositifs photo-thermoélectriques à partir de matériaux nanocomposites à base de carbone » en cotutelle avec l'Université de Lille 1.
- Karim TOUATI (taux d'encadrement 50 %) « Photothermoélectricité : Modélisation en régime harmonique et caractérisation de matériaux thermoélectriques solides et liquides » octobre 2013- décembre 2016. Soutenue le 12/12/2016. Financement région Hauts de France et Syndicat Mixte de la Côte d'Opale.
- Maju KURIAKOSE (taux d'encadrement 50 %) « *Thermal investigations on polymer dispersed liquid-crystal composites & thermoelectric polymer composites using photothermal techniques* » 2010-2013. Soutenue le 26/03/2013. Financement Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (bourse MESR).

4.5.2 Stages d'initiation à la recherche en master

J'ai assuré l'encadrement des étudiants suivants en master :

- Stage de recherche de Médéric DELÉGLISE, Master 1 de physique (Université de Lille 1) Étude des paramètres thermiques d'une solution de dodecanol/TBAN par technique photothermoélectrique (2017).
- Stage de recherche de Mario KHOURY, master 2 Nanosciences et Matériaux Fonctionnels (Université Libanaise) Elaboration of thermoelectric liquids and the characterization of their Seebeck coefficient (2016).
- Stage de recherche de Pierre BRISSE, master 1 de physique (Université de Lille 1) Mesure de la conductivité électrique de liquides thermoélectriques (2015).
- Stage de recherche de Elie PACCOU, master 1 de physique (Université de Lille 1) Caractérisation thermique de matériaux thermoélectriques (2013).
- Stage de recherche de Joseph GERGES, master 2 Nanosciences et Matériaux Fonctionnels (Université Libanaise) Étude du transport de chaleur dans des systèmes composés de

couches minces submicrométriques à l'aide de la radiométrie photothermique infrarouge (2012).

4.5.3 Projets, distinctions & expertises

- Dépôt d'un ANR blanc en 2017 intitulé Matériaux Hybrides pour Applications Thermoélectriques (MYTHE).
- Dépôt d'un ANR blanc en 2016 intitulé Matériaux Thermoélectriques Composites pour l'Energie et la Métrologie (MATCOLEM) (non retenu).
- Prix Jacques Mercier 2014 de l'Association Française de Calorimétrie et d'Analyse Thermique (AFCAT) affiliée à la Confédération Internationale d'Analyse Thermique.
- Programme Hubert Curien Brancusi (2009-2010) : « Calorimétrie photopyroélectrique à haute résolution de nanofluides magnétiques », Collaboration avec National Institute for Isotopic and Molecular Technology de l'Université de Cluj-Napoca (Roumanie), Montant : 15 000 Euros.
- Bonus qualité Recherche (BQR) 2012 : « Etude du transport de chaleur dans des systèmes composés de multiples couches d'épaisseurs nanométriques avec les techniques photothermiques » : Montant 20 000 Euros.
- Dépôt d'un Projet ANR BLANC INTERNATIONAL II Franco-Roumain PHCALCOMA « Contact and non-contact photothermal calorimetry for composite materials »(Déposé en 2012, non retenu).
- M. DEPRIESTER, A. HADJ SAHRAOUI, P. HUS, F. ROUSSEL. Transport properties in heterogeneous compacted granular media made of carbon nanotubes and potassium bromide. Applied Physics Letters 94, 231910 (2009).
Cet article a été sélectionné pour le Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology (Volume 19, Issue 25, June 22, 2009) qui est une compilation des articles les plus pertinents dans un domaine donné de la recherche en physique. Ce journal est publié en ligne par l'American Institute of Physics (AIP) and the American Physical Society (APS) et d'autres sociétés et éditeurs.

J'ai pu évaluer des articles pour les revues suivantes :

- Review of Scientific Instruments (RSI)
- New Journal of Physics (NJP)
- Journal of Physics D : Applied Physics
- Journal of Applied Physics (JAP)
- Measurement Sciences and Technology
- International Journal of Thermophysics

Bibliographie

- [1] P.-E. Nordal, S. O. Kanstad, *Physica Scripta*, **20**, 659-662 (1979).
- [2] R. Santos, L. C. M. Miranda, *J. Appl. Phys.*, **52**, 4194, 1980.
- [3] R. D. Tom, E. P. O'Hara, D. Benin, *J. Appl. Phys.*, **53**, 5392 (1982).
- [4] M. Egee, R. Dartois, J. Marx, C. Bissieux, *Can. J. Phys.*, **64**, 1298, 1986.
- [5] L. Fabbri and P. Fenici, *Rev. Sci. Inst.*, **66**, 3593 (1995) ;
- [6] C. Wang, A. Mandelis, Yue Liu, *J. Appl. Phys.*, **96**, 3756 (2004).
- [7] C. Wang, Y. Liu, A. Mandelis, J. Shen, *J. Appl. Phys.*, **101**, 083503, (2007).
- [8] L. Qian, P. Li, *Applied optics*, **29**, 4241-4243 (1990).
- [9] D. Gendre, O. Berthet, M. Huetz-Aubert, *International Journal of Thermo-physics*, **9**, 599, (1988).
- [10] N. Horny, M. Chirtoc, A. Fleming, G. Hamaoui, H. Ban, *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 033103 (2016).
- [11] T. Guillemet, A. Kusiak, L. Fan, J.-M. Heintz, N. Chandra, Y. Zhou, J.-F. Silvain, Y. Lu, J.-L. Battaglia, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 2095-2102 (2014).
- [12] K. R. McDonald, J. R. Dryden, A. Majumdar, F. W. Zok, *Journal of Heat Transfer*, **122**, 11 (2000).
- [13] J.L. Bodnar, O. Faugeroux, B. Claudet, *Mechanics & Industry*, **15**, 323-329 (2014).
- [14] M. Munidasa, Ma Tian-Chi, A. Mandelis, S. K. Brown, L. Mannik, *Materials Science and Engineering, A* **159**, 111-118 (1992).
- [15] A. Mandelis, M. Munidasa, L. Nicolaidis, *NDT&E International* **32**, 437-443 (1999).
- [16] H. Qu, C-H. Wang, X. Guo, A. Mandelis, *J. Appl. Phys.* **104**, 113518, (2008).
- [17] Z. H. Chen, R. Bleiss, A. Mandelis, A. Buczkowski, F. Shimura, *J. Appl. Phys.* **73**, 5043 (1993).
- [18] A. Mandelis, R. Bleiss, F. Shimura, *J. Appl. Phys.*, **74**, 3431 (1993).
- [19] A. Mandelis, *NDT&E International* **39** (3), 244 - 252 (2006).
- [20] A. Mandelis, J. Batista and D. Shaughnessy, *Phys. Rev. B* **67**, 205208-1-18 (May 2003)
- [21] M. Depriester, P. Hus, S. Delenclos, A. Hadj Sahraoui, *Rev. Sci. Inst.*, **76** (2005).
- [22] M. Depriester, P. Hus , S. Delenclos, A. Hadj Sahraoui, **78**, Issue 3, (2007).
- [23] M. Depriester, A. Hadj Sahraoui, P. Hus, F. Roussel, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 231910 (2009).

- [24] Raquel Fuente, Estibaliz Apiñaniz, Arantza Mendioroz, Agustín Salazar, , J. Appl. Phys., **110**, 033515 (2011).
- [25] M. Kuriakose, M. Depriester, M. Mascot, S. Longuemart, D. Fasquelle, J. C. Carru, A. Hadj Saharaoui, Int. J. Thermophys., **34**, 1569-1578 (2013).
- [26] S. R. Mirmira, L. S. Fletcher, JOURNAL OF THERMOPHYSICS AND HEAT TRANSFER, **12** (2), 121 (1998).
- [27] A. Balandin, K. L. Wang, Phys. Rev. B., **58** (3), 1544-1549 (1998).
- [28] A. J. H. McGaughey, E. S. Landry, D. P. Sellan, Cristina H. Amon, Appl. Phys. Lett. **99**, 131904 (2011).
- [29] P. Dorr, C. Gruss, J. Appl. Phys. **89**, 7888 (2001).
- [30] E. Apiñaniz, A. Mendioroz, A. Salazar, R. Celorrio, J. Appl. Phys. **108**, 064905 (2010).
- [31] R. Celorrio, E. Apiñaniz, A. Mendioroz, A. Salazar, A. Mandelis, Journal of Applied Physics **107**, 083519 (2010).
- [32] L. Nicolaides, A. Mandelis, Optics Express, **7** (13), 519-532 (2000).
- [33] C. Glorieux, J. Thoen, Journal of Applied Physics, **80**, 6510 (1996).
- [34] S. Paoloni, P. Mayr, C. Glorieux, R. Li Voti, H. Bentefour, J. Thoen, ANALYTICAL SCIENCES, **2001** **17**, s406 (2001).
- [35] X. Maldague, Y. Largouët, J.-P. Couturier, Revue Générale de Thermique, **37** (8), 704-717 (1998).
- [36] Y. Ren, H. Qi, F. Zhao, L. Ruan, H. Tan, Nature Scientific Report, **6** 21998 (2016).
- [37] W.F. Bu , D.W. Tang, Z.L. Wang, X.H. Zheng, G.H. Cheng, Thin Solid Films **516**, 8359-8362 (2008).
- [38] Z. J. Chen, J. W. Fang, S. Y. Zhang, Journal of Physics : Conference Series, **278** 012033 (2011).
- [39] M. Kuriakose, M. Depriester, M. Mascot, S. Longuemart, D. Fasquelle, J. C. Carru, A. Hadj Saharaoui, Int. J. Thermophys., **34**, 1569-1578 (2013).
- [40] R. Li Voti, C. Sibilìa, M. Bertolotti, Rev. Sci. Inst., **74**, 372 (2003).
- [41] R. Li Voti, C. Sibilìa, M. Bertolotti, International Journal of Thermophysics, **26** (6), 1833-1848 (2005).
- [42] S. Orain, Y. Scudeller, S. Garcia, T. Brousse, Int. J. Heat Mass Transf., **44**, 3973 (2001).
- [43] Mitchell Melanie, *An Introduction to Genetic Algorithms*, MIT press (1992).
- [44] The Practical Handbook of Genetic Algorithms, *2nd* editions, Edited by Lance Chambers, Editions CHAPMAN & HALL/CRC (2001)
- [45] B. Feng, Z. Li, X. Zhang, Thin Solid Films **517**, 2803-2807 (2009).
- [46] S. Abdalla, K. Easawi, S. Negm, G. M. Youssef, T. A. El-Brolossy, H. Talaat, Rev. Sci. Instrum., **74**(1), 848, (2003).
- [47] S. Ktifa, I. Haddadi, F. Saadallah, H. Ezzaouia, N. Yacoubi, Appl. Phys. A, **110** 157-161 (2013).
- [48] J. Pelzl, S. Chotikaprakhan, D. Dietzel, B.K. Bein, E. Neubauer, M. Chirtoc, Eur. Phys. J. Special Topics, **153**, 335-342 (2008).

- [49] M.A. Madre, Sh. Rasekh, K. Touati, C. Salvador, M. Depriester, M.A. Torres, P. Bosque, J.C. Diez, A. Sotelo, *Materials Letters*, **191**, 14-16 (2017).
- [50] M. Kuriakose, M. Depriester, D. Dadarlat, A. Hadj Sahraoui, *Meas. Sci. Technol.*, **24**, 025603 (2013).
- [51] M. Chirtoc, E. H. Bentefour, C. Glorieux, J. Thoen, *Thermochim. Acta*, **377** 105-12 (2001).
- [52] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 78th edn* (Boca Raton, FL : CRC Press) (1997).
- [53] Y. Lin, A. Daoudi, Dubois, J.-F. Blach, J.-F. Henninot, O. Kurochkin, A. Grabar, A. Segovia-Mera,^b C. Legrand, R. Douali, *RSC Adv.*, **7**, 35438 (2017).
- [54] S. Longuemart, A. Hadj Sahraoui, D. Dadarlat, A. Daoudi, V. Laux, J.-M. Buisine, *Europhys. Lett.*, **63** (3), 453-458 (2003).
- [55] F. Roussel, C. Canlet, B. M. Fung, *Phys. Rev. E*, **65**, 021701 (2002).
- [56] M. L. V. Ramires *et al.*, standard reference data for the thermal conductivity of water, American Institute of Physics and American Chemical Society.
- [57] G. Ahlers, D. S. Cannell, L. Inge Berge, Shinichi Sakurai, *Phys. Rev. E*, **49** (1), 545-553 (1994).
- [58] M. Marinelli, F. Mercuri, U. Zammit, F. Scudieri, *Phys. Rev. E*, **58** (5), 5860 (1998).
- [59] M. Kuriakose, S. Longuemart, M. Depriester, S. Delenclos, A. Hadj Sahraoui, *Phys. Rev. E*, **89**, 022511 (2014).
- [60] P.-L. Ong, W. B. Euler, I. A. Levitsky, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 033106 (2010).
- [61] Q. Zeng, S. Wang, L. Yang, Z. Wang, T. Pei, Z. Zhang, L.-M. Peng, W. Zhou, J. Liu, W. Zhou, S. Xie , *Opt. Mater. Express*, **2**, 839 (2002).
- [62] Wasan R. Saleh, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **70**, 30401 (2015).
- [63] Yang Liu, Sheng Wang, Lian-Mao Peng, *Adv. Energy Mater*, 1600522 (2016).
- [64] M. Kuriakose, M. Depriester, R. Chan Yu King, F. Roussel, A. Hadj Sahraoui, *Journal of Applied Physics* **113**, 044502 (2013).
- [65] Maju Kuriakose, *Thermal investigations on polymer dispersed liquid crystal composites and thermo-electric polymer composites using photothermal techniques*, thèse de l'Université du Littoral Côte d'Opale, juin 2013.
- [66] Karim Touati, *Photothermoélectricité : Modélisation en régime harmonique et caractérisation de matériaux thermoélectriques solides et liquides*, thèse de l'Université du Littoral Côte d'Opale, décembre 2016.
- [67] D. Dadarlat, P. R. N. Misse, A. Maignan, E. Guilmeau, M. Depriester, M. Kuriakose, A. Hadj Sahraoui, *Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies VII*, edited by Ionica Cristea, Marian Vladescu, Razvan Tamas, *Proc. of SPIE*, **9258**, 92582R-1 (2015).
- [68] M. Sasaki, H. Negishi, M. Inoue, *J. Appl. Phys.*, **59** (3), 796 (1986).
- [69] M. Sasaki, G. X. Tai, M. Inoue, H. Bidadi, *Journal of Applied Physics*, **75**, 4520 (1994).
- [70] W. X. Gao, M. Sasaki, H. Negishi, K. Takase, M. Inoue, *Journal of Low Temperature Physics*, **102**, 487-497, (1996).

- [71] M. Inoue, M. Sasaki, H. Negishi, R. Kato, *Synthetic Metals*, **103**, 2103-2104 (1999).
- [72] M. Sasaki, G. R. Wu, W. X. Gao, H. Negishi, M. Inoue, G. C. Xiong, *Phys.Rev. B*, **59**, 12425-12430 (1999).
- [73] Luis David Pati no López, *Caractérisation des propriétés thermoélectriques des composants en régime harmonique : Techniques et Modélisation*, thèse de l'Université de Bordeaux 1 (2004).
- [74] L.-D. Patiño Lopez, S. Dilhaire, S. Grauby, M A. Salhi, Y. Ezzahri, W. Claeys, J.-C. Batsale, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **38** 1489-1497 (2005).
- [75] Y. G. Gurevich , G. Gonzales de la Cruz, G. N. Logvinov, M N. Kasyanchuk, *Journal of Thermoelectricity*, **2**, 45 (1997).
- [76] X. Zhang, L.-D. Zhao, *Journal of Materiomics*, **1**, 92-105 (2015).
- [77] B. Orr, A. Akbarzadeh, M. Mochizuki, R. Singh, *Applied Thermal Engineering*, **101**, 490-495 (2016).
- [78] T. Kajikawa, *Thermoelectric Power Generation System Recovering Industrial Waste Heat*, *Thermoelectric Handbook, Macro to Nano*, Edited by D.M. Rowe, Taylor & Francis (2006).
- [79] G. Chen, *J. Appl. Phys.*, **109**, 104908 (2011).
- [80] K. McEnaney, D. Kraemer, Z. Ren, G. Chen, *J. Appl. Phys.*, **110**, 074502 (2011).
- [81] S. B. Riffat, Xiaoli Ma, *Int. J. Energy Res.*, **28**, 753-768 (2004).
- [82] C. Goupil, W. Seifert, K. Zabrocki, E. Müller, G. Jeffrey Snyder, *Entropy*, **13**, 1481-1516 (2011).
- [83] G. J. Snyder, E. S. Toberer, *nature materials*, **7**, 105-114 (2008).
- [84] J. Mao, Z. Liu, Z. Ren, *npj Quantum Materials*, 16028 (2016).
- [85] A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen, *Energy Environ. Sci.*, **2**, 466-479 (2009).
- [86] J. P. Heremans, M. S. Dresselhaus, L. E. Bell, D. T. Morell, *nature nanotechnology*, **8**, 471 (2013).
- [87] M. Jonson, D. Mahan, *Phys. Rev. B*, **21** 4223-4229 (1980).
- [88] G. Gómez-Silva, O. Àvalos-Ovando, M. L. Ladrón de Guevara, P. A. Orellana, *Journal of Applied Physics*, **111**, 053704 (2012).
- [89] J. M. O. Zide, D. Vashaee, Z. X. Bian, G. Zeng, J. E. Bowers, A. Shakouri, A. C. Gossard, *Phys. Rev. B*, **74**, 205335 (2006).
- [90] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. LaForge, *Science*, **297**, 2229 (2002).
- [91] A. Shakouri, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **41**, 399-431 (2011).
- [92] Z.-Gang Chen, G. Han, L. Yang, L. Cheng, J. Zou, *Progress in Natural Science : Materials International*, **22(6)**, 535-549 (2012).
- [93] Luc Andrea, *Modélisation du transport thermique dans des matériaux thermoélectriques*, *Thermique [physics.class-ph]*. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français.
- [94] X. Shi, J. Yang, J. R. Salvador, M. Chi, J. Y. Cho, H. Wang, S. Bai, J. Yang, W. Zhang, L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 7837-7846 (2011).

- [95] X. Shi, J. Yang, S. Bai, J. Yang, H. Wang, M. Chi, J. R. Salvador, W. Zhang, L. Chen, W. Wong-Ng, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 755-763 (2010).
- [96] B.C. Sales, D. Mandrus, R. K. Williams, *Science*, **272**, 1325-1328 (1996).
- [97] B. C. Sales, D. Mandrus, B. C. Chakoumakos, V. Keppens, J. R. Thompson, *Phys. Rev. B*, **56**, 15081 (1997).
- [98] G. Rogl, P. Rogl, **4**, 50-57 (2017).
- [99] G. Rogl, A. Grytsiv, P. Rogl, N. Peranio, E. Bauer, M. Zehetbauer, O. Eibl, *Acta Materialia*, **63**, 30-43 (2014).
- [100] W. Zhao, P. Wei, Q. Zhang, C. Dong, L. Liu, X. Tang, *J. AM. CHEM. SOC.*, **131**, 3713-3720 (2009).
- [101] J. L. Mi, T. J. Zhu, X. B. Zhao, J. Ma, *Journal of Applied Physics* **101**, 054314 (2007).
- [102] M.Christensen, B.B.Iversen, *Chemistry of Materials*, **19**, 4896-4905 (2007).
- [103] M. Christensen, S.Johnsen, M.Sondergaard, J.Overgaard,H. Birkedal, B.B.Iversen, *Chemistry of Materials*, **21**, 122-127 (2009).
- [104] H. Böttner, G. Chen, R. Venkatasubramanian, *MRS BULLETIN*, 31 (2006).
- [105] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, *Nature*, **413**, 597-602 (2001).
- [106] R. Venkatasubramanian, *Phys. Rev. B*, **61**, 3091 (2000).
- [107] J.L. Liu, A .Khitun, K.L. Wang, T .Borca-Tasciuc, W.L. Liu, G .Chen, D.P. Yu, *Journal of Crystal Growth*, **227-228**, 1111-1115 (2001).
- [108] S. T. Huxtable, A. R. Abramson, C.-L. Tien, A. Majumdar, C. LaBounty, X. Fan, G. Zeng, J. E. Bowers, A. Shakouri, E. T. Croke, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1737 (2002).
- [109] S. Budak, R. Parker, C. Smith, C. Muntele, K. Heidary, R. B. Johnson, D. Ila, *Journal of Intelligent Material Systems and Structure*, **0**, 1 (2013).
- [110] A. I. Abutaha, S. R. Sarath Kumar, K. Li, A. M. Dehkordi, T. M. Tritt, H. N. Alshareef, *Chem.Mater.* **27**, 2165-2171, (2015).
- [111] J. Ravichandrana, *J. Mater. Res.*, **32**, No. 1, (2017).
- [112] M. N. Touzelbaev, P. Zhou, R. Venkatasubramanian, K. E. Goodson, *J. Appl. Phys.* **90**, 763 (2001).
- [113] E. Breckenfeld, R. Wilson, J. Karthik, A. R. Damodaran, D. G. Cahill, L. W. Martin, *Chem.Mater.*, **24**, 331-337 (2012).
- [114] H. Alam, S. Ramakrishna, *Nano Energy*, **2**, 190-212 (2013).
- [115] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, *Zhifeng Ren, Science*, **320**, 634 (2008).
- [116] Z.-Y. Li, J.-F. Li, W.-Y. Zhao, Q. Tan, T.-R. Wei, C.-F. Wu, Z.-Bo Xing, *App. Phys. Lett.*, **104**, 113905 (2014).
- [117] M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z.F. Ren, G. Dresselhaus, A. Henry, J.-P. Fleurial, *JOM*, **61**, 86 (2009).
- [118] C. Gao, G. Chen, *Composites Science and Technology*, **124**, 52-70 (2016).
- [119] G-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, K. P. Pipe, *nature materials*, **3635**, 1-4 (2013).

- [120] Y. Ma, Q. Hao, B. Poudel, Y. Lan, B. Yu, D. Wang, G. Chen, Z. Ren, *Nano Lett.*, Vol. 8, 2580-2584 (2008).
- [121] Y. Q. Cao, X. B. Zhao, T. J. Zhu, X. B. Zhang, J. P. Tu, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 143106 (2008).
- [122] W. Xie, Xinfeng Tang, Yonggao Yan, Qingjie Zhang, Terry M. Tritt, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 102111, 2009.
- [123] W. Xie, J. He, H. J. Kang, X. Tang, S. Zhu, M. Laver, S. Wang, J. R. D. Copley, C. M. Brown, Q. Zhang, T. M. Tritt, *Identifying the Specific Nanostructures Responsible for the High Thermoelectric Performance of (Bi,Sb)₂Te₃ Nanocomposites*, *Nano Lett.*, 10, 3283-3289 (2010).
- [124] Y. C. Dou, X. Y. Qin, D. Li, L. L. Li, T. H. Zou, *J. Appl. Phys.* **114**, 044906 (2013).
- [125] C. Zhang, Z. Peng, Z. Li, L. Yu, K. Aik Khor, Q. Xiong, *Nano Energy*, **15**, 688-696 (2015).
- [126] R. Islam, R. Chan-Yu-King, J.-F. Brun, C. Gors, A. Addad, M. Depriester, A. Hadj-Sahraoui, F. Roussel, **25** 475705 (2014).
- [127] F. Roussel, R. Chen Yu King, M. Kuriakose, M. Depriester, A. Hadj-Sahraoui, C. Gors, A. Addad, J.-F. Brun, *Synthetic Metals* **199** 196-204 (2015).
- [128] M. Bonetti, S. Nakamae, M. Roger, P. Guenoun, *J. Chem. Phys.* **134**, 114513 (2011).
- [129] B. T. Huang, M. Roger, M. Bonetti, T. J. Salez, C. Wiertel-Gasquet, E. Dubois, R. Cabreira Gomes, G. Demouchy, G. Mériquet, V. Peyre, M. Kouyaté, C. L. Filomeno, J. Depeyrot, F. A. Tourinho, R. Perzynski, S. Nakamae, *The Journal of Chemical Physics* **143**, 054902 (2015).
- [130] A. Majee, A. Würger, *Phys. Rev. E.*, **83** (6), pp.061403 (2011).
- [131] T. J. Abraham, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, *Chem. Commun.*, **47**, 6260-6262 (2011).
- [132] B. R. Brown, *Phys. Rev. E*, **70**, 031917 (2004).
- [133] H. Keppner, S. Uhl, E. Laux, L. Jeandupeux, J. Tschanz, T. Journot, *Materials Today : Proceedings*, **2**, 680 - 689 (2015).
- [134] S. Mohd Said, S. Razey Sahamir, M. Faizul Mohd Sabri, M. Akmal Kamarudin, K. Hayashi, A. Zulazlan S. Zulkifli, T. Nakajo, M. Kubouchi, Y. Miyazaki, *MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS*, **642**, 9-17 (2017).
- [135] X. Sun, Y. Wei, J. Li, J. Zhao, L. Zhao, Q. Li, *Sci China Mater* , 60(2) : 159-166 (2017).
- [136] L. Onsager, *Physical Review*, **31**, 405 (1931).
- [137] G. Min, D. M. Rowe, *Meas. Sci. Technol.*, **12** 1261-1262 (2001).
- [138] K. Touati, M. Depriester, E. Guilmeau, A. Sotelo, M. A. Madre, F. Gascoin, A. Hadj Sahraoui, *J. Phys. D : Applied Physics*, **50**, 265501 (2017).
- [139] G. Kalogiannakis *et al.*, *Journal of Applied Physics* **100**, 43 (2006).
- [140] L. Fabbri, F. Cernuschi, *Journal of Applied Physics* **82**, 5305-5311 (1997).
- [141] A. Mandelis, *Diffusion Wave Fields, Mathematical Methods and Green Functions*, edited by Springer, ISBN : 978-1-4419-2888-7 (2001).

- [142] M. Righetti, G. Salvetti, E. Tombari, *Thermochimica Acta*, **316**, 193-195 (1998).
- [143] M. Streza, S. Longuemart, E. Guilmeau, K. Strzalkowski, K. Touati, M. Depriester, A. Maignan, A. Hadj Sahraoui, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **49**, 285601 (2016).
- [144] E. Guilmeau, D. Berthebaud, P. R. N. Misse, S. Hébert, O. I. Lebedev, D. Chateigner, C. Martin, A. Maignan, *Chem. Mater.*, **26** (19), 5585-5591 (2014).
- [145] A. Sotelo, Sh. Rasekh, M.A. Madre, E. Guilmeau, S. Marinel, J.C. Diez, *Journal of the European Ceramic Society* **31**, 1763-1769 (2011).
- [146] D. Li, X. Y. Qin, Y. F. Liu, N. N. Wang, C. J. Song, R. R. Sun, *RSC Adv.*, **3**, 2632-2638 (2013).
- [147] P. C. Menon, R. N. Rajesh, C. Glorieux, *Rev. Sci. Inst.*, **80** (5), 054904 (2009).
- [148] D. Dadarlat, M. Streza, R. Chan Yu King, F. Roussel, M Kuriakose, M. Depriester, E. Guilmeau, A. Hadj Sahraoui, *Measurement Science and Technology*, **25**, 015603 (2013).
- [149] D. Dadarlat, P. R. N. Misse, A. Maignan, E. Guilmeau, R. Turcu, L. Vekas, C. Tudoran, M. Depriester, A. Hadj Sahraoui, **36** (9), 2441-2451 (2015).
- [150] D. Dadarlat, C. Tudoran, V. Surducun, C. Bourgès, P. Lemoine, E. Guilmeau, *Thermochimica Acta*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2015.11.022> (2015).
- [151] J. Tang, W. Wang, G.-L. Zhao, Q. Li, *J. Phys. : Condens. Matter*, **21**, 205703 (2009).
- [152] A. Bontien, S. Johnsen, G. K. H. Madsen, B. B. Iversen, F. Steglich, *Europhysics Letters (EPL)*, **80**, 17008 (2007).
- [153] L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, *Phys Rev B Condens Matter.*, **47**, 12727-12731 (1993).
- [154] R. Chan-Yu-King, F. Roussel, J.-F. Brun, C. Gors, *Synthetic Metals* **162** 1348-1356 (2012).
- [155] C.-W. Nan, G. Liu, Y. Lin, M. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 3549 (2004).
- [156] H. W. Godbee, W. T. Ziegler, *Theor. J. Appl. Phys.*, **37**, 56 (1966).
- [157] C.-W. Nan, R. Birringer, D.R. Clarke, H. Gleiter, *J. Appl. Phys.*, **81**(10), 6692-6699 (1997).
- [158] K. Touati, M. Depriester, M. Kuriakose, A. Hadj Sahraoui, *Rev. Sci. Inst.*, **86** (9) 094901 (2015).
- [159] M.Kuriakose, M. Depriester, D. Dadarlat, A. Hadj Sahraoui, *Measurement Science and Technology* **24**, 025603 (2013).
- [160] K. Touati, M. Depriester, A. Hadj Sahraoui, C. Tripon, D. Dadarlat, *Thermochimica Acta*, **642** 39-44 (2016).
- [161] M. Ogawa, K. Mukai, T. Fukui, T. Baba, *Meas. Sci. Technol.* **12** 2058-2063 (2001).
- [162] C. B. Vining, *The thermoelectric process. Proc. MRS* **478**, 3-13 (1997).
- [163] D. R. Brown, T. Day, K. A. Borup, S. Christensen, B. B. Iversen, G. Jeffrey Snyder, *APL Materials*, **1**, 052107 (2013).

- [164] H. Liu , X. Yuan , P. Lu , X. Shi , F. Xu , Y. He , Y. Tang , S. Bai , W. Zhang , L. Chen , Y. Lin , L. Shi , H. Lin , X. Gao , X. Zhang , H. Chi , Ctirad Uher, DOI : 10.1002/adma.201302660 (2013).
- [165] S. Dongmin Kang, S. A Danilkin, U. Aydemir, M. Avdeev, A. Studer, G. Jeffrey Snyder, *New J. Phys.* **18**, 013024 (2016).
- [166] D. R. Brown, R. Heijl, K. A. Borup, B. B. Iversen, A. Palmqvist, G. J. Snyder, *Phys. Status Solidi RRL*, DOI 10.1002/pssr.201600160, 1-4 (2016).
- [167] J. He, T. M. Tritt, *Science* **357**, 1369 (2017).
- [168] Y. Zhao, C. Rinzler, A. Allanore, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **6** (3) N3010-N3016 (2017).
- [169] J. Leys, M. Wübbenhorst, C. Preethy Menon, R. Rajesh, J. Thoen, C. Glorieux, P. Nockemann, B. Thijs, K. Binnemans, S. Longuemart, *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* **128**, 064509 (2008)
- [170] J. Vila, E. Rilo, L. Segade, O. Cabeza, L. M. Varela, *Phys. Rev. E*, **71**, 031201 (2005).
- [171] J. Vila, C. Franjo, J.M. Pico, L.M. Varela, O. Cabeza, *Portugaliae Electrochimica Acta*, **25** 163-172 (2007).
- [172] S. Woo Lee, Y. Yang, H.-W. Lee, H. Ghasemi, D. Kraemer, G. Chen, Y. Cui, *NATURE COMMUNICATIONS*, **5** :3942 (2014).
- [173] P. F. Salazar, S. T. Stephens, A. H. Kazim, J. M. Pringle, B. A. Cola, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 20676 (2014).
- [174] M. Nakano, Y. Nonoguchi, T. Nakashima, K. Hatab, T. Kawai, *RSC Adv.*, **6**, 2489 (2016).
- [175] J. Xiong, F. Jiang, H. Shi, J. Xu, C. Liu, W. Zhou, Q. Jiang, Z. Zhu, Y. Hu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (27), pp 14917-14925 (2015).
- [176] X. Ni, G. Liang, J.-S. Wang, B. Li, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 192114 (2009).
- [177] S. Hee Jeong, S. Chen, J. Huo, E. K. Gamstedt, J. Liu, S.-L. Zhang, Z.-B. Zhang, K. Hjort, Z. Wu, *Sci. Rep.*, **5**, 18257 (2015).
- [178] C. Nath, A. Kumar, Y.-K. Kuo, G. Singh Okram, *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 133108 (2014).
- [179] H. Kojima, R. Abe, M. Ito, Y. Tomatsu, F. Fujiwara, R. Matsubara, N. Yoshimoto, M. Nakamura, *Applied Physics Express*, **8**, 121301 (2015).
- [180] S. L. Bravina, N. V. Morozovsky, J. Kulek, Bo's E. Hilczer, E. Markiewicz, *Ferroelectrics*, **225**, 25-31 (1999).
- [181] E. M. Avakian, K. G. Belabaev, A.A. Kaminskii, V. KH. Sarkisw, *phys. stat. sol. (a)*, **36**, K25 (1976).
- [182] J. Batista, A. Mandelis, D. Shaughness, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4077 (2003).
- [183] A. Maaroufi, O. Oabi, G. Pinto, M. Ouchetto, R. Benavente, J.M. Pereña, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **358**, 2764-2770 (2012).
- [184] O. Oabi, A. Maaroufi, B. Lucas, S. Degot, A. El Amrani, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **385**, 89-94 (2014).
- [185] Sri S. Venkatachalam, *Polymer-derived carbon materials for terahertz wave absorption*, thèse de l'Université de Lille (2017).

Chapitre 5

Sélection d'articles

- 5.1 Thermal Parameter Extraction of a Multilayered System by a Genetic Algorithm, *Int J Thermophys* (2013) 34 :1569-1578

Thermal Parameter Extraction of a Multilayered System by a Genetic Algorithm

M. Kuriakose · M. Depriester · M. Mascot ·
S. Longuemart · D. Fasquelle · J. C. Carru ·
A. Hadj Saharaoui

Received: 6 February 2012 / Accepted: 8 June 2013 / Published online: 25 June 2013
© Springer Science+Business Media New York 2013

Abstract Submicron multilayer systems are nowadays used in many common applications such as electronic systems, fuel cells, etc. A knowledge of the layer's thermal properties are of main interest for thermal management in such systems. Thus, the aim of this study is to investigate thermal parameters of a commercially available multilayered system (Pt–Ti–SiO₂–Si) using the photothermal radiometry technique. Here, a genetic algorithm is used for extracting thermal parameters of this typical four-layer wafer system. The obtained results can be used as a reference for thermal studies of thin layers coated on the top of such wafers, where they act as a deposition substrate.

Keywords Depth profiling · Genetic algorithm · Multilayers · Photothermal radiometry · Submicron layers

M. Kuriakose (✉) · M. Depriester (✉) · M. Mascot · S. Longuemart ·
D. Fasquelle · J. C. Carru · A. Hadj Saharaoui
Univ Lille Nord de France, Lille 59000, France
e-mail: Maju.Kuriakose@univ-littoral.fr

M. Depriester
e-mail: Michael.Depriester@univ-littoral.fr

M. Kuriakose · M. Depriester · M. Mascot · S. Longuemart ·
D. Fasquelle · J. C. Carru · A. Hadj Saharaoui
ULCO, UDSMM, 59140 Dunkerque, France

M. Kuriakose · M. Depriester · S. Longuemart · A. Hadj Saharaoui
UDSMM, EA 4496, 59140 Dunkerque, France

M. Mascot · D. Fasquelle · J. C. Carru
UDSMM, EA 4496, 62228 Calais, France

1 Introduction

Submicron scale multilayer systems are often used in modern applications such as electronics, optics, photovoltaic cells, magneto-optical recording, etc. A knowledge of such material's thermal properties is also an important issue in many of these applications [1]. Considering their physical dimensions, non-contact photothermal techniques are particularly suitable in measuring physical characteristics such as thermal and optical properties of layered thin films [2]. Following Power's classification, three kinds of problems [3] can be met in a typical experimental procedure for thermal characterization of such samples. They are (a) samples with assumed homogeneous thermal properties and inhomogeneous heat flux source distribution, (b) light flux completely absorbed at the surface of a sample having depth-variable thermophysical properties, and (c) light absorbed throughout the sample and the thermal properties vary arbitrarily with depth. The second kind of problem can be further divided into two subcategories: (i) thermal depth profile reconstruction of functionally graded materials, where physical properties evolve gradually with depth [4–7] and (ii) thermal depth profiling of stacked homogeneous materials with steep property variations between layers [8,9]. Our study deals with this last sub-category.

Reconstruction of thermal parameters of buried layers (information embedded in a volume) is generally deduced by analyzing signals from induced surface-temperature (information on a surface) fluctuations of samples. In this work, thermal parameters (thermal diffusivity and thermal effusivity) of a multilayer system are investigated with photothermal radiometry (PTR). Due to the ill-posed nature of our problem [10], classical optimization algorithms (e.g., Gauss–Newton, steepest descent, Levenberg–Marquardt, ...) usually fail to provide global optima in a solution landscape for this kind of problem. Inversion of the signal can be then achieved using mathematical tools, such as, for instance, Tikhonov regularization [6,11], neural networks approach [12,13], genetic algorithm [14,15], and more recently the ant algorithm [16]. In this paper, thermal parameters are extracted using a genetic algorithm (GA) which is a probabilistic technique.

GAs represent a class of computational models working with the underlying principles of natural selection in biological systems to emulate evolution [17]. Previously, Li Voti et al. [18] have used a GA to reconstruct a slowly and monotonically changing thermal-conductivity profile of hardened steel with PTR in a harmonic regime. Later, a GA was used for depth profiling in a pulsed regime [19]. More recently, a GA has been proposed for searching the optimal thicknesses in high performance designing of transparent metal structures layers [14]. Here, the GA approach is used to find thermal parameters of a multilayer system composed of submicron and micron scale layers. Indeed, structural effects are predominant at nanometer ranges, and thus, the bulk thermal values are probably irrelevant in many situations [20–22].

The purpose of this work is to determine the thermal parameters of each layer of a commercially available platinum–titanium–SiO₂–silicon wafer substrate (Pt–Ti–SiO₂–Si). The results are particularly useful in subsequent thermal studies, where a strontium titanate (SrTiO₃) layer (fuel cell applications) is deposited on the top of such a wafer since platinum serves as a buffer layer for SrTiO₃ crystallization.

2 Theory

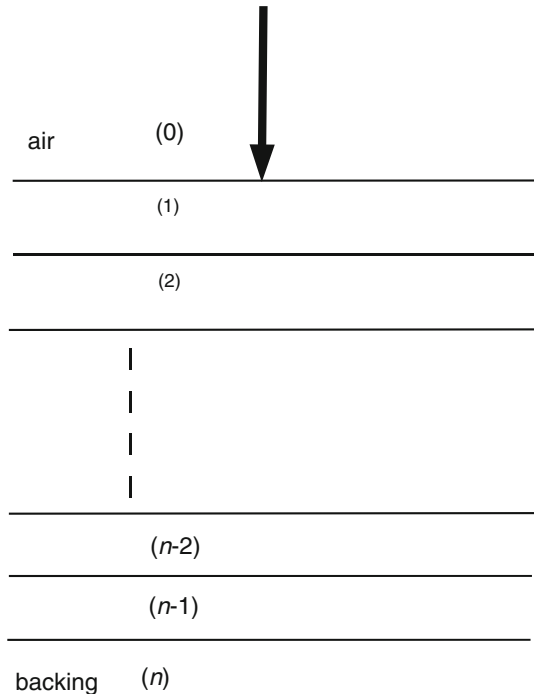
The geometrical configuration consists of four stacked layers of materials having different thermophysical properties as depicted in Fig. 1 (subscripts 1 to 4 refer to each layer). The top layer is assumed to be completely opaque to both visible and infrared wavelengths. Furthermore, each of the layers is considered thermally and optically homogeneous and characterized by its thickness L_i (where $i = 1, 2, 3, 4$), the thermal diffusivity α_i , the thermal effusivity e_i , and the thermal conductivity k_i . The expression for the complex surface temperature θ_0 can be derived from the thermal diffusion equation for one-dimensional (1-D) heat propagation [8,23,24] and the equation for a four-layer model is given by

$$\theta_0 = \frac{I_0}{2k_1\sigma_1} \frac{1 + \rho_{21} \exp(-2\sigma_1 L_1)}{1 - \rho_{21} \exp(-2\sigma_1 L_1)}, \tag{1}$$

where σ_i is the thermal wave number,

$$\sigma_i = \frac{1 + i}{\mu_i}, \tag{2}$$

Fig. 1 Schematic diagram of a multilayer system of n layers



μ_i is the thermal diffusion length,

$$\mu_i = \sqrt{\frac{\alpha_i}{\pi f}}, \quad (3)$$

and f is the modulation frequency.

In Eq. 1, ρ_{21} is a function of the thermal properties of buried materials defined as follows:

$$\begin{aligned} \rho_{21} &= \frac{(1 - b_{21}) + \rho_{32}(1 + b_{21}) \exp(-2\sigma_2 L_2)}{(1 + b_{21}) + \rho_{21}(1 - b_{21}) \exp(-2\sigma_2 L_2)}, \\ \rho_{32} &= \frac{(1 - b_{32}) + \rho_{43}(1 + b_{32}) \exp(-2\sigma_3 L_3)}{(1 + b_{32}) + \rho_{43}(1 - b_{32}) \exp(-2\sigma_3 L_3)}, \\ \rho_{i,i-1} &= \frac{(1 - b_{i,i-1}) + \rho_{i+1,i}(1 + b_{i,i-1}) \exp(-2\sigma_i L_i)}{(1 + b_{i,i-1}) + \rho_{i+1,i}(1 - b_{i,i-1}) \exp(-2\sigma_i L_i)}, \\ &\quad \vdots \\ \rho_{n,n-1} &= \frac{(1 - b_{n,n-1}) + \rho_{n+1,n}(1 + b_{n,n-1}) \exp(-2\sigma_n L_n)}{(1 + b_{n,n-1}) + \rho_{n+1,n}(1 - b_{n,n-1}) \exp(-2\sigma_n L_n)}. \end{aligned} \quad (4)$$

When the first layer is optically opaque to the infrared emission wavelengths, the signal is only a function of the sample's surface temperature θ_0 and the expression for S is given by

$$S(f) = \Gamma(f)\theta_0(f), \quad (5)$$

where $\Gamma(f)$ is a function of the sample's emissivity, the electronic transfer function, the ambient temperature, and the geometrical configuration [25]. Part of these scarcely known parameters can be removed from the signal expression with a convenient normalization process.

3 Experiment

The PTR setup has already been described elsewhere [25]. A Ventus VIS laser (Laser Quantum Ltd., $\lambda = 532$ nm, power of 350 mW to 1500 mW, 1.4 mm spot size) was used as the excitation source. The laser intensity modulation was realized with an acousto-optic modulator (IntraAction Corp.). Infrared signals were detected using a 1 mm² area J15D12 Series HgCdTe detector (Teledyne Judson Technologies). Electronic signals were pre-amplified (PA 300, Teledyne Judson Technologies) and processed with a 7280 DSP (DC to 2 MHz) lock-in amplifier (Signal Recovery). The investigated wafer substrate [platinum (Pt, 200 nm), titanium (Ti, 40 nm), silicon dioxide (SiO₂, 1 μ m), silicon (Si, 394 μ m)], commonly used in electronic applications, is represented as in Fig. 2 and was supplied by Crystal GmbH.

Fig. 2 Schematic representation of the experimental configuration used during experiments

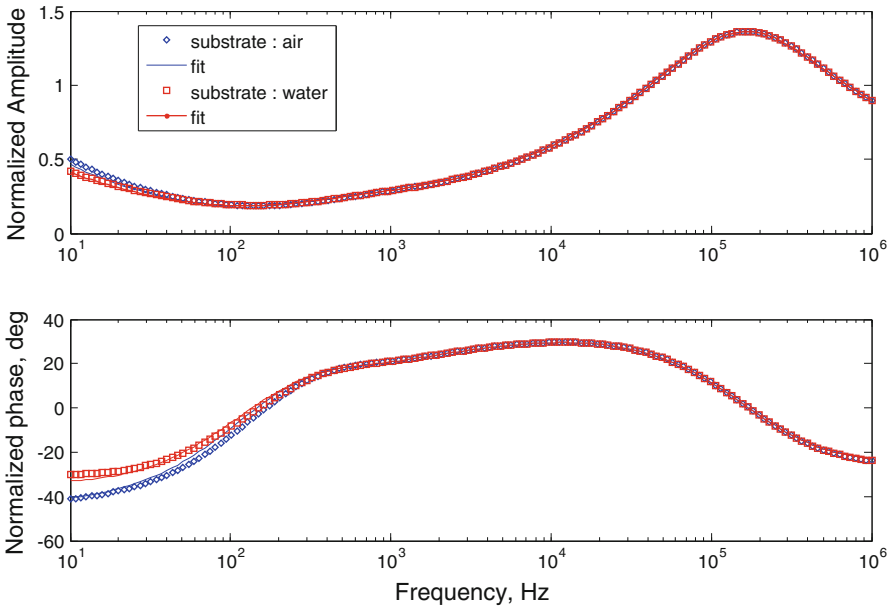
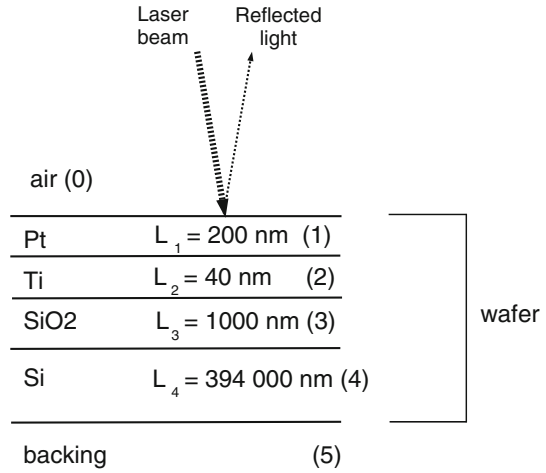


Fig. 3 Simulated photothermal signals coming from the wafer obtained with a vitreous carbon reference and when a wafer is deposited on water and air backing. Input parameters are obtained from the literature [27]

4 Simulations

Extracting information on thermal properties of multilayer samples from a PTR signal consists of solving an inverse problem which is ill-posed in nature. The GA is a probabilistic technique with which the solutions can be obtained by a random search process based on survival of the fittest [26]. This procedure is used

Table 1 Thermal parameters used to construct photothermal signal for simulations

Material	Parameter	Simulated values ^a
Pt	α_1	$2.45 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Ti	α_2	$8.88 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
SiO ₂	α_3	$8.40 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Si	α_4	$7.60 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Pt	e_1	$14\,014 \text{ W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
Ti	e_2	$7\,013 \text{ W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
SiO ₂	e_3	$1\,505 \text{ W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
Si	e_4	$16\,977 \text{ W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$

^a From [27]**Table 2** Summary of results obtained by fitting the noise-free simulated signal

Material	Parameter	Fitted value	Confidence interval at 95 %	Relative deviation from input parameters ^a
Pt	α_1	$2.53 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\pm 28 \%$	4.47 %
Ti	α_2	$6.53 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\pm 24 \%$	-26.48 %
SiO ₂	α_3	$8.26 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\pm 5.5 \%$	-1.67 %
Si	α_4	$7.64 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\pm 2.5 \%$	0.56 %
Pt	e_1	$15\,900 \text{ W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	$\pm 8.5 \%$	13.31 %
Ti	e_2	$6\,163 \text{ W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	$\pm 21 \%$	-12.10 %
SiO ₂	e_3	$1\,770 \text{ W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	$\pm 10 \%$	17.71 %
Si	e_4	$18\,300 \text{ W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	$\pm 9 \%$	7.74 %

^a See Table 1

here to extract thermal properties from the normalized signal. A population size of 3000 individuals and a maximum of 10000 generations are used during the process. Thermal transport information of layers can be increased by realizing a larger number of frequency scans in the practically possible frequency range with different backings. We have used two different backings (air, water), and the signals were normalized with an additional frequency scan done on glassy carbon (GC). The frequency domain considered for the studies are selected such that the thermal wave penetrates up to the backing layer. The difference between the two normalized curves in Fig. 3 explains our frequency domain is sensitive to the backing layer. Both of these signals were fitted simultaneously for the profile reconstruction.

The simulations are done with literature thermal parameters of wafer layers, and the normalized PTR signal is plotted (Fig. 3). Table 1 displays the thermal parameters used for the simulations. The simulated amplitude and phase of the signal were fitted simultaneously in order to limit degeneracy occurrences. Each fit was reproduced 12 times, and 8 parameters were determined simultaneously. Standard deviations (at 95 % confidence interval) were calculated for each parameter value. The obtained fit results (Table 2) show that the use of a GA is efficient in thermal parameter deter-

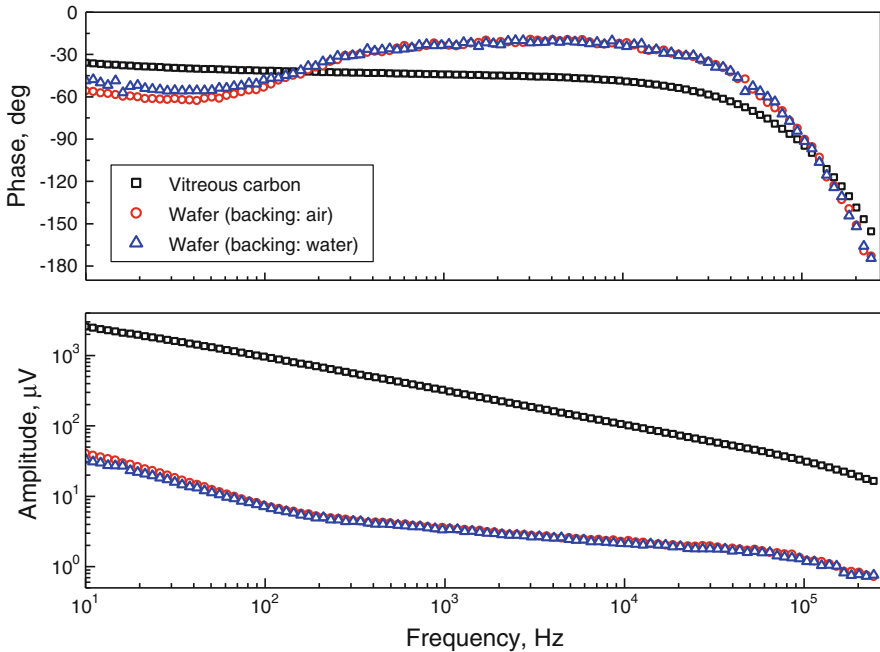


Fig. 4 Experimental photothermal signals: from wafer with air backing (\circ), from wafer with water as backing (\blacktriangle), and from thermally thick vitreous carbon reference (\square)

mination except for the second and thinnest layer (Ti, 40 nm), where the deviation from the input parameter is greater than 20 % for the thermal diffusivity. This is because the thermal thickness of the Ti layer is insufficient to be analyzed within the frequency domain used. Within our experimentally feasible frequency domain, the Ti layer stays thermally very thin ($L_2/\mu_2 \ll 1$) and thus, the signal dependence towards its thermal properties is negligible [16]. It was also observed in our simulations that the quality of the reconstruction decreases with the decrease in the signal-to-noise ratio.

5 Results

Figure 4 shows the experimental amplitudes and phases, before normalization, concerning the wafer substrate with two different backings, water and air. The experimental frequency range has been chosen between 50 Hz and ~ 250 kHz (3-D effects may appear below 50 Hz and detector response range is limited up to 300 kHz), and the signals are normalized with thermally thick homogeneous vitreous carbon as a reference material. The background noise levels were also measured by realizing a frequency scan with a blocked laser, and it is shown in Fig. 5.

The normalized signals with best fitted curves are depicted in Fig. 6. Thermal parameters were determined for each of the layers using a GA. Signals were fitted

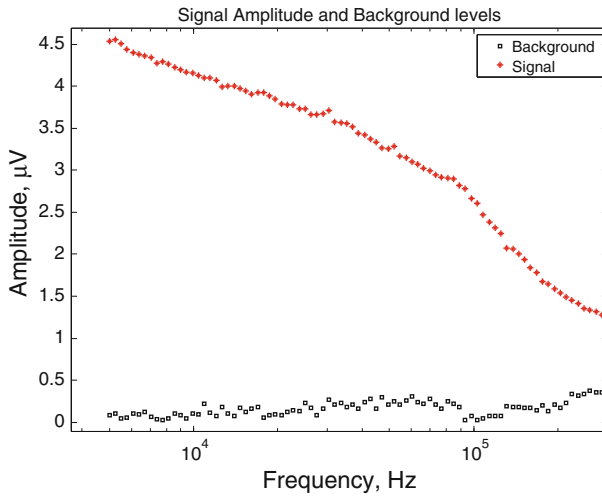


Fig. 5 PTR signal recorded with laser excitation (signal: \star) and blocked laser source (background: \square)

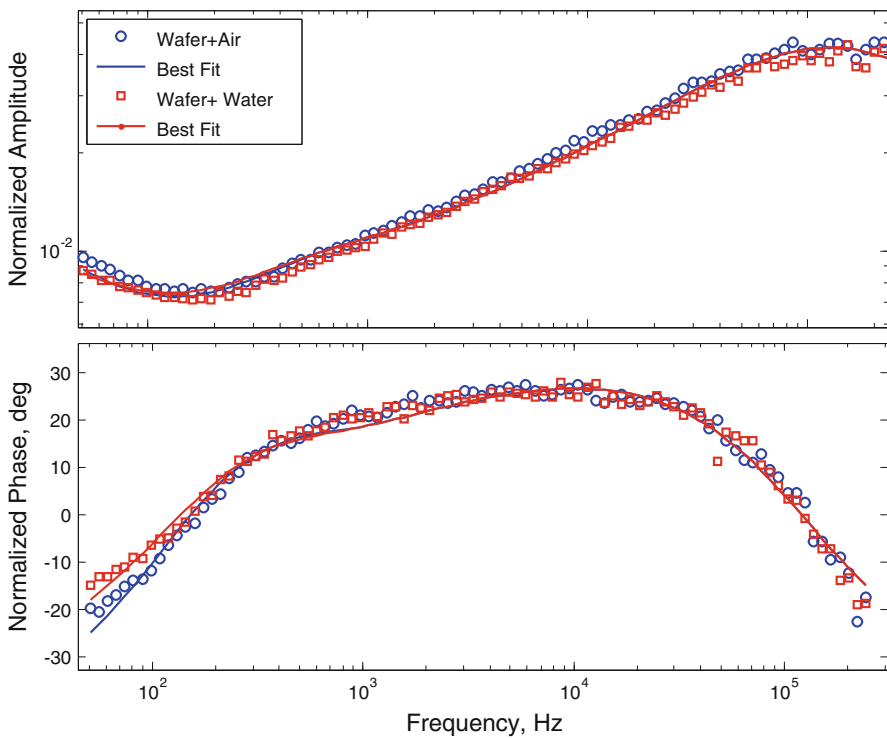


Fig. 6 Normalized experimental signals, amplitudes (*upper plot*), and phases (*lower plot*), from sample with two different backings (air: *blue circles*; water: *red squares*). The normalization was done using the signal from GC. *Straight lines* depict the fitting curve with genetic algorithm

Table 3 Thermal parameters extracted from experimental data with genetic algorithm and confidence in this value

Material	Parameter	Results obtained from fitting	Least-squares error	Most-squares error	Relative deviation from literature parameters ^a
Pt	α_1	$1.14 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\pm 4 \%$	$\pm 35 \%$	-53%
Ti	α_2	$6.90 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\pm 33 \%$	$\pm 41 \%$	-22%
SiO ₂	α_3	$7.38 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\pm 2 \%$	$\pm 3.4 \%$	-12%
Si	α_4	$7.48 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\pm 5 \%$	$\pm 12 \%$	-2%
Pt	e_1	$14\,700 \text{ W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	$\pm 3 \%$	$\pm 23 \%$	5%
Ti	e_2	$7920 \text{ W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	$\pm 17 \%$	$\pm 85 \%$	13%
SiO ₂	e_3	$1590 \text{ W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	$\pm 1 \%$	$\pm 18 \%$	6%
Si	e_4	$13\,154 \text{ W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	$\pm 2 \%$	$\pm 3 \%$	-28%

^a See Table 1

several times, and the mean and standard deviations were calculated for each parameter. The results are given in Table 3 while assuming that the layer thicknesses are known. A classical least-squares error analysis has been carried out on each obtained result by varying the parameter around its best fit value (Table 3, column 4). Interestingly, these statistical uncertainties are always smaller ($\leq \pm 5 \%$) except for the Ti layer, for which the signal is scarcely sensitive, in comparison with the uncertainties found in simulations. This is due to a larger quantity of data exploited during experiments. Practically, these obtained results can also be affected by degeneracy (same results for different set of input values) between the fit parameters. This interdependency can be brought out by using the so-called “most squares” error analysis [28]. Moreover, in this approach, the true error values for each fitted parameter can also be found by varying all other best fitted values around its mean in the 8-D parameter space while minimizing the χ^2 cost function. Table 3 also contains the true error values obtained from most squares error analysis as well as the deviations from the literature values in percentage. These results show the highest uncertainty for parameters of the thinnest layer, Ti (40 nm). Obviously, as mentioned before, this layer is thermally very thin to be effectively detected in our experimental frequency range. While, in the case of the Pt layer, the errors are higher in comparison to the SiO₂ and Si layers, because its thermal thickness is also less adequate to be scanned sufficiently through its quasi-thermally thick regime, where the determined thermal parameters are more sensitive. Furthermore, the difference between the mean diffusivity and the literature value (-53%) can be due to reasons such as: inaccurate layer thickness value, presence of porous media [29], grain size and boundary effects [22,30], size effects [22], influence of thermal resistances between layers (not taken into account in the model) [31], or the combination of these or more effects and interfacial thermal resistance. This discrepancy is under further investigation. The result for the thermal effusivity of silicon shows a 28 % deficit in comparison with the literature value. This could be due to a possible 3-D effect, which can be even present above 50 Hz for highly diffusive materials with a spot size of approximately 8.4 mm.

6 Conclusions

In this work, a multilayer system having submicron and micron scale layers was investigated with PTR. The layers' thermal parameters were extracted from the experimental signal with the use of a GA. The data analyzing procedure has been first tested and validated with noise-free simulated data. The obtained results from the experimental data were compared with literature values and some hypotheses were also put forward in order to explain the variations present in our results in comparison to literature values. The values obtained in this study are essentially useful in future investigations on samples deposited in the nanoscale on the top of such wafers for application towards thermal management of fuel cells.

Acknowledgments The authors would like to acknowledge the financial support for thesis work by the French Ministry of Research and to thank equally Benoit Escorne for his technical support.

References

1. W.A. McGahan, K.D. Cole, *J. Appl. Phys.* **72**, 1362 (1992)
2. T. Elperin, G. Rudin, *Int. J. Thermophys.* **30**, 1598 (2009)
3. J.F. Power, M.C. Prystay, *Appl. Spectrosc.* **49**, 709 (1995)
4. R. Celorrio, E. Apinanz, A. Mendioroz, A. Salazar, A. Mandelis, *J. Appl. Phys.* **107**, 083519 (2010)
5. A. Mandelis, M. Munidasa, L. Nicolaides, *NDT&E Int.* **32**, 437 (1999)
6. E. Apinanz, A. Mendioroz, A. Salazar, R. Celorrio, *J. Appl. Phys.* **108**, 064905 (2010)
7. M. Munidasa, F. Funak, A. Mandelis, *J. Appl. Phys.* **83**, 3495 (1998)
8. M. Chirtoc, J. Gibkes, H.G. Walther, A. Christ, J.S. Antoniow, D. Bicanic, Z. Bozoki, G. Szabo, B. Bein, J. Pelzl, M. Kleebauer, H. Bader, M. Marinelli, *Anal. Sci.* **17**, s567 (2001)
9. J. Karanicolas, S.W. Fu, J.F. Power, *Appl. Phys. B* **71**, 217 (2000)
10. P. Dorr, C. Gruss, *J. Appl. Phys.* **89**, 7888 (2001)
11. L. Nicolaides, A. Mandelis, *Opt. Express* **7**, 519 (2000)
12. C. Glorieux, R. Li Voti, J. Thoen, M. Bertolotti, C. Sibilina, *J. Appl. Phys.* **85**, 7059 (1999)
13. C. Glorieux, J. Thoen, *J. Appl. Phys.* **80**, 6510 (1996)
14. R. Li Voti, *Rom. Rep. Phys.* **64**, 446 (2012)
15. S. Orain, Y. Scudeller, S. Garcia, T. Brousse, *Int. J. Heat Mass Transf.* **44**, 3973 (2001)
16. C. Glorieux, R. Li Voti, J. Thoen, M. Bertolotti, C. Sibilina, *Inverse Prob.* **15**, 1149 (1999)
17. R. Kumar, D. Sharma, A. Kumar, *J. Electr. Eng. Technol.* **4**, 19 (2009)
18. R. Li Voti, C. Melchiori, C. Sibilina, M. Bertolotti, *Anal. Sci.* **17**, s410 (2001)
19. R. Li Voti, C. Sibilina, M. Bertolotti, *Int. J. Thermophys.* **26**, 1833 (2005)
20. B. Popescu, Y. Scudeller, T. Brousse, B. Garnier, *Superlattices Microstruct.* **35**, 239 (2004)
21. X.W. Zhou, R.E. Jones, S. Aubry, *Phys. Rev. B* **81**, 073304 (2010)
22. B. Feng, Z. Li, X. Zhang, *Thin Solid Films* **517**, 2803 (2009)
23. A. Rosencwaig, A. Gersho, *J. Appl. Phys.* **47**, 64 (1976)
24. A. Mandelis, *Diffusion-Wave Fields: Mathematical Methods and Green Functions* (Springer, New York, 2001)
25. J.A. Garcia, L. Nicolaides, P. Park, A. Mandelis, B. Farahkhabsh, *Anal. Sci.* **17**, s89 (2001)
26. A. Adili, N. Hasni, C. Kerkeni, S. Ben Nasrallah, *Int. J. Therm. Sci.* **49**, 889 (2010)
27. Y.S. Touloukian, *Temperature Properties of High Temperature Solid Materials* (Macmillan, New York, 1967)
28. D.D. Jackson, *J. Geophys. Res.* **81**, 1027 (1976)
29. K. Midttømme, E. Roaldset, *Geoscience* **4**, 165 (1998)
30. X. Wang, Y. Yang, L. Zhu, *J. Appl. Phys.* **110**, 024312 (2011)
31. J. Pelzl, S. Chotikaprakhan, D. Dietzel, B.K. Bein, E. Neubauer, M. Chirtoc, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **153**, 335 (2008)

5.2 Improved methods for measuring thermal parameters of liquid samples using photothermal infrared radiometry, Meas. Sci. Technol. 24 (2013) 025603

Improved methods for measuring thermal parameters of liquid samples using photothermal infrared radiometry

Maju Kuriakose^{1,2,3}, Michael Depriester^{1,2,3}, Dorin Dadarlat⁴
and Abdelhak Hadj Sahaoui^{1,2,3}

¹ Univ Lille Nord de France, F-59000 Lille, France

² ULCO, UDSMM, F-59140 Dunkerque, France

³ Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires, EA 4496, F-59140 Dunkerque, France

⁴ Laboratory for Molecular and Biomolecular Physics, NIRDIMT, 71-105 Donath Street, PO Box 700, 400293 Cluj Napoca 5, Romania

E-mail: Maju.Kuriakose@univ-littoral.fr, Michael.Depriester@univ-littoral.fr and hadj@univ-littoral.fr

Received 24 September 2012, in final form 13 December 2012

Published 18 January 2013

Online at stacks.iop.org/MST/24/025603

Abstract

High accuracy, non-contact measuring methods for finding thermal properties of liquid samples using photothermal infrared radiometry (PTR) are presented. The use of transparent windows to confine micro volume liquid samples and the implementation of front and/or back signal detection procedures helped the successful implementation of the PTR technique for measuring liquids with high proficiency. We present two configurations, the so-called back–front photothermal infrared radiometry and back photothermal infrared radiometry to find thermal diffusivity and thermal effusivity of liquid samples. Sensitivity studies and error analyses included prove the robustness of each method. As an illustration of the temperature and electric field varying studies, we have included the experimental results on a 5CB (4-cyano-4'-pentylbiphenyl) liquid crystal.

Keywords: photothermal radiometry, liquids, thermal diffusivity, thermal effusivity

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

Experimental methods for determining thermal transport properties are continuously getting modified either by new sensing methods or by changing the way it has been observed. These constant efforts ensure us high-quality, precise and accurate information about the system under investigation. Photothermal methods have been used successfully in a widespread way over the past decades to find the thermal properties of materials in a non-destructive manner. Among these, photothermal infrared radiometry (PTR), introduced by Nordal and Kanstad [1], is an efficient tool for thermal characterization of samples in a non-contact manner, which makes this method more attractive. Generally, photothermal techniques are capable of detecting small temperature variations introduced on a specimen, which allows us to find

the dynamic thermal quantities such as thermal diffusivity (α ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)), thermal conductivity (κ ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)), thermal effusivity (e ($\text{J K}^{-1} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1/2}$)) and static quantities such as specific heat (C ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)). The three dynamic thermal quantities, κ , α and e , can also be related by the equation $\kappa = e\sqrt{\alpha}$. The general procedure for conducting PTR experiments is relatively simple. Like other photothermal techniques, the sample under investigation is heated periodically at a frequency $f = \omega/2\pi$, where ω is the angular frequency, using an intensity-modulated laser beam. As generated harmonic thermal fields diffuse into the sample layers and produce periodic temperature variations, infrared (IR) waves are emitted. These emitted IR signals are collected by the aid of proper optical arrangements and focused into an IR detector. A lock-in amplifier locked at the same modulation frequency of excitation detects the output from the IR detector. The signal

contains both the optical and thermal properties of the sample layers and also the contribution from the instrumental transfer function that comes from the underlying electronic circuitry. A proper normalization procedure allows one to filter out the instrumental contributions from the signal.

In recent decades, PTR is renowned for its non-invasive ability to find thermal parameters of solid samples. Unfortunately until now, to the best of our knowledge, only a few researchers have essayed towards its ability to examine the thermal properties of liquids [2–4]. In the article of Sreekumar and Vaidyan [2], thermal effusivity of the sample was determined by raster scanning a cell, which contains both the sample and the reference in separate cavities. Kusiak *et al* [3] reported a four-layer configuration (air–steel–sample–glass) for finding the thermal conductivity of liquid samples, in which the sample is sandwiched between two solid layers having known thermal parameters. Nevertheless, knowledge of sample’s density and specific heat capacity was needed to find the thermal conductivity. Dadarlat *et al* proposed a PPE-PTR combined detection of thermal parameters [4, 5], but in this case, the performances were limited by the presence of a thin, opaque pyroelectric sensor as the first layer. The difficulty in the simultaneous detection of any two thermal quantities (e.g., α and κ) is mainly due to the increase in number of layers and also because of the comparable thermal thickness of the light-absorbing top layer compared to the sample layer thickness [6].

Obviously in all these above-mentioned PTR methods, the procedures are not remarkably robust in comparison with the PPE methods. Moreover, the degeneracy between thermal quantities is also affecting adversely. These make the PTR method more complex and unattractive for liquid sample studies. However, since it is a non-contact method, PTR may find applications in such situations where remote sensing is a major concern. Different from the already-reported PTR techniques on liquids, which use at least four layers in the thermal model, in this paper we present a three-layer approach synonymous with a single thin sample layer [7] under investigation. The requirement to establish such a three-layer system is the thermal excitation and the signal detection must be direct from the sample surface. Here, it is achieved by using a visible-infrared transparent window (we have used a CaF_2 window) as the top layer and a visible transparent glass window as the backing to confine the liquid sample. The experiments have been performed either by using front laser excitation or by using rear laser excitation. A thin metal coating at the sample– CaF_2 and sample–backing interfaces allows the laser absorption and thereby the sample heating.

We present two configurations, the so-called back–front PTR (BF-PTR) and back PTR (B-PTR) to find thermal parameters of liquid samples. All these methods are presented theoretically and then experimentally using liquids having well-known thermal parameters. The sensitivity studies and error analyses show the robustness of each method. We have also included studies on the variations of thermal parameters versus electric field and versus temperature of a 5CB (4-cyano-4'-pentybiphenyl) liquid crystal (LC) in order to indicate its application possibilities towards temperature and electric field varying studies.

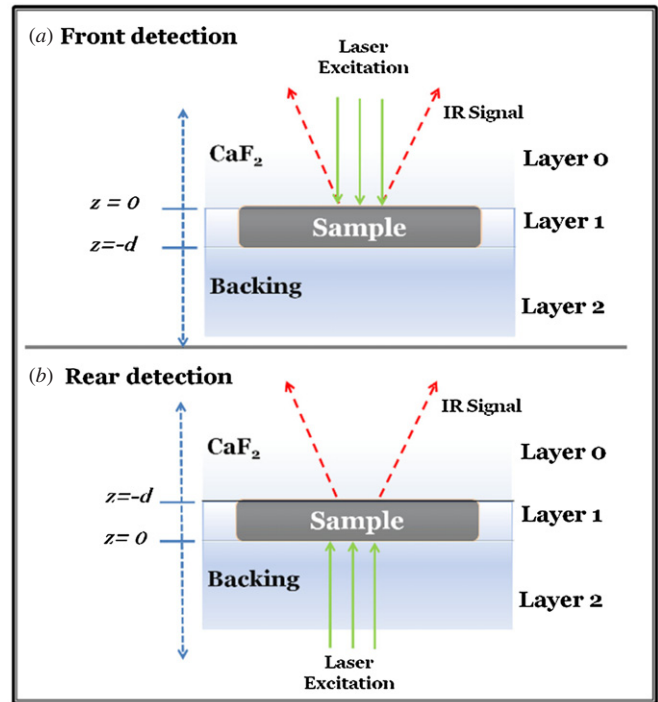


Figure 1. A schematic diagram of the front and back IR setup. A sample is sandwiched between the semi-infinite top CaF_2 (layer 0) and backing (layer 2). (a) Front detection. (b) Back detection.

2. Theory

The Fourier law of heat transfer phenomenologically models the temperature profile of a system. The response of an IR detector $V(\omega)$ due to the heating of a periodically modulated laser source ($I = \frac{1}{2}I_0(1 + \exp(i\omega t))$) having peak intensity of excitation (I_0) and angular frequency (ω) is given by

$$V(\omega) = \mathbb{Z}(\omega)\Gamma(\omega) e^{i\omega t}. \quad (1)$$

Here, $\Gamma(\omega)$ is the dimensionless response factor which contains the thermal information on different layers, among which is the sample layer of interest. $\mathbb{Z}(\omega)$ represents the instrumental transfer function and can be eliminated by the normalization procedure. Considering the one-dimensional stacked configuration of layers (figure 1) and assuming no heat loss via convection or radiation, one can solve the heat diffusion equation and arrive at an expression for the temperatures at different layers [7, 8]. Assuming the light is completely absorbed at the surface of the sample layer and thus considering an optically opaque model with the sample’s optical absorption coefficient $\beta_1 \gg 1/\mu_1$, where μ_1 is the thermal diffusion length of the sample layer, one can arrive at an expression for the sample temperature at $z = 0$, deriving from the equation of the three-layer model in [9, 16] as follows:

$$\begin{aligned} &\Gamma_{\text{front}}(\omega, z = 0) \\ &= \frac{I_f}{2\sigma_1\kappa_1} \left(\frac{e^{\sigma_1 d} (1 + b_2) + e^{-\sigma_1 d} (1 - b_2)}{(1 + b_0)(1 + b_2) e^{\sigma_1 d} - (1 - b_0)(1 - b_2) e^{-\sigma_1 d}} \right), \end{aligned} \quad (2)$$

where I_f is the peak intensity of the laser excitation at the front surface of the sample, κ_1 is the thermal conductivity and

d is the thickness of the sample layer. The indices 0, 1 and 2 represent the CaF₂, sample and backing layers, respectively. σ_1 , b_0 and b_2 are given by

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= (1 + i)/\mu_1, & \mu_1 &= \sqrt{\alpha_1/\pi f}, \\ b_0 &= e_0/e_1, & b_2 &= e_2/e_1 \end{aligned} \quad (3)$$

where α_1 is the thermal diffusivity of the sample and e_j is the thermal effusivity. Index j takes the values 0, 1 and 2 according to each of these layers. Equation (2) gives the temperature at the surface of the sample (at $z = 0$) for a three-layer system (figure 1(a)) with light absorption at the interface between the CaF₂ window and the sample layer.

For the back excitation model (figure 1(b)), the surface temperature of the sample at the interface ($z = -d$) between the CaF₂ (layer 0) and the sample (layer 1) can also be derived from [9] and is given by

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{back}}(\omega, z = -d) \\ = \frac{I_b}{2\kappa_1\sigma_1} \left(\frac{2}{(1 + b_0)(1 + b_2)e^{\sigma_1 d} - (1 - b_0)(1 - b_2)e^{-\sigma_1 d}} \right), \end{aligned} \quad (4)$$

where I_b is the peak intensity of the laser excitation. Equation (4) describes the temperature for the back detection.

2.1. Back-front PTR

Similar to the self-normalization procedure used to find the thermal diffusivity of solids [10], one can obtain the absolute thermal diffusivity of the liquid sample employing this configuration. Since it is a self-normalization procedure, the results have high precision and are independent of the thermal parameters of the surrounding layers. One needs to know only the thickness of the sample accurately to determine the thermal diffusivity and vice versa. The experimental configuration is depicted as in figure 1 with back-by-front normalization. In the front frequency scan, the laser heating and the signal generation are at the CaF₂-sample interface. For the back frequency scan, the laser heating is at the backing-sample interface and the signal is detected from the CaF₂-sample interface. The opaque coatings at either side of the sample provide heating by laser absorption. Since the back signal propagates through the sample, it possesses very high sensitivity to the sample's thermal diffusivity. At the same time, because of the heavily damped nature of the heat waves during propagation to the point of detection, we are bounded to some maximum range of modulation frequencies determined both by the thermal parameters of the sample and by the thickness of the sample cavity, above which the signal-to-noise ratio becomes lower.

The normalized signal for the BF-PTR configuration is obtained by dividing equation (4) with equation (2) and it can be written as follows:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{norm}}(\omega) &= \frac{\Gamma_{\text{back}}(\omega, z = -d)}{\Gamma_{\text{front}}(\omega, z = 0)} \\ &= \frac{I_b}{2\sigma_1\kappa_1} \frac{2\kappa_1\sigma_1}{I_f} \left(\frac{2}{e^{\sigma_1 d}(1 + b_2) + e^{-\sigma_1 d}(1 - b_2)} \right). \end{aligned} \quad (5)$$

Doing further simplification, one can arrive at

$$\Gamma_{\text{norm}}(\omega) = A_f e^{-\sigma_1 d} \left(\frac{1}{1 + R e^{-2\sigma_1 d}} \right), \quad (6)$$

with

$$A_f = 2 \frac{I_b}{I_f(1 + b_2)}, \quad R = \frac{1 - b_2}{1 + b_2}, \quad b_2 = \frac{e_2}{e_1}.$$

The term $\exp(-2\sigma_1 d)$ in equation (6) has a negligible contribution and it can be approximated to zero. Thus, the equation for the BF-PTR configuration can be written as follows:

$$\Gamma_{\text{norm}}(\omega) = A_f e^{-\sigma_1 d}. \quad (7)$$

From equation (7), we can find the absolute thermal diffusivity of the sample layer. Even though the term A_f contains the effusivity of the sample and the substrate, it remains undetectable and just acts as an offset for the amplitude. We have done simulations for the full model, equation (5), and the reduced model, equation (7), and found that the reduced model is quite valid in our experimental range of frequencies.

Equation (7) is particularly useful due to its rather direct and only exponential term to find the sample's thermal diffusivity evolution as a function of time, temperature or electric field. The sensitivity to the thermal diffusivity of the sample increases with the modulation frequency. So it is advisable to realize the measurements in the high sensitivity experimental region in which the sample becomes quasi-thermally thick.

2.2. Back PTR

Like the back photopyroelectric technique [12, 13], the so-called B-PTR configuration possesses high sensitivity and allows simultaneous detection of thermal diffusivity and effusivity of the sample. As in the case of BF-PTR, here also we are bounded to some maximum range of modulation frequencies. As shown in figure 1(b), the heat is generated at the backing(quartz)-sample interface and the signal detection is from the CaF₂-sample interface for both the sample and reference scans. The normalized equation derived from equation (4) is given by

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{norm}}(\omega) &= \frac{\Gamma_{\text{back}}}{\Gamma'_{\text{back}}} \\ &= \frac{e'_1(1 + b'_0)(1 + b'_2)e^{\sigma'_1 d}}{e_1(1 + b_0)(1 + b_2)e^{\sigma_1 d}} \left[\frac{1 - R'_0 R'_2 e^{-2\sigma'_1 d}}{1 - R_0 R_2 e^{-2\sigma_1 d}} \right], \end{aligned} \quad (8)$$

with

$$R_0 = \frac{1 - b_0}{1 + b_0}, \quad R_2 = \frac{1 - b_2}{1 + b_2}. \quad (9)$$

The primed variables show the thermal parameters of the reference material and those without a prime represent the sample. Figure 2 contains the simulations using equation (8) for the percentage variation of the frequency-dependent normalized amplitude and phase plotted with +1% change in thermal diffusivity and effusivity of a typical liquid sample (circles) ($\alpha_1 = 1.48 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $e_1 = 650 \text{ J m}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1/2}$) of thickness $d = 50 \mu\text{m}$, sandwiched between the CaF₂ top layer and the bottom glass substrate (table 1). The dotted line with a cross shows a change in thermal effusivity (e_1) by +1% keeping original diffusivity (α_1 , 0%), while the dashed line

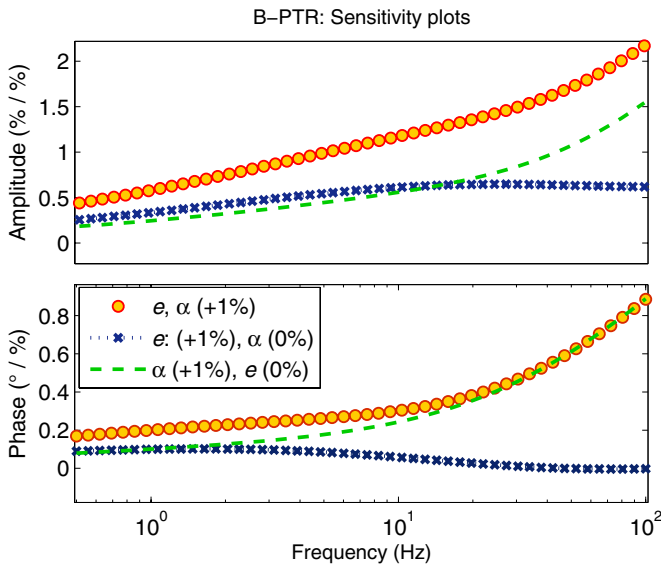


Figure 2. Simulated plots of frequency-dependent amplitude and phase of a typical liquid sample ($\alpha_1 = 1.48 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $e_1 = 650 \text{ J m}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1/2}$, $d = 50 \mu\text{m}$) showing the percentile change in amplitude (upper plot) and phase difference in degrees (lower plot); for +1% change in α_1 and e_1 (circles); +1% change in e_1 keeping 0% change in α_1 (dotted line with a cross) and +1% change in α_1 keeping 0% change in e_1 (dashed line).

Table 1. Thermal parameters used for fitting.

	Diffusivity ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)	Effusivity ($\text{J m}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1/2}$)	Conductivity ($\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
CaF ₂	3.58×10^{-6}	5135	9.71 ^a
Quartz	8.4×10^{-7}	1590	–
Water ^b	1.43×10^{-7}	–	0.598

^a Data sheet, Crystran Ltd.

^b Water at 20 °C [21].

represents +1% change in diffusivity and original effusivity (e_1 , 0%). The trends of these plots demonstrate that the sensitivity to thermal diffusivity of the sample is monotonically increasing with the increase in modulation frequency for both the amplitude and the phase. It is also evident that the amplitude is sensitive to the thermal effusivity in both the higher and lower modulation frequencies, while the phase is sensitive only at the lower modulation frequencies. Thus for such measurements, where the sample has to be replaced with a reference material, an additional proportionality factor (A_f) may be considered in the fitting domain in order to nullify the offset on the signal amplitude and hence the phase-sensitive lower frequency data are needed to determine both the thermal parameters of equation (8).

3. Experimental details

The BF-PTR and B-PTR experimental configurations are as depicted in figure 1. The sample was periodically heated using a laser source (from Laser Quantum, He–Ne 532 nm, Ventus HP 532, 1.4 mm spot size) modulated by an acousto-optic modulator (IntraAction, AOM-40). We have used $<30 \text{ mW mm}^{-2}$ in our temperature-dependent phase transition studies.

The IR signal coming from the sample surface was collected and focused by two parabolic gold-coated mirrors (Edmund Optics, 90 DEG Off Axis Parabolic, M2 R184613-10140) and was detected using liquid-nitrogen-cooled HgCdTe IR detector (Judson Technologies, Model: J15D12-M204-S01M-60). A telescopic lens arrangement with a magnification factor of 6 has been used to make the spot size (8.4 mm) big enough to avoid three-dimensional effects at the experimental range of frequencies (consequently, it further reduced the applied laser power density). A 2 mm thick (24 mm diameter) CaF₂ window (Crystran, UK) was used as the top semi-infinite layer for all the front and back experimental configurations. While for the backing layer, we have chosen special quartz cuvettes (cells with detachable windows, type: QS 124, sample space thickness error $\leq \pm 5\%$, from Hellma Analytics), which in principle served as the sample holder and gave excellent accuracy over the sample thickness. For both methods, the sample heating by laser absorption was achieved by making thin opaque coatings of gold (the absorption coefficient of gold, corresponding to the wavelength of the laser beam, is of the order of 10^6 m^{-1}) at the sample–CaF₂ and sample–backing interfaces. This method of sample cell preparation and relative theoretical approximations is similar to that reported in [14, 15]. These metallic coatings also served as the electrodes for the electric field varying experiments. The thickness of these coatings was typically a few hundreds of nanometres and assumed to have no effect on the normalized signal; the high thermal diffusion length of gold makes it thermally very thin in our experimental frequency range. It was also ensured that no incident laser beam transmitted through the opaque coating, rather it was completely absorbed or blocked at the interfaces. Figure 3 shows the cell windows used for experiments.

The CaF₂–sample–backing assembly was mounted inside a 25 mm holder and tightened together in order to maintain the sample thickness unchanged. This holder was arranged with a tungsten coil heater inside, as shown in figure 3, that served as the first heating stage near the sample in order to perform the temperature-varying studies. In our temperature-varying experiments, we have used only a single heating stage in order to verify that our method is acceptable for phase transition studies. A sinusoidal signal of 1 kHz frequency from a function generator (RIGOL, DG2021A) was amplified with a 20× voltage amplifier (model: F20A) and applied to the LC samples for electric field varying experiments.

4. Results and discussion

We have performed experiments on liquids such as water and glycerol having well-known thermal parameters, presenting our results in this section as the validation of the methods described in section 2. Measurements on the 5CB LC are also included in order to indicate its application possibilities towards temperature and electric field varying studies. All the experiments except for the LC are carried out at ambient temperatures (20–22 °C). The thermal parameters of the surrounding layers and reference materials used for the normalization procedure are given in table 1.

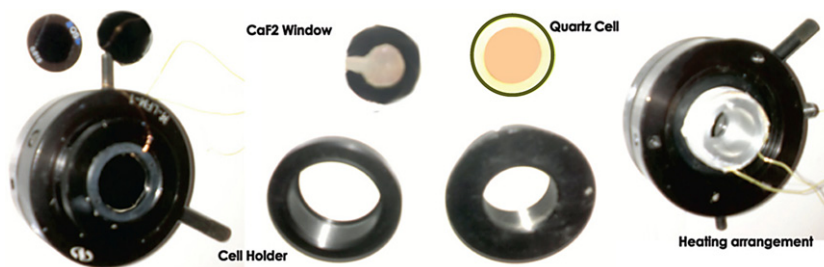


Figure 3. Photograph of the experimental setup's components.

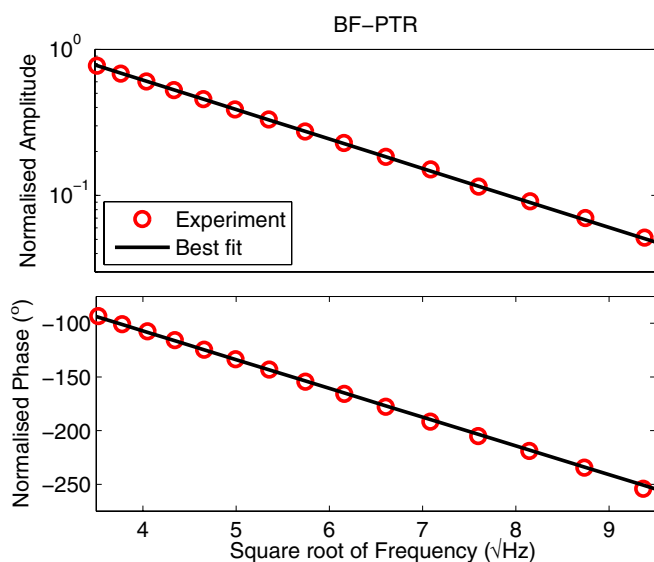


Figure 4. Normalized BF-PTR signal amplitude (upper plot) and phase (lower plot), plotted as a function of square root of the modulation frequency for the water sample ($d = 100 \mu\text{m}$). The circles are the experimental data and the full line represents the best fit. The CaF_2 window is used as the top layer and the quartz cell as the backing layer.

Table 2. Thermal diffusivity from BF-PTR.

	BF-PTR			Literature
	Amplitude fitting	Phase fitting $10^{-7} (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$	Complex fitting	
Water	1.441 ± 0.005	1.435 ± 0.006	1.436 ± 0.006	1.437 ± 0.008^a 1.43^b
EG	0.926 ± 0.006	0.924 ± 0.007	0.922 ± 0.009	0.918 ± 0.002^c
Lanolin	0.50 ± 0.02	0.49 ± 0.02	0.53 ± 0.03	—

^a[11] at 25 °C, ^b[21] at 20 °C, ^c[19].

4.1. Results obtained with the BF-PTR configuration

4.1.1. BF-PTR experiment on water. The normalized experimental amplitude and phase for the water sample plotted as a function of square root of modulation frequency are shown in figure 4. The fitting has been done for the experimental amplitude, phase and complex (fitting amplitude and phase data together simultaneously) data using equation (7) and the obtained results for the thermal diffusivity of water are given in table 2 together with other literature values for comparison. The agreement of our results with the thermal diffusivity

values from literatures supports the validity of the method. The use of precision cells helped to minimize the error due to thickness uncertainties and in fact it gave higher accuracies in our experimental results.

The χ^2 error values indicating the statistical uncertainties of the experimental results from each type of fitting (amplitude, phase and complex) are also included in table 2. Interestingly, the small values of the uncertainties comparable with the PPE measurement results represent the high sensitivity of the method and quality of the experimental signal. We have also included our experimental results on ethylene glycol (EG) and lanolin (wool wax) [22] in table 2.

4.1.2. BF-PTR experiment on 5CB with a varying electric field.

We have studied the variations of 5CB LC thermal diffusivity under the varying electric field. The frequency scans for different electric fields were conducted and the normalization for each back frequency scan has been done with the corresponding front scan. The results were obtained by fitting the normalized experimental signals using equation (7). In practice, a single front frequency scan serves the purpose of the normalization signal for all the back scans because the front signals are less sensitive to the variation of the sample's thermal parameters, thus resulting in similar or same amplitude and phase values for all the front scans provided that the scans are performed near the sample's quasi-thermally thick regime. The experiment has been carried out around $\sim 28 \text{ }^\circ\text{C}$ (nematic phase: $25\text{--}35 \text{ }^\circ\text{C}$). The LC is dropped into the sample holder and heated above $35 \text{ }^\circ\text{C}$, until its clearing temperature, before closing the cell for the experiment. Our results on the electric field-dependent thermal diffusivity of 5CB are shown in figure 5. The thermal diffusivity enhancement is about 9% without doing any pre-surface treatments which is necessary to obtain the high-degree planar alignment and thereby increase the thermal parameter enhancement [18]. This behaviour of the thermal diffusivity of 5CB as a function of electric field is similar to that obtained with PPE in [15].

4.2. Results obtained with the B-PTR configuration

4.2.1. B-PTR experiment on glycerol. The B-PTR method has the advantage of obtaining thermal diffusivity and effusivity of liquid samples simultaneously with high certainty. Figure 6 shows the frequency-dependent experimental result on glycerol (sample) normalized with water (reference). The thermal parameters used for the reference liquid are from table 1. The experimental data (amplitude, phase and complex)

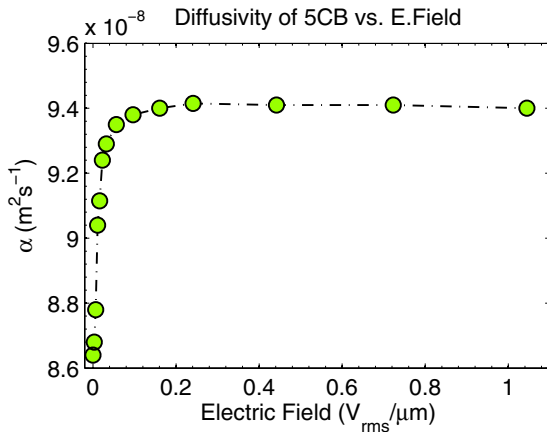


Figure 5. Variation of thermal diffusivity of 5CB LC (at 28 °C) versus varying electric field (sinusoidal, 1 kHz) from the BF-PTR experiment.

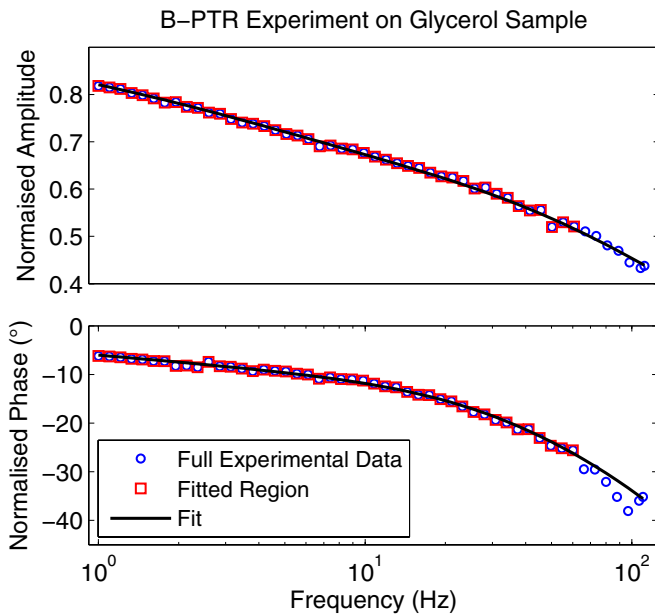


Figure 6. Experimental result on glycerol (sample) normalized with water (reference) plotted as a function of f . Amplitude (upper plot) and phase (lower plot) are fitted simultaneously. The symbols show the experimental curve and the full line represents the best fit ($d = 50 \mu\text{m}$).

Table 3. B-PTR experimental results on glycerol.

	Diffusivity $10^{-8} (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$	Effusivity $(\text{J m}^{-2} \text{K}^{-1} \text{s}^{-1/2})$
Amplitude fit	9.45 ± 0.02	958 ± 2
Phase fit	9.425 ± 0.007	940 ± 10
Complex fit	9.43 ± 0.02	945 ± 3
[20]	9.45	933
25 °C [21]	9.99	923

have been fitted with equation (8) to obtain the thermal diffusivity and effusivity. The results obtained for the best fitting values of glycerol with statistical uncertainties are shown in table 3 and these results are in good agreement with the already-reported values. To check if the obtained set of

values has any pairwise fitting dependence, we have performed a contour map for the χ^2 cost function versus α and e as in figure 7(a). It shows closed curves around the best fitting pair of values which confirms the absence of any interdependence between the two thermal parameters.

The absence of degeneracy between any two fitting parameters may not be trustworthy in this situation because of the third fitting parameter called the proportionality factor (A_f) which comes from the sample–reference replacement. This may introduce the chance of threefold degeneracy between the three unknown fitting parameters (α , e and A_f). It can be brought out by doing the so-called most-squares error analysis [11, 17]. In this, in contrast to the classical least-squares analysis, where only one parameter is varied keeping all other parameters fixed, the optimized set of parameters for each value of a given third parameter (e.g., α) around its best fit is determined until minimizing the χ^2 cost function. Figures 7(b) and (c) show the most-squares analysis for the thermal diffusivity and effusivity. The parabolic shape of the plots indicates the absence of degeneracy with all other fitting parameters for each of these thermal quantities. The sharpness of the parabola is a proof of lower statistical uncertainty and high accuracy of the experimental method.

4.2.2. B-PTR experiment on 5CB with varying electric field. With the B-PTR experimental method, we have also investigated the variations of α and e for the 5CB LC with varying electric field. The obtained results are from the scans performed at the high sensitive frequency region, where the sample was in the quasi-thermally thick regime. The frequency scan at zero electric field was taken as the reference signal for normalization for all other signals with applied electric field; thus, A_f is kept fixed. The reference thermal parameters for the 5CB at zero electric field for thermal diffusivity were from the BF-PTR result on 5CB and for the effusivity were from [15]. Figure 8 shows the typical normalized experimental signals as a function of frequency for three different electric fields. The normalized signals were fitted using equation (8) and figure 9 shows the obtained thermal diffusivity and effusivity values plotted as a function of applied electric field.

4.2.3. B-PTR experiment on 5CB with varying temperature. Furthermore, B-PTR gives the advantage of finding thermal diffusivity and effusivity simultaneously from a single frequency for those measurements in which A_f is kept fixed. It helps to avoid time-consuming frequency scans while preserving better accuracy. A sample's thermal diffusivity can be calculated from the phase and the effusivity from the combined amplitude and phase signals. The analytical expressions for α and e are given by equations (10) and (11), respectively. Both these equations are derived from equation (8) considering the sample is in the quasi-thermally thick ($\mu_s \approx d$) frequency regime where the negative exponential term can be approximated to zero ($e^{-2\sigma_1 d} \approx 0$):

$$\alpha_s = \left(\frac{d\sqrt{\alpha_r\pi f}}{d\sqrt{\pi f} - \theta\sqrt{\alpha_r}} \right)^2 \quad (10)$$

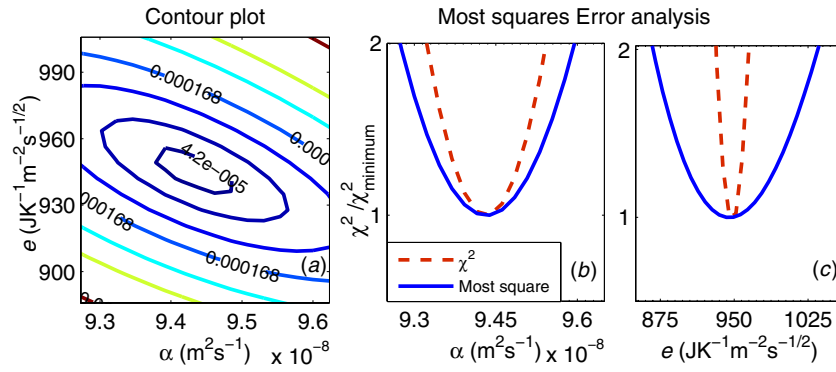


Figure 7. Contour plot (a) showing the closed curves with χ^2 minima around the best fitting values of α and e confirms the absence of degeneracy. The most-squares error analysis (full line) plotted along with the least-squares (dashed line) for thermal diffusivity (b) and effusivity (c) confirms that the results are unique. The statistical uncertainty is inversely proportional to the sharpness of the parabolic minima. The analysis is for the B-PTR experiment (figure 6) with glycerol as sample and water as reference.

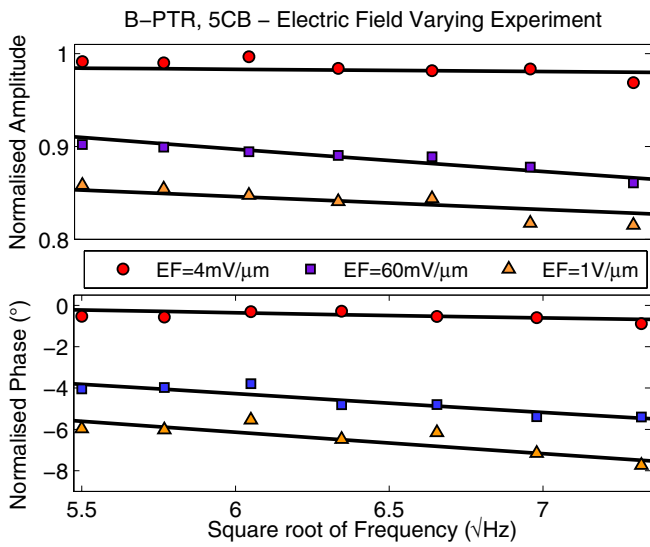


Figure 8. Normalized experimental signals (symbols) and the best fits (lines) are plotted versus laser modulation frequency for the 5CB LC sample under three different electric fields. Signals are fitted to obtain α and e keeping A_f fixed. The reference signal was from the sample at zero electric field.

$$e_s = -\frac{1}{2} \left\{ L - R + \sqrt{(L - R)^2 - 4J} \right\} \quad (11)$$

where

$$R = \frac{e^\theta}{e_r A} (e_r^2 + e_r L + J) \quad L = e_c + e_b \quad J = e_c e_b.$$

A is the normalized amplitude and θ is the normalized phase. e_r , e_s , e_c and e_b are the thermal effusivities of reference, sample, CaF_2 window and backing, respectively. α_s and α_r are the thermal diffusivities of sample and reference, respectively. f represents the modulation frequency and d is the sample thickness. Figure 10 shows the variation of thermal diffusivity, effusivity and conductivity (calculated from α and e) versus temperature for the 5CB LC. The temperature-dependent experimental signal was normalized with the signal at the isotropic phase and the reference values were chosen from [18]. The experiment has been performed with a single stage

temperature controller with temperature resolution better than 10 mK.

We have also conducted experiments to find thermal parameters from the front scans alone. But in this case, the signal sensitivity to the sample's thermal parameters is extremely low as mentioned earlier. Mixing with the noise, the front normalized signal shows relatively less variation for the changes for sample's thermal parameters. This could be improved by choosing a highly effusive backing such as steel or aluminium instead of quartz, even though the uncertainties are nearly ten times higher than BF-PTR or B-PTR experimental results. Thus, finding thermal parameters from the front scans alone becomes more difficult and less precise.

Until now, the most used method for liquid thermal characterization is probably PPE calorimetry. The main advantage of this method compared to other PT techniques is its simplicity: it measures directly the temperature variation of the sample with the special feature for liquids of a perfect liquid/pyroelectric sensor thermal contact. In this paper, we propose the PTR technique as an alternative calorimetry. Concerning the accuracy of the investigations, in both techniques, when using sandwiched detection cells, it was demonstrated [23, 5] that it is connected with the values of the thermal parameters of the layers of the detection cell; more exactly, the accuracy is increased when the values of the thermal effusivity of the liquid and backing layers are close. In the PTR configurations proposed in this paper, the backing layer is glass with a thermal effusivity rather close to the typical liquids, so the experiment is optimized in order to obtain high accuracy. While considering the signal-to-noise ratio, PPE outperforms PTR, which limits the temperature resolution granted by PTR in highly resolved temperature-dependent measurements. Some recent advances in IR detection technologies promise us improved sensing possibilities [24], which in principle allows us to perform experiments at extremely low laser powers than it requires now. The requirement of IR transparency of the first layer of the proposed PTR detection cell can be easily fulfilled, a lot of commercially available materials satisfying this criterion.

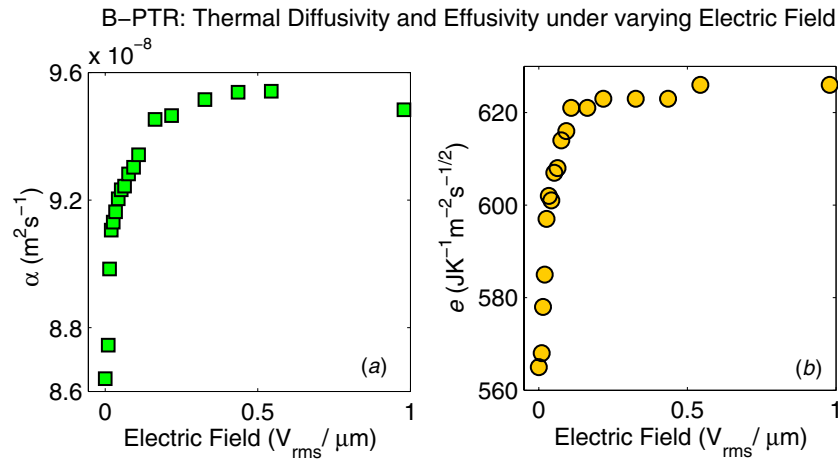


Figure 9. Variation of α (a) and e (b) of the 5CB LC with varying electric field. Results from B-PTR experiments performed at 28 °C when the sample is in the nematic phase.

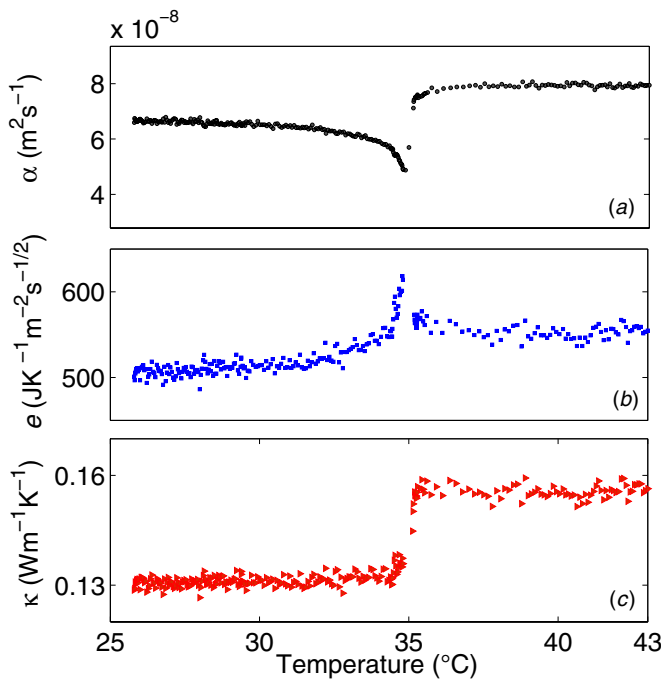


Figure 10. Experimental results on variations of thermal diffusivity (a), thermal effusivity (b) and thermal conductivity (c) from the temperature-varying B-PTR experiment at the nematic–isotropic transition of 5CB. The experiment has been performed at $f = 32$ Hz and $d = 36 \mu\text{m}$. The thermal conductivity has been calculated from e and α .

5. Conclusion

We have explored the ability of photothermal infrared radiometry for studying thermal properties of liquid samples and demonstrated its capability to give results with high accuracy. The two presented configurations are described theoretically followed by experimental results. BF-PTR gives the absolute thermal diffusivity of a sample knowing only the sample's thickness and also the result is independent of the thermal parameters of surrounding layers. The B-PTR configuration has the potentiality of finding two

thermal parameters simultaneously. Both the back signal detection involved configurations, B-PTR and BF-PTR, possess high sensitivity to the thermal parameters of the sample and can yield results from a single modulation frequency. This is particularly helpful for finding thermal properties in temperature or time varying experiments. We have performed experiments with known samples and found very good agreement with already-reported values of thermal parameters. As a validation of prospective applications, we have included studies on the 5CB LC with varying electric field and temperature. All these results indicate the broad possibilities of using PTR as an alternative approach to investigate liquid samples thermally with high accuracy.

Acknowledgement

This work has been supported by the French Ministry of Research. The authors would like to thank Stephane Longuemart and Sylvain Delenclos for their fruitful discussions, and Benoit Escorne for his technical support.

References

- [1] Nordal P E and Kanstad S O 1979 Photothermal radiometry *Phys. Scr.* **20** 659–62
- [2] Sreekumar K and Vaidyan V K 2006 Measurement of thermal effusivity of liquids using a photothermal imager *Meas. Sci. Technol.* **17** 666–9
- [3] Kusiak A, Pradere Ch and Battaglia J L 2010 Measuring the thermal conductivity of liquids using photo-thermal radiometry *Meas. Sci. Technol.* **21** 015403
- [4] Dadarlat D, Pop M N, Streza M, Longuemart S, Depriester M, Sahraoui A H and Simon V 2010 Combined FPPE-PTR calorimetry involving TWRC technique. Theory and mathematical simulations *Int. J. Thermophys.* **31** 2275–82
- [5] Dadarlat D, Pop M N, Streza M, Longuemart S, Depriester M, Sahraoui A H and Simon V 2011 Combined FPPE-PTR calorimetry involving TWRC technique II. Experimental: application to thermal effusivity measurements of solids *Int. J. Thermophys.* **32** 2092–101

- [6] Salazar A, Garrido F, Oleaga A and Celorrio R 2005 Degeneracy of the thermal properties of buried structures *J. Appl. Phys.* **98** 013513
- [7] Santos A and Miranda L C M 1981 Theory of the photothermal radiometry with solids *J. Appl. Phys.* **52** 4194
- [8] Rosencwaig A and Gersho A 1976 Theory of the photoacoustic effect with solids *J. Appl. Phys.* **47** 64–69
- [9] Mandelis A 2001 *Diffusion-Wave Fields Mathematical Methods and Green Functions* (New York: Springer)
- [10] Balderas-Lopez J A and Mandelis A 2003 Self-normalized photothermal technique for accurate thermal diffusivity measurements in thin metal layers *Rev. Sci. Instrum.* **74** 5219–25
- [11] Menon P C, Rajesh R and Glorieux C 2009 High accuracy, self-calibrating photopyroelectric device for the absolute determination of thermal conductivity and thermal diffusivity of liquids *Rev. Sci. Instrum.* **80** 054904
- [12] Mandelis A and Zver M M 1985 Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids *J. Appl. Phys.* **57** 4421
- [13] Chirtoc M and Mihailescu G 1989 Theory of the photopyroelectric method for investigation of optical and thermal materials properties *Phys. Rev. B* **40** 9606
- [14] Marinelli M, Zammit U, Mercuri F and Pizzoferrato R 1992 High-resolution simultaneous photothermal measurements of thermal parameters at a phase transition with the photopyroelectric technique *J. Appl. Phys.* **72** 1096–100
- [15] Sahraoui A H, Delenclos S, Longuemart S and Dadarlat D 2011 Heat transport in polymer-dispersed liquid crystals under electric field *J. Appl. Phys.* **110** 033510
- [16] Almond D P and Patel P M 1996 *Photothermal Science and Techniques* (London: Chapman and Hall)
- [17] Jackson D D 1976 Most squares inversion *J. Geophys. Res.* **81** 1027–30
- [18] Marinelli M, Mercuri F, Zammit U and Scudieri F 1998 Thermal conductivity and thermal diffusivity of the cyanobiphenyl (*n*CB) homologous series *Phys. Rev. E* **58** 5860–6
- [19] Balderas-Lopez J A, Mandelis A and Garc J A 2001 Measurements of the thermal diffusivity of liquids with a thermal-wave resonator cavity *Anal. Sci.* **17** 519–22 (special issue)
- [20] Chirtoc M, Bentefour E H, Glorieux C and Thoen J 2001 Development of the front-detection photopyroelectric (FPPE) configuration for thermophysical study of glass-forming liquids *Thermochim. Acta* **377** 105–12
- [21] Lide D R 1997 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 78th edn (Boca Raton, FL: CRC Press)
- [22] Schlossman M L and McCarthy J P 1977 Lanolin and its derivatives *J. Am. Oil Chem. Soc.* **55** 447–50
- [23] Dadarlat D 2009 Photopyroelectric calorimetry of liquids, recent development and applications *Laser Phys.* **19** 1330
- [24] Zeng Q et al 2012 Carbon nanotube arrays based high-performance infrared photodetector [Invited] *Opt. Mater. Express* **2** 839

5.3 Maxwell-Wagner-Sillars effects on the thermal-transport properties of polymer-dispersed liquid crystals, Meas. Sci. Technol., Phys. Rev. E 89, 022511 (2014)

Maxwell-Wagner-Sillars effects on the thermal-transport properties of polymer-dispersed liquid crystals

M. Kuriakose, S. Longuemart, M. Depriester, S. Delenclos, and A. Hadj Saharaoui*

Univ. Lille Nord de France, F-59000, France; ULCO, UDSMM, F-59140 Dunkerque, France; and Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires, EA 4476, F-59140 Dunkerque, France

(Received 2 August 2013; revised manuscript received 13 December 2013; published 24 February 2014)

We present the depolarization field effects (Maxwell-Wagner-Sillars effect) for the thermal transport properties of polymer dispersed liquid crystal composites under a frequency-dependent electric field. The experiments were conducted on polystyrene/4-Cyano-4'-pentylbiphenyl (PS/5CB) PDLCs of 73 vol.% and 85 vol.% liquid crystal (LC) concentrations. A self-consistent field approximation model is used to deduce the electrical properties of polymer and LC materials as well as the threshold electric field. Electric field-varying (at constant frequency) experiments were also conducted to calculate the interfacial thermal resistance between the LC droplets and polymer matrix as well as to find the elastic constant of LCs in droplet form.

DOI: [10.1103/PhysRevE.89.022511](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.89.022511)

PACS number(s): 42.70.Df, 44.10.+i, 44.35.+c, 66.30.hk

I. INTRODUCTION

Polymer dispersed liquid crystals (PDLCs) are made of micron or submicron liquid crystal (LC) droplets encapsulated in a polymer matrix. Their much better performance than conventional LC displays as well as their broad application potential such as in flexible displays [1–3], window shutters, projection displays [4], optical switches [5], focus-tunable lenses [6], etc., have led the scientific world to consider this as a promising candidate in technology. The usual operation of PDLCs is dependent on changing the film transparency to the visible light from an opaque (OFF) state to a transparent (ON) state by the application of an external electric field (EF). The reason for such behavior is the mismatch in refractive indexes between LC droplets and the polymer matrix, which scatters away the incident light in an OFF state. Upon the application of an external EF, LC droplets modify their molecular alignment so that the refractive indexes of the host polymer layer and the LC droplets match each other in the direction of the EF. This makes the film transparent in that direction. A vast amount of studies on PDLCs' electro-optic properties have been done by various research groups to quantify and improve PDLC performance. Nevertheless their inherent structural complexities and, at the same time, the possibility to control their physical properties via external means (e.g., by applying an electric field) have led researchers to consider them as a research interest.

In composite materials, PDLCs are different from other types of composites (e.g., metallic particles in polymers) because they give the opportunity to change their transport properties via applying an EF without changing the amount, shape, or size of inclusions (LC) in a material sample under investigation. This behavior is particularly useful while studying thermal transport through composites.

Our previous studies [7] of PS/5CB PDLC samples show that the heat transport through PDLCs are affected both by the presence of an external EF and because of the variation in LC volume fraction. Here the sample's thermal conductivity increased monotonically and reached a saturation value with

respect to an increase in the applied EF. This change in thermal conductivity is due to the reorientation of LC droplet directors from their random orientations to the direction of the applied field, which is in parallel to the direction of heat flow through the material sample. In order to prevent the effects of depolarization fields, an EF of 1 kHz sinusoidal wave was used in such experiments.

In this paper we report on the effects of depolarization fields (Maxwell-Wagner-Sillars effect) on thermal transport through PDLC samples. We selected PS/5CB composites for our studies because of their well-known thermo-physical properties. Recently the photothermal radiometry technique (PTR) has been demonstrated as a simple and capable technique for measuring dynamic thermal parameters of liquid samples with high precision and resolution [8]. In particular, the noncontact capability of the PTR technique helps to extract the thermal parameters from EF-varying experiments with fewer precautions, whereas many efforts are required with contact techniques, such as photopyroelectric (PPE), to facilitate experiments free from EF-induced errors.

II. MAXWELL-WAGNER-SILLARS EFFECT

Depolarization field effects in heterogeneous systems were first highlighted by Maxwell and later modified successively by Wagner and Sillars. So the interfacial polarization effects are often termed the Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) effect [9,10]. In a heterogeneous mixture of LC droplets and a polymer matrix, due to the differences in their dielectric characteristics (ability to hold charges) as well as electrical conductivities, an additional charge accumulation occurs at each LC-polymer boundaries when the material is under an external EF, as shown in Fig. 1.

At low enough frequencies of the applied alternating field, the charges, near each LC-polymer boundary, start to build up (conductivity effect) and oppose the external EF. As a consequence, the effective field acting on the LC droplets reduces its strength. This in turn conversely affects the reorientation of the droplets and causes a decrease of the heat flow through it, in other words through the PDLC film, in the direction of the EF. The depolarization field effects in such multiphase systems vanish at sufficiently high frequencies of

*hadj@univ-littoral.fr

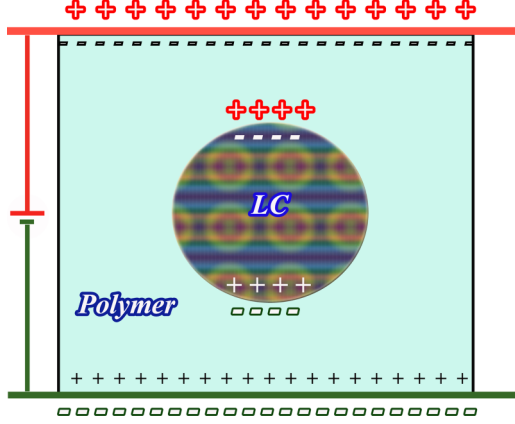


FIG. 1. (Color online) Maxwell-Wagner-Sillars effect in an heterogeneous medium. The simplest case with a single LC droplet surrounded by a host polymer matrix.

an applied EF because the movement of charges will be frozen out at high frequencies and the development of depolarization fields gets interrupted.

Several electro-optic experimental studies are reported on the interfacial polarization effects in PDLCs [11–13]. Bousoualem *et al.* [14,15] conducted studies on polystyrene/4,4'-octylcyanobiphenyl (PS/8CB) and PS/5CB dispersed systems and reported on their frequency-dependent behavior attributed to the MWS effect. Their studies, on the light transmission vs frequency of the applied EF, were modeled using a self-consistent field approximations for calculating the average electric field (E_{drop}) acting on spherical LC droplets in a PDLC sample. The equation, taking into account the MWS effect and relating the average droplet electric field, E_{drop} , to the applied EF, E_a , is given by [16,17]

$$E_{\text{drop}}(\omega_e) = \frac{3\epsilon_M^*}{\epsilon_{\text{LC}}^* + 2\epsilon_M^* - \phi_{\text{LC}}(\epsilon_{\text{LC}}^* - \epsilon_M^*)} E_a \quad (1)$$

and

$$\epsilon_M^* = \epsilon'_M - i \frac{\sigma_M}{\omega_e \epsilon_0}, \quad (2)$$

$$\epsilon_{\text{LC}}^* = \epsilon'_{\text{LC}\parallel} - i \frac{\sigma_{\text{LC}\parallel}}{\omega_e \epsilon_0}, \quad (3)$$

where $\omega_e = 2\pi f_e$ and f_e is the frequency of the applied EF; ϕ_{LC} is the phase-separated LC fraction; E_a is the magnitude of the applied electric field; ϵ'_M and σ_M are the dielectric permittivity and electrical conductivity of the polymer matrix, respectively; and $\epsilon'_{\text{LC}\parallel}$ and $\sigma_{\text{LC}\parallel}$ are dielectric permittivity and electrical conductivity of the LC in the direction of E_a , respectively.

Inside PDLC, a part of the LC dissolves into the polymer. A maximum amount of the LC dissolved in a polymer matrix is defined as the solubility limit (β), and it can be found by performing differential scanning calorimetry measurements. The undissolved portion of the LC forms droplets. Knowing β and the amount of LC added to the polymer (x), we can calculate the phase-separated LC fraction (ϕ_{LC}) using [18–20]

$$\phi_{\text{LC}} = \frac{100}{x} \frac{x - \beta}{100 - \beta}, \quad x \geq \beta, \quad (4)$$

where all the quantities are in a volume percentage. The value of $\beta = 55\%$ was used to calculate ϕ_{LC} in our experiments [14].

III. SAMPLE PREPARATION

Polymer dispersed liquid crystal (PDLC) samples were prepared using polystyrene (Sigma-Aldrich, molecular weight of 44 000 g/mol) as the polymer matrix and 5CB (Merck) as the inclusion with two different volume fractions, LC:PS (85:15 and 73:27). Some of the advantages of PS compared to other thermoplastic compounds are a very low ac electrical conductivity ($\sigma_{\text{ac}} \approx 10^{-9}$ S/m at 1 kHz) and uniform dielectric permittivity ($\epsilon'_M \sim 2.5$) in both temperature (25–80 °C) and frequency [21,22]. The density (ρ) of PS and 5CB are ≈ 1 ($\rho_{\text{PS}} = 1.047$ kg/m³ and $\rho_{\text{5CB}} = 1.008$ kg/m³). Dielectric permittivity and ac electrical conductivity of 5CB are $\epsilon'_{\text{LC}\parallel} = 10$ and $\sigma_{\text{LC}\parallel} = 10^{-8}$ S/m [23,24]. The temperature range of the nematic phase of 5CB is between 23 and 35 °C [25]. Thermal conductivity values for the PS matrix, $\kappa_m = 0.11$ W/mK, as well as for 5CB, aligned in parallel (long axis of LC molecules aligned in parallel to the heat flow direction), $\kappa_{\text{LC}\parallel} = 0.24$ W/mK, and perpendicular (long axis of LC molecules aligned perpendicular to the heat flow direction), $\kappa_{\text{LC}\perp} = 0.12$ W/mK, are taken from Refs. [26,27].

PDLC samples were prepared by a solvent-induced phase separation [28] procedure. At first, the required amount of both materials (5CB and PS) completely dissolved with an equal amount of chloroform. The mixture was placed in an oven for more than 24 h for a complete evaporation of solvent to obtain the final PDLC sample. Upon solvent evaporation, LC-PS phase separation happens, and 5CB droplets on the order of micron or submicron sizes develop throughout the entire polymer matrix. Micrographs of as prepared PDLCs for both LC:PS concentrations are shown in Fig. 2. The pictures were taken using a polarizing microscope with crossed polarizers.

IV. EXPERIMENTAL

We have used an improved photothermal radiometry (PTR) technique [8,29] for measuring thermal parameters of PDLC samples. The experiments were done using the back-PTR (B-PTR) configuration because of its high sensitivity and simultaneous detectability to both the thermal diffusivity and effusivity of the sample under investigation. The experimental arrangement for the sample-cell assembly is shown in Fig. 3. The sample was kept between a CaF₂ window on the top and a quartz precision cell (backing) on the bottom. An internally modulated laser ($\lambda = 532$ nm, He-Ne, Ventus HP 532, 1.4 mm spot size) source was used to generate heat at the backing-sample interface with the help of a thin (≈ 500 nm thickness), opaque, laser-absorbing coating layer. The thermal waves diffuse into the sample and reach the top layer where a second coating, at the sample-CaF₂ interface, emits the infrared signal. The generated signal from the top CaF₂-sample interface contains the thermal information of the sample-cell assembly. It has been detected by the aid of a liquid nitrogen-cooled HgCdTe infrared detector (Judson Technologies, model J15D12-M204-S01M-60, bandwidth, dc, 250 kHz). Since the CaF₂ window is transparent to both the visible and infrared wavelengths of light, it acts as a semi-infinite top layer in the

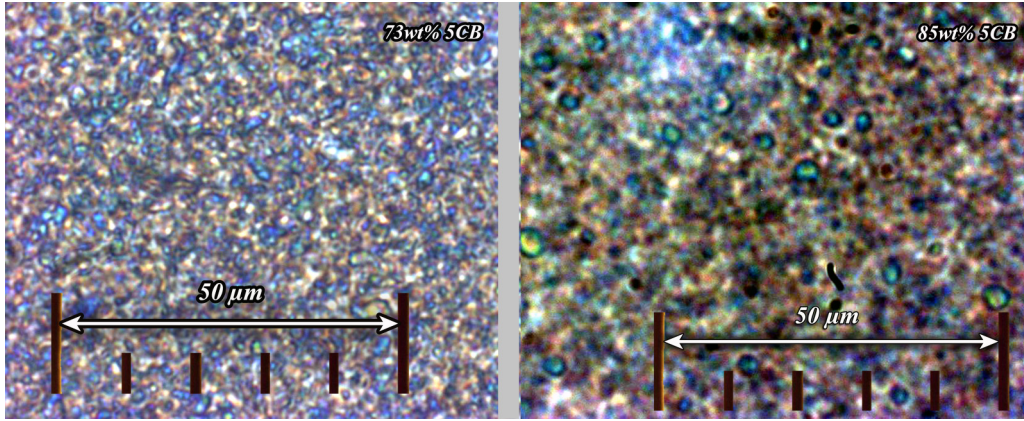


FIG. 2. (Color online) PDLC micrographs under microscope with crossed polarizers. Images of PS:5CB = 27:73 (73% LC) (left) and PS:5CB = 15:85 (85% LC) (right).

thermal configuration and passes the generated infrared signals directly to the detector.

Generally, in PTR experiments, two separate signals as a function of the laser modulation frequency (a sample scan and a reference) are used to obtain a normalized signal (by the complex division of two signals). This normalized signal, which is free from the instrumental transfer function, is analyzed to find the thermal properties of the sample under investigation while knowing the thermal properties of surrounding layers. Since B-PTR technique has the ability to find thermal parameters from a single laser modulation frequency, we have done experiments by fixing the laser modulation frequency and scanning the sample under varying EF or frequency-dependent EF (f_e). Thus, a sample's thermal diffusivity, as a function of EF or f_e , can be calculated from the phase data and the effusivity from the combined amplitude and phase signals, provided that the sample is at a quasithermally thick ($\mu_s \approx d$) regime. The analytical expressions for a sample's thermal diffusivity (α_s) and thermal effusivity (e_s) are given by [8]

$$\alpha_s = \left(\frac{d\sqrt{\alpha_r\pi f}}{d\sqrt{\pi f} - \theta\sqrt{\alpha_r}} \right)^2, \quad (5)$$

$$e_s = -\frac{1}{2}\{L - R + \sqrt{(L - R)^2 - 4J}\}, \quad (6)$$

where

$$R = \frac{e^\theta}{e_r A} (e_r^2 + e_r L + J), \quad L = e_c + e_b, \quad J = e_c e_b;$$

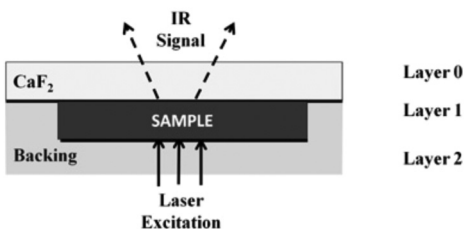


FIG. 3. Back-PTR configuration.

here A is the normalized amplitude and θ is the normalized phase, and e_r , e_s , e_c , and e_b are the thermal effusivities of the reference, sample, CaF₂ window, and backing, respectively. α_s and α_r are the thermal diffusivities of the sample and reference, respectively. f represents the modulation frequency of the laser source, and d is the sample thickness.

In order to facilitate the experiments, the required amount of the PDLC sample was cast into the quartz precision cell using a spatula, prearranged with electric contacts for the electro-thermal measurements, and heated to the matrix-softening temperature, and we closed the cell with a CaF₂ window. The measurements were carried out by keeping the

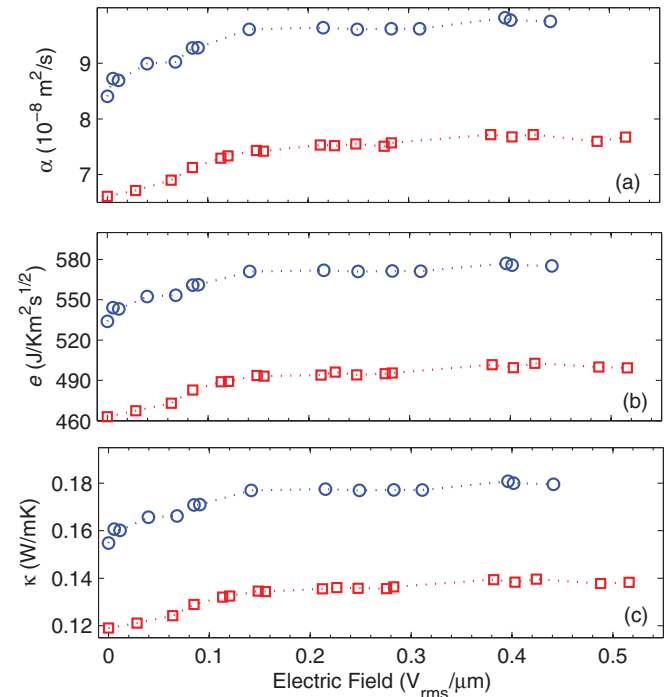


FIG. 4. (Color online) Variation of thermal diffusivity (a), thermal effusivity (b), and thermal conductivity (c) as a function of the applied electric field (at constant frequency, f_e , 1 kHz) for PDLC samples with 85% LC (blue circles) and 73% LC (red squares).

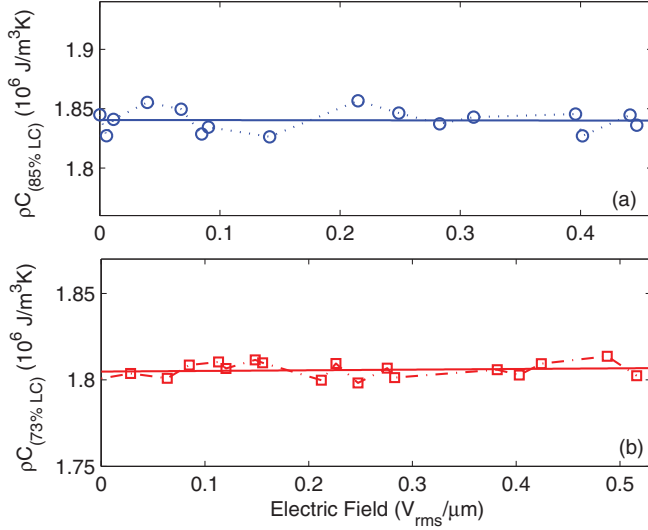


FIG. 5. (Color online) ρC plotted as a function of EF for PDLC samples with 85% LC (a) and 73% LC (b). Experimental data points for 85% LC (blue circles) and for 73% LC (red squares) along with the mean values of ρC (solid lines).

sample temperature constant at $\sim 28^\circ\text{C}$ in order to avoid temperature-dependent thermal property changes. The sample cell thickness used was $50 \pm 2\mu\text{m}$.

V. RESULTS AND DISCUSSION

The first part of the experiments on PDLCs were done with varying amplitude of the applied EF at fixed frequency ($f_e = 1$ kHz). These results are used to find the role of interfacial thermal resistance between the polymer matrix and LC droplets. The second part of the experiments deals with the frequency dependence on the thermal properties of PDLCs.

A. PDLC under a varying electric field

We have investigated the variation of thermal parameters of PDLC samples (85% LC and 73% LC) under varying electric field at constant frequency ($f_e = 1$ kHz), and the results are depicted as shown in Fig. 4. The PTR experiments were conducted by fixing the laser modulation frequency, $f = 18$ Hz,

$$\gamma = \frac{(\kappa_m/\kappa_{\text{PDLC}})(\kappa_{\text{LC}} + 2\kappa_m + 2\phi\kappa_{\text{LC}} - 2\phi\kappa_m) - \kappa_{\text{LC}} - 2\kappa_m + \phi\kappa_{\text{LC}} - \phi\kappa_m}{2\kappa_{\text{LC}} + \phi\kappa_{\text{LC}} + 2(\kappa_m\kappa_{\text{LC}}/\kappa_{\text{PDLC}})(\phi_{\text{LC}} - 1)}. \quad (8)$$

Equation (8) allows us to compute r_k , once we know the mean radius of the droplets. Micrographs obtained from a polarized microscope, for both samples (Fig. 2), are used for the estimation of droplet sizes. The majority of the droplets lie within diameters of 1–5 μm for the 85% LC sample and 0.5–2 μm for the 73% LC sample.

2. Order parameters of PDLC film

Considering the thermal anisotropy of the nematic LC phase, the effective thermal conductivity of the PDLC depends on the average orientation of the LC molecule with respect to

at which the sample is in a quasithermally thick regime, and varying the EF strength successively. The displayed results (Fig. 4) are from the mean of three consecutive EF scans. Additional filtering has also been done by plotting the volumetric heat capacity ($\rho C = e/\sqrt{\alpha}$) and by taking data points lying within $\pm 1\%$ or $\pm 0.55\%$ (depending on the population of experimental data points) from the linear fit value of ρC as shown in Fig. 5. Here the behavior of ρC is independent of the applied electric field as expected since the molecular reorientation in LCs does not make any contributions towards ρC , and hence it stays unchanged. Nevertheless, a change in concentration of the liquid crystals in PDLC produces a shift in the volumetric heat capacity value.

1. Effective medium theory and interfacial thermal resistance

In heterogeneous mixtures, the presence of interfaces and thereby an interfacial thermal resistance hinder heat transport through boundaries. Nan *et al.* [30] gave an estimation of effective thermal conductivity in heterogeneous mixtures with spherical inclusions on the basis of an effective medium approach, which has taken into account interfacial thermal resistance, and it is given by

$$\kappa_{\text{PDLC}} = \kappa_m \frac{\kappa_{\text{LC}}(1 + \gamma) + 2\kappa_m + 2\phi_{\text{LC}}[\kappa_{\text{LC}}(1 - \gamma) - \kappa_m]}{\kappa_{\text{LC}}(1 + \gamma) + 2\kappa_m - \phi_{\text{LC}}[\kappa_{\text{LC}}(1 - \gamma) - \kappa_m]}, \quad (7)$$

where $\gamma = r_k/r_d$ is the ratio of the Kapitza radius (r_k) to droplet radius (r_d). κ_m and κ_{LC} are thermal conductivities of the polymer matrix and LC, respectively. The quantity γ is a dimensionless parameter which compares the Kapitza radius, r_k , to the droplet radius, r_d . The Kapitza radius is related to thermal interfacial resistance, and it can be considered as a quantity which indicates whether the interfaces play a significant role in the heat transport through the material composite. If $\gamma \ll 1$, the influence of the interfaces may be ignored, but if $\gamma > 1$ the contribution of the interfaces to the effective thermal conductivity becomes more important than that of the volume of the inclusions.

By knowing the thermal conductivities of the polymer matrix and LC as well as by experimentally finding κ_{PDLC} and ϕ_{LC} [Eq. (4)], one can calculate γ by rearranging Eq. (7), which is given by

the heat flow direction. For PDLC systems, two order parameters must be considered. Zumer and Doane [31] introduced the notion of droplet director \hat{n}_D . The order can be quantified for each droplet as the deviation of the molecule from this director. The droplet's order parameter, S_D , can be defined as

$$S_D = \left\langle \frac{1}{2} [3\{\hat{n}_D \cdot \hat{n}(\hat{r})\}^2 - 1] \right\rangle,$$

where $\hat{n}(\hat{r})$ denotes the local nematic director and $\langle \rangle$ is the averaging over the ensemble of molecules of the droplet.

Usually, in PDLCs zero field droplet directors are randomly distributed over all the sample. The effective thermal

conductivity will thus depend on these droplets' director distribution, and one may define as well a sample order parameter S_S :

$$S_S = \langle \frac{1}{2}[3(\hat{n}_D \cdot \hat{z})^2 - 1] \rangle = \langle \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \rangle,$$

where \hat{z} denotes the heat flow direction or the applied EF direction and θ the angle between the droplets' director and the \hat{z} axis, the average being done over all the droplets of the sample.

Finally, the effective thermal conductivity of the LC phase in response to the applied electric field may be expressed as

$$\kappa_{LC} = \kappa_{\perp} + \frac{1}{3}(1 + 2 S_S S_D)\Delta\kappa \quad (9)$$

with $\Delta\kappa = \kappa_{\parallel} - \kappa_{\perp}$ the thermal anisotropy of the liquid crystal, and κ_{\parallel} and κ_{\perp} the thermal conductivity along or perpendicular to the molecular axis. Interestingly, Eq. (9), which we obtained for the effective thermal conductivity of LC droplets, is similar to the equation for the average dielectric constant of LC droplets in PDLC [32,33].

The behavior of the thermal conductivity (Fig. 4) is intimately linked with the reorientation of molecules in LC droplets. The application of an electric field will facilitate the orientation of the droplet directors along this direction and thus will increase the order parameter S_S leading to a higher effective thermal conductivity as $\Delta\kappa$ is positive. For sufficiently high electric fields, all droplet directors align with the external field ($S_S = 1$) and the thermal conductivity reaches a maximum value.

For PS/5CB PDLC, nematic droplets possess the bipolar configuration; at a zero field the nematic is aligned tangentially at the droplet wall [Fig. 6(a)]. Upon application of the field, the nematic within the center of each droplet aligns quickly with the field. This process leads to a droplet, where the bulk of the nematic is aligned with the applied field, but near the wall of the droplets the nematic molecules are still aligned tangentially to the droplet surface [Fig. 6(b)]. This bipolar configuration corresponds to the calculated value of $S_D = 0.7$ for spherical droplets, which remains unchanged upon application of an electric field [32]. The orientation of the molecules along the surface of the droplets remains unchanged in the presence and in the absence of the electric field; this led us to consider that the thermal interfacial resistance is constant and independent of the electric field. For calculating γ , we have used thermal

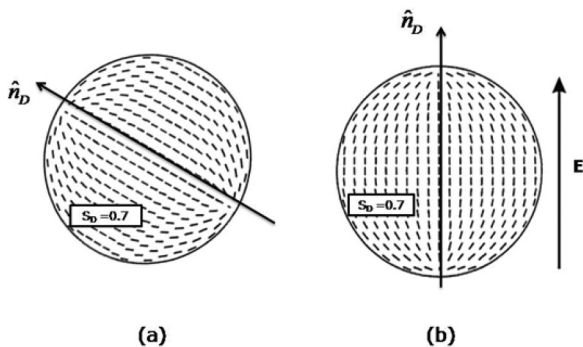


FIG. 6. Schematic of the bipolar droplet alignment in a nematic phase (a) at a zero field (droplet director can align in any direction) and (b) at a high field (director aligns parallel to the EF).

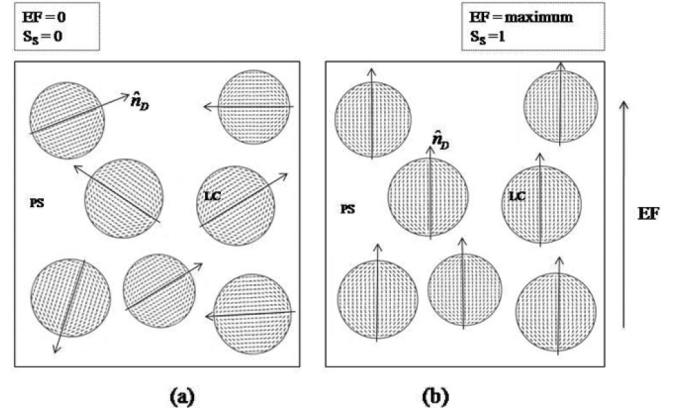


FIG. 7. Orientation of LC droplets inside a PS matrix. (a) Droplet directors are randomly oriented in the absence of an external EF; (b) droplet directors are aligned in the direction of an applied EF.

conductivities when the LC molecules aligned in the direction parallel to the EF, at which $\kappa_{PDLC} = \kappa_{PDLC\parallel}$ and $\kappa_{LC} = \kappa_{\perp} + \frac{1}{3}\Delta\kappa(1 + 2 S_D)$ with $S_D = 0.7$ (Fig. 7).

Table I contains the thermal conductivity values used for calculations and the results obtained for γ values. These values indicate that the apparent thermal resistances due to the Kapitza resistance are lower for both of the samples, but not negligible. Moreover it is less prominent in the 85% LC sample than the 73% LC sample. The latter could be due to the reduction in droplet size at low LC concentrations, which in principle increases the ratio, γ , for a same Kapitza radius. Interestingly, these values are comparable to the one found previously for PS/5CB composites [7].

B. PDLC under a frequency-varying electric field

Subsequently we have investigated the depolarization field effects in PDLC samples by varying the frequency of the applied EF, f_e , while fixing the amplitude at a minimum value in order to attain a maximum κ_{PDLC} at $f_e = 1$ kHz. Figures 8(a) and 8(b), respectively, show the thermal diffusivity and thermal conductivity of the PDLC sample with 85% LC as a function of f_e at constant EF of $0.127 \text{ V}/\mu\text{m}$ (determined from the EF-varying experiments). The experiments (as a function of f_e) were conducted successively at 18, 20, 22, and 30 Hz of laser modulation frequencies (f) and filtered the data by plotting ρC (Fig. 9) while taking the points lying within $\pm 0.65\%$ from the mean value.

Results on thermal diffusivity and conductivity as a function of f_e for PDLC with 73% LC are also displayed in Figs. 8(c) and 8(d), respectively. The results are obtained by taking the mean of three f_e scans, at the same $f = 18$ Hz. Here also the data were filtered by plotting ρC (Fig. 9) and taking the points

TABLE I. Parameters of PDLC samples.

LC vol. % (x)	$\kappa_{PDLC\parallel}$	$\kappa_{LC\parallel}$	ϕ_{LC}	γ	r_d (μm)
85%	0.179	0.24 ^a	0.78	0.03	0.5–2.5
73%	0.138	0.24 ^a	0.55	0.1	0.25–1

^aReference [27].

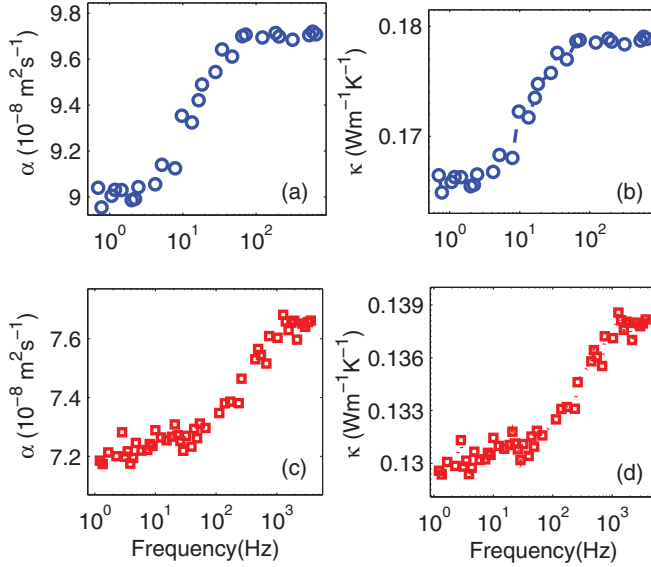


FIG. 8. (Color online) Experimentally observed thermal diffusivities (a and c) and conductivities (b and d) for PDLC 85% (a and b) and for PDLC 73% (c and d) as a function of f_e . Applied EF for PDLC 85% and for PDLC 73% were 0.127 and 0.18 V/ μm , respectively.

lying within $\pm 0.9\%$ (the filtering range was chosen in a way which gives enough data points) of the ρC mean value.

Plotted ρC data, for both PDLC samples, are unaffected by the frequency of applied EF as expected. These results clearly show the frequency dependence of the dynamic thermal properties of PDLC samples. At relatively high frequencies, depending on the LC concentration, the charge accumulation at the LC-polymer interfaces is interrupted, and the effects of the depolarization field vanish. This makes the molecules better aligned in the direction of the EF, and hence the heat transport also increases and reaches its maximum. On the other hand, the dominant depolarization field distorts the heat flow at low frequencies.

1. Effective thermal conductivity of LC droplets

Originally the change in thermal conductivity comes from the reorientation of the LC droplet directors in the direction

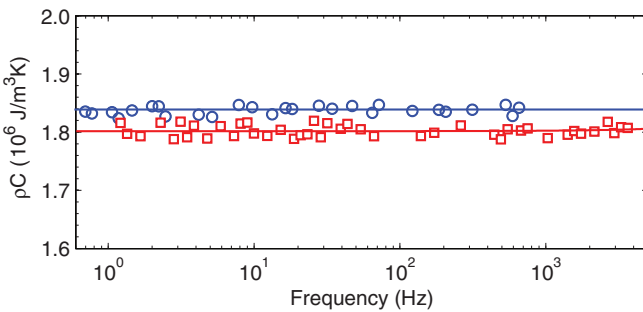


FIG. 9. (Color online) Volumetric heat capacity of PDLC samples with 85% LC (blue circles) and 73% LC (red squares) as a function of f_e . The solid lines represent the mean values of ρC for each sample.

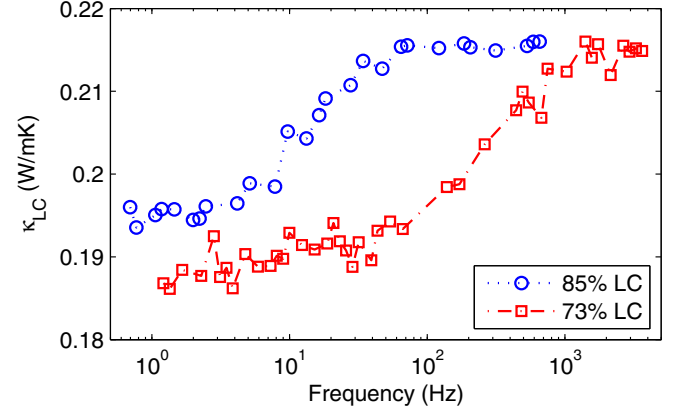


FIG. 10. (Color online) Average thermal conductivity of liquid crystal droplets as a function of f_e . Blue circles show the result for the 85% LC and red squares for the 73% LC sample.

of the heat flow, inside the polymer matrix. Therefore, using Eq. (7), one can estimate the mean thermal conductivity of LC droplets, given by

$$\kappa_{\text{LC}} = \frac{1}{\kappa_{\text{PDLC}}} \times \frac{\kappa_m [2\kappa_m(1-\phi) - \kappa_{\text{PDLC}}(2+\phi)]}{[(1+2\gamma) - \phi(1-\gamma)] - \kappa_m [1+2\gamma+2\phi(1-\gamma)]}. \quad (10)$$

Evolution of the mean thermal conductivity of LC droplets, κ_{LC} , for PDLC samples of 73% LC and 85% LC is shown in Fig. 10. Calculations are done using the values of γ and ϕ_{LC} in Table I.

2. Frequency-dependent thermal conductivity and MWS effect

The relation between droplet electric field, E_{drop} , and the sample order parameter, S_S , is given by [32]

$$S_S = \frac{1}{4} + \frac{3(e^2+1)}{16e^2} + \frac{3(3e^2+1)(e^2-1)}{32e^3} \ln \left| \frac{e+1}{e-1} \right| \quad (11)$$

with e being the reduced field parameter which can be expressed as $e = E_{\text{drop}}/E_0$. E_0 is the threshold EF (the field necessary to reorient LC molecules in the preferred direction), and its value depends on parameters such as the LC droplet's radius (r_d), shape, elastic free energy, surface anchoring and dielectric properties of the LC material, and polymer matrix. For nematic LC droplets, confined to a small spherical volume, the surface-to-volume ratio is relatively high. Thus, the droplet director configuration strongly depends on the interplay between bulk elastic forces and surface interactions. Considering constant and strong anchoring conditions, an approximated relation for E_0 is given by [17]

$$E_0 \approx \frac{1}{r_d} \sqrt{\frac{K}{\epsilon_0 \Delta \epsilon}}, \quad (12)$$

where ϵ_0 is the permittivity of free space (8.85×10^{-12} F/m), $\Delta \epsilon$ is the dielectric anisotropy, and K is the effective elastic constant of LC droplets.

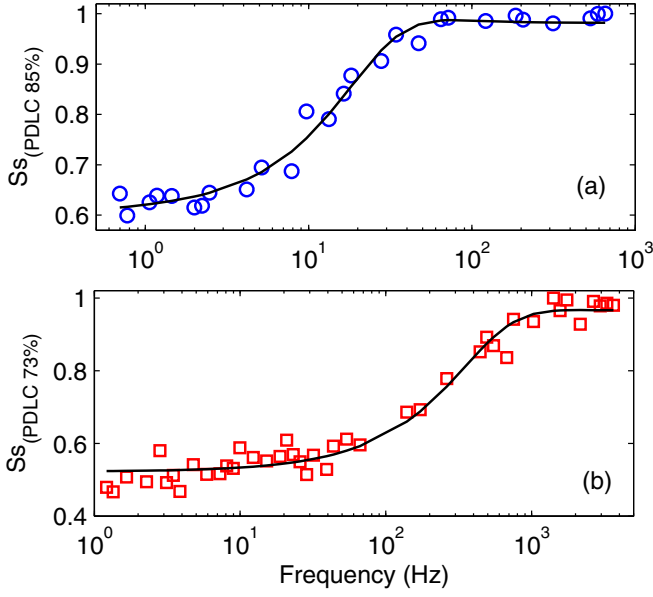


FIG. 11. (Color online) PDLC order parameter vs. f_e . (a) PDLC 85%; EF = 1.27×10^5 V/m; circles (blue) show the experimentally found S_S , and the solid line is the best fit. (b) PDLC 73%; EF = 1.8×10^5 V/m; squares (red) show the experimentally found S_S , and the solid line represents the best fit.

In order to establish the relation for the effective thermal conductivity variations of PDLCs as a function of frequency of the applied electric field, one can insert the equation for E_{drop} (f_e) [Eq. (1)] into the equation for the sample order parameter [S_S , Eq. (11)], and the resultant then put into the expression for LC droplet thermal conductivity [κ_{LC} , Eq. (9)] and finally to the expression for $\kappa_{\text{PDLC}}(f_e)$ [Eq. (7)], as shown by

$$E_{\text{drop}}(f_e) \xrightarrow{\text{Eq. (1)}} S_S \xrightarrow{\text{Eq. (11)}} \kappa_{\text{LC}} \xrightarrow{\text{Eq. (9)}} \kappa_{\text{PDLC}}(f_e).$$

The outcome of the above relation for $\kappa_{\text{PDLC}}(f_e)$ can be used to model the frequency-dependent effective thermal conductivity results of PDLC samples (Fig. 4) to find electrical LC parameters and polymer matrix as well as the threshold electric field E_0 .

Figure 11 shows the experimentally found order parameter, S_S (circles), along with the numerical fit (full line) for PDLC 85% LC and 73% LC samples as a function of frequency of the applied EF. The order parameter is calculated from the experimental thermal conductivity of PDLC, κ_{PDLC} , by rearranging Eq. (9) for S_S and using Eq. (10). During the fitting procedure, E_0 as well as the electrical conductivities of both the polymer matrix and LC are kept as free fitting parameters. Values of the materials' dielectric properties were taken from literatures. The results obtained from the fitting are shown in Table II.

TABLE II. Electrical parameters of PDLC samples from MWS fit.

x	σ_M (S/m)	σ_{LC} (S/m)	E_0 (V/m)	f_0 (Hz)	E_a (V/m)
85%	$(6.45 \pm 0.03) \times 10^{-9}$	$(1.217 \pm 0.005) \times 10^{-7}$	$(5.59 \pm 0.01) \times 10^4$	7.0 ± 0.9	1.27×10^5
73%	$(1.195 \pm 0.006) \times 10^{-7}$	$(1.203 \pm 0.006) \times 10^{-6}$	$(7.93 \pm 0.02) \times 10^4$	377 ± 12	1.80×10^5

TABLE III. Elastic constants for the PDLC samples.

x	$\Delta\epsilon$	r_d (μm)	E_0 (V/m)	$K \times 10^{-12}$ (N)
85%	10	0.5–2.5	$(5.59 \pm 0.01) \times 10^4$	0.07–1.7
73%	10	0.25–1	$(7.93 \pm 0.02) \times 10^4$	0.03–0.5

The threshold fields (E_0) or the threshold frequencies (f_0) found from the experiments show decreasing behavior with respect to the increase in LC concentration. This is expected, and it can be explained in relation to the increase in droplet size [see Eq. (12)] due to the increase in LC concentration. Knowing E_0 and the average droplet size, we can deduce the elastic constant, K , using Eq. (12). The range of values found for K , depending on their droplet radius, for both of the PDLC samples is shown in Table III. These values are lower than the reported values for bulk nematic 5CB (4.1×10^{-12}) [28], even though the K values are much closer to the bulk values for the biggest droplets. The electrical conductivity values for PS and LC found from the 85% LC experimental data are in good agreement with the values found in the literature (see Sec. III), while for the 73% LC sample, the results show relatively higher electrical conductivity values than reported. The differences in electrical conductivity values between the two samples can be mainly due to the change in LC solubility in PS, which can significantly affect the ionic concentration inside the material. For an increased ionic concentration in LCs, the conductive shielding also increases. This will reduce the effective EF acting on LC droplets. The variations in the elastic and electric parameters can also be due to a number of other factors that are not taken into account in our studies due to the complexity. Among these, anchoring forces and droplet shape anisotropy have a significant role in defining the threshold EF.

VI. CONCLUSION

The Maxwell-Wagner-Sillars polarization effects on thermal transport through PDLCs have been investigated with two samples (5CB/PS) containing 73% and 85% volume fractions of LCs in PS using an improved PTR technique. Experiments are done by (i) varying the amplitude of the electric field at fixed frequency as well as (ii) varying the frequency of the electric field at constant amplitude. The results on effective PDLC thermal conductivities versus amplitude of the applied EF are used to calculate γ , a parameter which describes the contribution of LC droplet volume in heat transport through it. The determined γ values show that the volume of the LC droplet is involved in the thermal transport.

Results on the thermal conductivity of PDLCs as a function of a frequency-dependent electric field (at constant amplitude) clearly show the thermal transport through PDLC materials is

affected by interfacial polarization field effects. The thermal conductivity data is used to plot PDLC order parameter, S_S . Existing theories are used to model the frequency-dependent PDLC order parameter and extracted the threshold electric field, E_0 , as well as the electrical conductivities of both the LC and polymer matrix. The results for the electrical conductivities from 85% LC sample are closer to the already reported values, while for the 73% LC sample they show an order of magnitude higher values. We concluded that the difference in values are mainly coming from the increase in ionic concentrations as well as due to the variations in anchoring forces and droplet shape. Recent work has investigated the

effect of anchoring forces on the electro-optical behavior of PDLC with bipolar and radial droplet configurations [34]. It shows that these configurations influence the MWS effect in PDLCs. In the future, we will focus on thermal properties of PDLCs with a radial droplet configuration.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Prof. A. Daoudi and Prof. F. Roussel for fruitful discussions. This work was financially supported by the M.E.S.R.

-
- [1] J. L. Ferguson, SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap. **16**, 68 (1985).
 [2] J. W. Doane, N. A. Vaz, B.-G. Wu, and S. Zumer, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 269 (1986).
 [3] F. Basile, F. Bloisi, L. Vicari, and F. Simoni, *Phys. Rev. E* **48**, 432 (1993).
 [4] Y.-H. Lin, H. Ren, and S.-T. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4083 (2004).
 [5] V. K. S. Hsiao and W.-T. Chang, *Appl. Phys. B* **100**, 539 (2010).
 [6] V. A. Loiko and A. V. Konkolovich, *J. Exp. Theor. Phys.* **103**, 935 (2006).
 [7] A. Hadj Sahraoui, S. Delenclos, S. Longuemart, and D. Dadarlat, *J. Appl. Phys.* **110**, 033510 (2011).
 [8] M. Kuriakose, M. Depriester, D. Dadarlat, and A. H. Sahraoui, *Meas. Sci. Technol.* **24**, 025603 (2013).
 [9] R. W. Sillars, *J. Inst. Elec. Eng.* **80**, 378 (1937).
 [10] K. W. Wagner, *Arch. Elektrotech.* **2**, 371 (1914).
 [11] R. M. Soliman, Ph.D. thesis, Universität Rostock, 2005.
 [12] M. Boussoualem, R. C. Y. King, J.-F. Brun, B. Duponchel, M. Ismaili, and F. Roussel, *J. Appl. Phys.* **108**, 113526 (2010).
 [13] J. Han, *J. Korean Phys. Soc.* **43**, 45 (2003).
 [14] M. Boussoualem, F. Roussel, and M. Ismaili, *Phys. Rev. E* **69**, 031702 (2004).
 [15] M. Boussoualem, M. Ismaili, J.-F. Lamonier, J.-M. Buisine, and F. Roussel, *Phys. Rev. E* **73**, 041702 (2006).
 [16] J. R. Kelly and D. L. Seekola *Proc. SPIE* **1257**, 17 (1990).
 [17] P. S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersion* (World Scientific, Singapore, 1995).
 [18] F. Roussel, J. Buisine, U. Maschke, X. Coqueret, and F. Benmouna, *Phys. Rev. E* **62**, 2310 (2000).
 [19] F. Benmouna, A. Daoudi, F. Roussel, J.-M. Buisine, X. Coqueret, and U. Maschke, *J. Polymer Sci. B* **37**, 1841 (1999).
 [20] G. W. Smith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Incorpor. Nonlin. Optics* **180**, 201 (1990).
 [21] G. Perrier and A. Bergeret, *J. Appl. Phys.* **77**, 2651 (1995).
 [22] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 78th ed. (CRC Press, Boca Raton, FL, 1997).
 [23] B. Gestblom and S. Wrobel, *Liq. Cryst.* **18**, 31 (1995).
 [24] V. Allouchery, Ph.D. thesis, Université du littoral côte d'Opale, Dunkerque, France, 2000.
 [25] T. Bouchaour, F. Benmouna, F. Roussel, J.-M. Buisine, X. Coqueret, M. Benmouna, and U. Maschke, *Polymer* **42**, 1663 (2001).
 [26] A. Boudenne and S. Khaldi, *J. Appl. Polym. Sci.* **89**, 481 (2003).
 [27] M. Marinelli, F. Mercuri, U. Zammit, and F. Scudieri, *Phys. Rev. E* **58**, 5860 (1998).
 [28] J. W. Doane, A. Golemme, J. L. West, J. B. W., Jr., and B. G. Wu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Incorpor. Nonlin. Optics* **165**, 511 (1988).
 [29] M. Kuriakose, Ph.D. thesis, Université du Littoral Côte d'Opale, 2013.
 [30] C.-W. Nan, R. Birringer, D. R. Clarke, and H. Gleiter, *J. Appl. Phys.* **81**, 6692 (1997).
 [31] S. Zumer and J. W. Doane, *Phys. Rev. A* **34**, 3373 (1986).
 [32] J. R. Kelly and P. Palffy-muhoray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Tech. A* **243**, 11 (1994).
 [33] F. Simoni, in *Nonlinear Optical Properties of Liquid Crystals and Polymer Dispersed Liquid Crystals*, edited by H. L. Ong, Series in Liquid Crystals, Vol. 2 (World Scientific, Singapore, 1997), Chap. 5, pp. 176–216.
 [34] M. Boussoualem, M. Ismaili, and F. Roussel, *Soft Matter* **10**, 367 (2014).

5.4 Photothermoelectric effect as a means for thermal characterization of nanocomposites based on intrinsically conducting polymers and carbon nanotubes, *Journal of Applied Physics* 113, 044502 (2013)

Photothermoelectric effect as a means for thermal characterization of nanocomposites based on intrinsically conducting polymers and carbon nanotubes

Maju Kuriakose,^{1,2} Michael Depriester,^{1,2} Roch Chan Yu King,³ Frédéric Roussel,^{1,4} and Abdelhak Hadj Sahraoui^{1,2}

¹Univ Lille Nord de France, 59044 Lille, France

²ULCO, UDSMM (EAC CNRS 4476), MREI-1, 59140 Dunkerque, France

³University of Science and Arts of Oklahoma, Chickasha, Oklahoma 73018, USA

⁴Univ. Lille 1, UDSMM (EAC CNRS 4476), UFR de Physique P5, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

(Received 31 October 2012; accepted 26 December 2012; published online 22 January 2013)

Recent advances in nanostructured materials have spurred the development of improved thermoelectric (TE) devices. Performances of these systems are strongly linked to their thermal conductivities. Accurate measurement techniques of thermal parameters are therefore required to assess the efficiency of new thermoelectric materials. In this work, thermal parameters (thermal diffusivity, thermal conductivity, and thermal effusivity) of nanostructured thermoelectric composites based on oxidised or unoxidised carbon nanotubes at 6.6 wt. % mixed with doped nanofibrous polyaniline have been measured with a novel photothermal method called photothermoelectricity. The thermal parameters are obtained from analyses of the phase and amplitude of the thermoelectric signal generated by the sample when it is periodically heated by a laser beam. Figure of merits are calculated from these results which indicate that the best nanocomposite exhibits almost four order of magnitude improvement compared with that of the pure doped matrix at room temperature. © 2013 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4788674>]

I. INTRODUCTION

Thermoelectric (TE) generators are solid-state materials that allow direct generation of electricity when a temperature gradient is created within the materials.¹ Renewed interests in thermoelectrics started when theoretical predictions suggested that thermoelectric efficiency could be strongly improved with nanostructural engineering.^{2–5} Engineering such nanostructures can be achieved in two different ways, i.e., either through the development of superlattices⁶ or nanocomposites.⁷ For example, improved values of TE-figure of merit (ZT) have been recently recorded with the use of superlattice structures and, to the best of our knowledge, the highest value ($ZT = 2.4$, at room temperature) is obtained with newly designed TE devices based on $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$.⁸ However, fabrication processes of these low dimensional semi-conducting-based materials by atomic layer deposition are expensive and slow.⁹

In contrast, the integration of nanocomposites containing intrinsically conducting polymers into TE devices have generated much interests in recent years, as they are light and generally require relatively simple manufacturing processes. The use of these novel nanocomposites should lead to the reduction of the thermal conductivity via an increase in the number of contact interfaces and scattering defects^{10–12} while keeping a good power factor ($S^2\kappa_e$).^{10,13} Therefore, investigations of the thermal properties of TE generators that integrate nanostructured organic composite materials are warranted and essential in order to understand the improved transport properties.

In this work, we report on the thermal studies and thermoelectric characterisation of polyaniline (PANI)/carbon

nanotube (CNT) nanohybrids prepared previously from a novel approach of CNT-templated polymerization process. The carbon nanotubes used are either oxidized or unoxidized, single- or multiple-walled, and the as-prepared hybrids exhibit cable-like morphology with the CNT as cores wrapped by nanofibrous PANI.¹⁴ In addition, we present herein a new photothermal technique (PT) to measure the thermal conductivity of TE materials in harmonic regime. This technique is based on the photothermoelectric effect (PTE). Access to the thermal parameters is feasible through analyses of the phase or amplitude of the thermoelectric signal generated by the sample when it is periodically heated by a laser beam. Results obtained from PTE measurements are then compared with those retrieved from conventional photothermal radiometry (PTR).¹⁵

In the past, transient thermoelectric effect (TTE) has been reported for the study of thermal diffusion of photoinduced carriers.¹⁶ Some authors have also suggested to use the thermoelectric response of a sample in time domain to determine the thermal diffusivity and the thermal conductivity.^{17,18}

The first section of this report presents the theoretical model developed to determine the thermal conductivity from the photothermoelectric effect in a modulated regime. The second part describes the experimental setup and sample processing. The Sec. IV deals with the results ended by a discussion.

II. THEORETICAL APPROACH

The voltage difference (ΔV) between two points of a thermoelectric material of thickness L_1 , when the temperature fluctuations are weak, is described by the following relation:

$$\Delta V = S \int_{L_1}^{z=0} \left(\frac{dT}{dz} \right) dz, \quad (1)$$

where S is the Seebeck coefficient (considered as constant for small temperature fluctuations), z is the depth; $T_{z=0}$ and $T_{z=L}$ are the temperature at $z=0$ and at the depth $z=L_1$, respectively. Figure 1 depicts the investigated configuration.

When an optically opaque sample of thickness L_1 deposited on a semi-infinite substrate is excited by a modulated laser beam, the expression of the temperature related to the depth z is given by the formula¹⁹

$$T(z,f) = \frac{F_0(1+R_1)}{4k_1\sigma_1} \left[\frac{1+\gamma_{12}\exp(-2\sigma_1(L_1-z))}{1-R_1\gamma_{12}\exp(-2\sigma_1L_1)} \right] \exp(-\sigma_1z) \quad (2)$$

with F_0 , the incident light power density, k_1 is the sample thermal conductivity, and σ_1 is the complex thermal wave number given by

$$\sigma_1 = (1+i)/\mu_1. \quad (3)$$

with μ_1 , the thermal diffusion length defined by

$$\mu_1 = \sqrt{\frac{\alpha_1}{\pi f}}. \quad (4)$$

Here, f is the modulation frequency and α_1 is the sample thermal diffusivity. The thermal wave reflection coefficient γ_{12} is given by

$$\gamma_{12} = \frac{b_{12}-1}{b_{12}+1}, \quad (5)$$

and $b_{12} = e_1/e_2$ with e_1 and e_2 are the thermal effusivities of the sample and the substrate, respectively. R_1 depends on the convection coefficient h_1 at the air-sample interface as follows:

$$R_1 = \frac{k_1\sigma_1 - h_1}{k_1\sigma_1 + h_1} \quad (6)$$

It should be pointed out that h_1 cannot be neglected when the sample is thicker and/or exhibits a low thermal

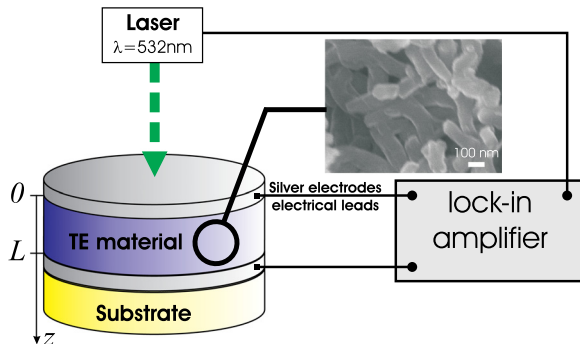


FIG. 1. Schematic configuration of the PTE setup; the SEM picture shows the morphology of the TE nanohybrid material.

diffusivity. In that case, frequency scans at very low modulation frequencies are required. Combination of Eqs. (2) and (1) and after some rearrangement, the voltage difference is expressed as

$$\Delta V = \frac{SF_0(1+R_1)}{4k_1\sigma_1} \times \left[\frac{1+\gamma_{12}\exp(-2\sigma_1L_1) - (1+\gamma_{12})\exp(-\sigma_1L_1)}{1-R_1\gamma_{12}\exp(-2\sigma_1L_1)} \right] \quad (7)$$

This signal is normalized by the signal obtained with air as the backing. When the substrate is replaced by air, $\gamma_{12} = \gamma_{10}$, the voltage difference becomes

$$\Delta V_0 = \frac{SF_0(1+R_1)}{4k_1\sigma_1} \times \left[\frac{1+\gamma_{10}\exp(-2\sigma_1L_1) - (1+\gamma_{10})\exp(-\sigma_1L_1)}{1-R_1\gamma_{10}\exp(-2\sigma_1L_1)} \right] \quad (8)$$

The normalized signal V_n is given by

$$V_n = \Delta V / \Delta V_0 \quad (9)$$

If we consider (i) $\gamma_{10} \approx 1$ and (ii) that the thermal transport by conduction largely outweighs the thermal transport by convection, then the real part of $k_1\sigma_1 \gg h_1$ (i.e., $R_1 \approx 1$), and the normalized signal becomes

$$V_n = 1 + \frac{(1-\gamma_{12})\exp(-\sigma_1L_1)}{1-\gamma_{12}\exp(-2\sigma_1L_1)}. \quad (10)$$

Analysis of this last expression shows that the normalized phase decreases with frequency and vanishes a first time for a value $L_1/\mu_1 = \pi$. Thus, the thermal diffusivity of the sample α_1 can be extracted from

$$\alpha_1 = \frac{L_1^2 f_0}{\pi}, \quad (11)$$

where f_0 is the zero crossing frequency. Knowing α_1 , the thermal effusivity can be obtained after some rearrangements of Eq. (10)

$$\gamma_{12} = \frac{(V_n - 1) + \exp(-\sigma_1L_1)}{(V_n - 1)\exp(-2\sigma_1L_1) - \exp(-\sigma_1L_1)}. \quad (12)$$

Once γ_{12} is known, the effusivity e_1 can be obtained from the following expression:

$$e_1 = e_2 \frac{1+\gamma_{12}}{1-\gamma_{12}}. \quad (13)$$

Thus, each thermal parameter can be either determined by a direct least square fitting of Eq. (10) to experimental data or extracted analytically from successive use of Eqs. (11)–(13).

III. EXPERIMENT

The TE samples are pressed pellets (diameter: 13 mm) of methanesulfonic acid ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) doped nanofibrous PANI used as sheath to wrap CNT core yielding nanostructured composite materials (Fig. 1). The CNT mass fraction

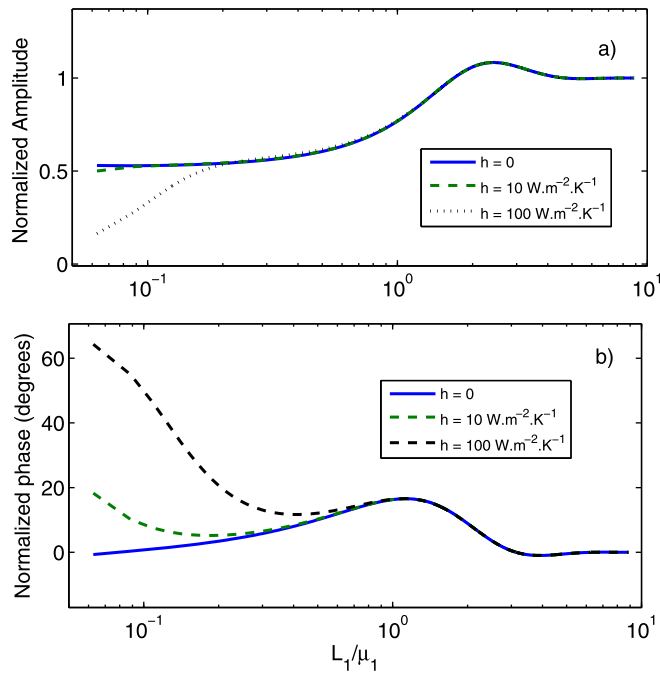


FIG. 2. Evolution of the simulated normalized (a) amplitude and (b) phase as a function of the reduced thermal parameter L_1/μ_1 for $\gamma_{12} = -0.2$ and various h_1 values.

is ≈ 6.6 wt. %. Four composites are investigated: PANI- $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ /unoxidized single-walled carbon nanotubes (PANI/unoxSWNTs), PANI- $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ /unoxidized multi-walled carbon nanotubes (PANI/unoxMWNTs), PANI- $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ /oxidized SWNT (PANI/oxSWNT) and PANI- $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ /oxidized MWNT (PANI/oxMWNT). Details of pellets processing were described elsewhere.¹⁴ Each surface of the pellets were covered with a sputtered silver electrode on which electrical leads were silver pasted and plugged into an EG&G 7260 lock-in amplifier (Fig. 1). An internally modulated laser (Ventus VIS 532 nm, Laser Quantum) is employed to irradiate the pellet in order to induce a modulated heat wave across the thermoelectric nanomaterial. Experimental data retrieved from the lock-in amplifier are analyzed and compared with results obtained from a classical photothermal radiometry setup.²⁰

IV. RESULTS

A. Simulation results

Due to the low thermal conductivity of polymers, photothermal measurements must be carried out at low frequencies, meaning that convection effects can not be neglected. In order to take into account this phenomenon, the influence

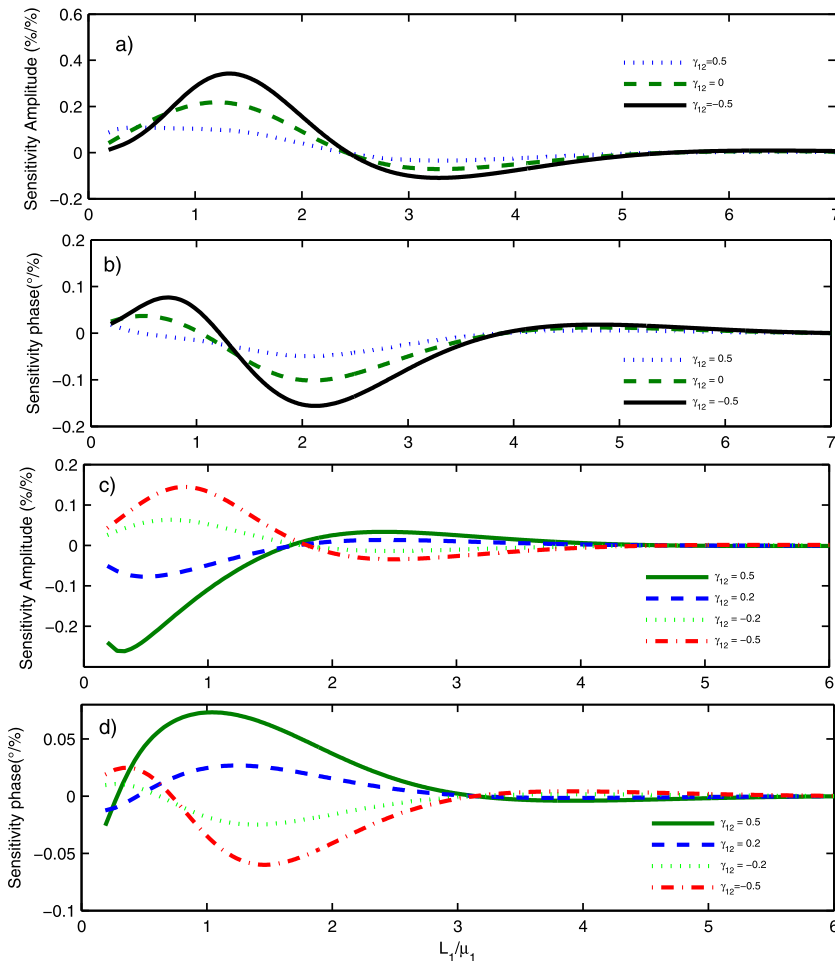


FIG. 3. Evolution of the thermal diffusivity sensitivity [(a) amplitude and (b) phase] as a function of the reduced parameter L_1/μ_1 for different values of γ_{12} . Evolution of the thermal effusivity sensitivity [(c) amplitude and (d) phase] versus L_1/μ_1 for various values of γ_{12} .

of the convection effect on the PTE signal was first investigated numerically. Figure 2 shows the evolution of the normalized phase as a function of the reduced parameter L_1/μ_1 , where μ_1 is the thermal diffusion length. h_1 was set at 0, 10, and $100 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ while γ_{12} is fixed at -0.2 . It can be seen that above $L_1/\mu_1 = 1$, convection has no effect on the normalized phase, thus the PTE normalized signal can be determined from Eq. (10). For $L_1/\mu_1 < 1$, convection cannot be neglected and the Eq. (9) must be used. It is interesting to note that the normalized phase damps and vanishes for $L_1/\mu_1 = \pi$ as previously reported for photopyroelectric techniques.²¹ This means that for $L_1/\mu_1 = \pi$, the thermal diffusivity α_1 can be calculated from Eq. (11). Knowing α_1 , the thermal effusivity e_1 can be extracted from Eq. (12).

Figures 3(a) and 3(b) show the evolution of the thermal diffusivity sensitivity to L_1/μ_1 for various values of γ_{12} . The thermal diffusivity sensitivity increases when γ_{12} decreases, indicating that a substrate with a high effusivity should be used for the determination of the thermal diffusivity. The best frequency range found for the determination of the thermal effusivity is $0.5 \leq L_1/\mu_1 \leq 2$ (Figs. 3(c) and 3(d)). However, in order to avoid convection during experiments, the frequency scan will be restricted to L_1/μ_1 higher than 1, limiting the available frequency range to $1 \leq L_1/\mu_1 \leq 2$. As expected, sensitivity on thermal effusivity increases when the thermal effusivity contrast increases (γ_{12} far from 0).

B. Experimental results and discussion

Experiments have been carried out using the setup described in Fig. 1. Amplitude and phase retrieved from the raw data of a photothermoelectric (PTE) signal for a $348.5 \mu\text{m}$ thick doped PANI/unoxidized SWNT are presented in Fig. 4(a) using either air or glycerol as substrates. Even though the measured voltage of the signal amplitude is weak ($\leq 10 \mu\text{V}$), it can still be exploited to afford a satisfactory signal to noise ratio. Amplitude ratios and phase differences are calculated providing those of the corresponding PTE signal (Fig. 4(b)). Then, these parameters are fitted into Eq. (9) and considering $h_1 = 0$; the thermal diffusivity of $\alpha_1 = (4.68 \pm 0.04) \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and a thermal effusivity of $e_1 = (1212 \pm 25) \text{ W s}^{1/2} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ are obtained. And, using the relationship $k_1 = e_1 \sqrt{\alpha_1}$, a thermal conductivity value of $k_1 = (0.83 \pm 0.02) \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ is calculated. Based on the value of the thermal diffusivity calculated from Eq. (11), the evolution of the thermal effusivity versus frequency has been calculated from Eq. (12). A zero crossing frequency $f_0 = 11.5 \text{ Hz}$ leads to a thermal diffusivity value of $(4.45 \pm 0.10) \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, a thermal effusivity value of $(1212 \pm 37) \text{ W s}^{1/2} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ and a thermal conductivity value of $(0.81 \pm 0.04) \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

In order to validate these results, a classical PTR experiment¹⁵ has also been carried out. The results obtained from both techniques are summarized in Table I.

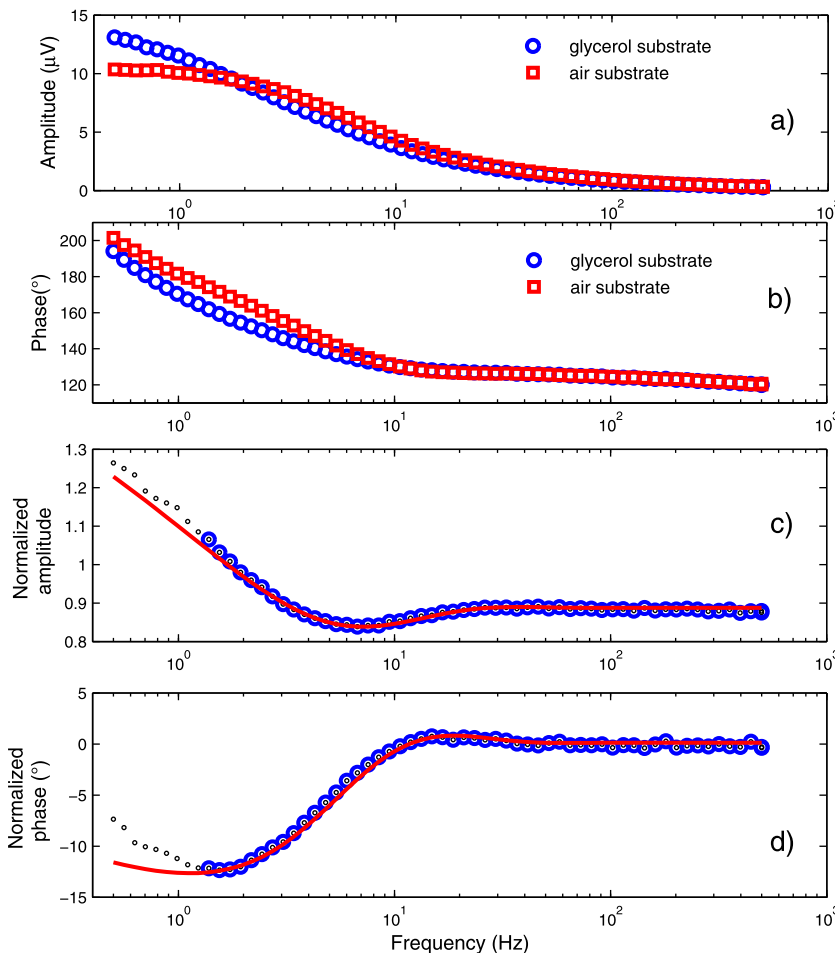


FIG. 4. Experimental amplitudes (a) and phases (b) measured for a doped PANI/oxidized SWNT composite ($348.5 \mu\text{m}$ thickness) with air or glycerol as substrate. Normalized amplitude (c) and phase (d) of the PTE signal with glycerol as substrate.

TABLE I. Thermal parameters retrieved from PTE and PTR techniques for a PANI/oxidized SWNT composite; α : thermal diffusivity; e : thermal effusivity, and k : thermal conductivity.

Parameter	PTE (fit)	PTE (analytic)	PTR (fit)
α ($\times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	4.68 ± 0.04	4.45 ± 0.10	4.42 ± 0.14
e ($\text{W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$)	1212 ± 25	1212 ± 37	1256 ± 80
k ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	0.83 ± 0.02	0.81 ± 0.04	0.83 ± 0.07

To ensure the reliability of the data the procedure has been duplicated for each sample. The results on thermal diffusivities, effusivities, and conductivities are presented in Figure 5. From which it can be seen that SWNT based composites exhibit higher thermal diffusivities and thermal conductivities than their MWNT counterparts. Of interest to point out is thermal effusivities which stay roughly constant, regardless of the nature of the sample, indicating that the thermal conductivity behavior is mainly dominated by the thermal diffusivity. This behavior can be explained by the higher thermal conductivity of individual SWNTs in comparison with individual MWNTs. Although it is acknowledged that SWNTs present a higher interfacial thermal resistance than the MWNTs,²² this property, however, is not sufficient to mitigate the effects of thermal conductivity differences between the afore mentioned tubes. Thermal conductivities of oxidized nanotubes based composites are lower than thermal conductivities of unoxidized carbon nanotube composites. This behavior can be explained by the oxidation process of CNT which induces defects on the nanotubes. These defects scatter the phonons, and, thus, lower the thermal conductivity. A similar behavior has been suggested for the lowering of the electrical conductivity in the case of oxidized CNT due to induced carrier scattering centers.

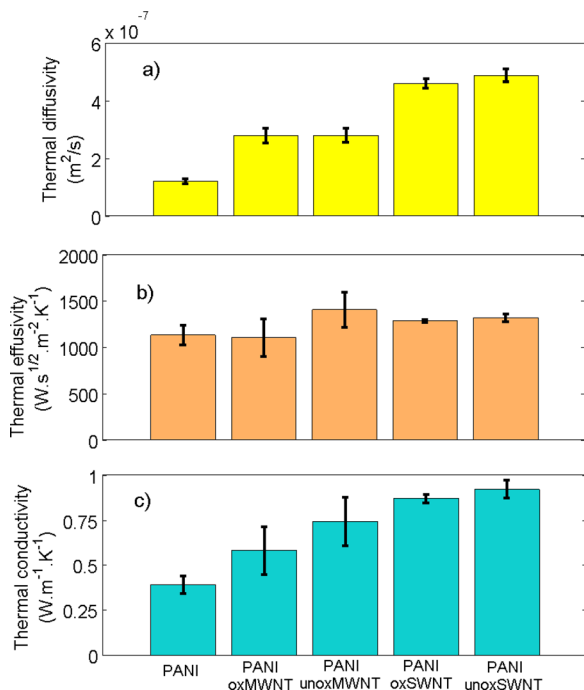


FIG. 5. Experimental thermal diffusivities (a), thermal effusivities (b), and thermal conductivities (c) for PANI and PANI/CNT nanocomposites.

TABLE II. Seebeck coefficient and electrical conductivity¹⁴ and thermal conductivity data retrieved from the PTE technique.

	S ($\mu\text{V}/\text{K}$)	κ_e (S/m)	k ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
PANI	5.8	0.82	0.39
PANI/oxMWNT	13.5	14	0.58
PANI/unoxMWNT	10.6	70.1	0.74
PANI/oxSWNT	12	132.23	0.87
PANI/unoxSWNT	33	530.98	0.92

From the reported Seebeck coefficient and electrical conductivity values,¹⁴ gathered in Table II and the thermal conductivities measured in this study, the ZT has been calculated. That is the use of the formula $ZT = \frac{S^2 \kappa_e}{k}$ provided interesting results at ambient temperature (300 K) which are displayed in Figure 6(a). It is observed that ZT is considerably enhanced with the incorporation of carbon nanotubes into the composite even with a small fraction of CNT (6.6 wt. %). Overall, nanocomposites containing unoxidized and single-walled CNTs exhibit better thermophysical properties than their oxidized or multiple-walled counterparts. Clearly, a careful choice of CNT and their blending with traditional intrinsically conducting polymers has led to an enhancement of the hybrid Seebeck coefficient and electrical conductivity without increasing significantly their thermal conductivity due to interfacial thermal resistances between the nanotubes and the polymeric matrix. This improvement is accompanied by a near four orders of magnitude increase in ZT value in the unoxidized, single-walled hybrid sample. However, its ZT value of $2 \cdot 10^{-4}$ remains low and is far from reaching the recommended 2 – 3 ZT range required for a technological breakthrough. Nevertheless, the present work has its advantages in that the preparation of samples and

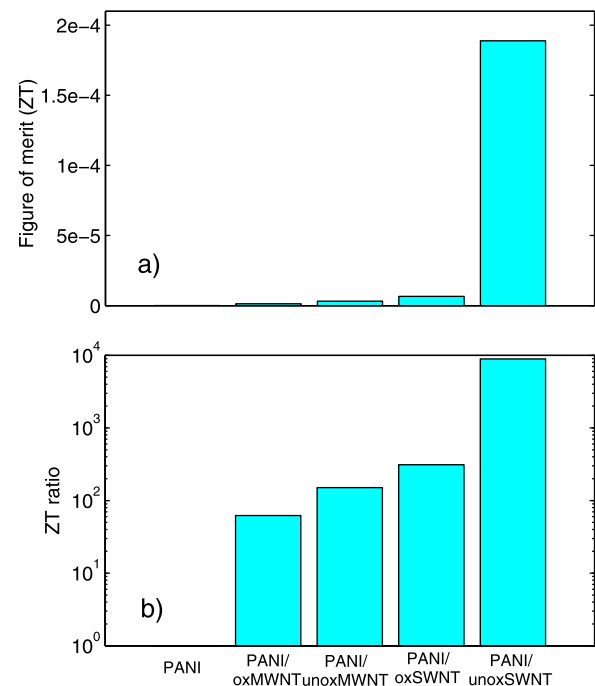


FIG. 6. (a) ZT of PANI and PANI/CNT composites at $T = 300 \text{ K}$. (b) Ratio between the ZT value of a given PANI/CNT nano hybrid and that of PANI.

their processing are inexpensive and straight forward and there is room for improvement in hybrid physical characteristics by a judicious choice/amount of each constituent of the hybrid and synthetic procedures.

C. Conclusion

In summary, we have reported a new photothermal experiment for the determination of TE properties based on PhotoThermoElectric (PTE) effect. It is demonstrated that parameters such as thermal diffusivity, effusivity, and conductivity of a nanostructured thermoelectric material can be determined analytically and numerically. The main advantage of this approach permits the assessment of the thermal properties of a TE material without the need of an external sensor. The formalism of the PTE signal is developed and a procedure for extracting thermal parameters is also proposed. Thus, the thermal parameters retrieved from the PTE signal by a fitting procedure are compared with those obtained from the conventional PhotoThermalRadiometry experiment. A good agreement was found between the two sets of experiments demonstrating the relevance and the usefulness of the developed methodology. In addition, an analytical procedure is also reported to determine the thermal parameters. It is found that the values obtained for the thermal conductivity from the analytical procedure is similar to the results obtained from the fitting procedure with an agreement better than 97%. Therefore, the proposed methodology provides an accurate and simple way to determine the thermal conductivity of TE materials without any intermediate media which makes this technique full of prospects. Various doped PANI/ (oxidized or unoxidized, single or multiple-walled) CNT composites were investigated. Thermal parameters were measured. Knowing the Seebeck coefficient and electrical conductivity values, ZT values have been calculated. Among the investigated samples, PANI/unoxidized SWNT nanocomposite exhibits the most promising TE characteristics. This result can be explained by (i) the electrical conductivity improvement provided by the high SWNT electrical conductivity and (ii) the weak thermal conductivity increase resulting from interfacial thermal resistances between nanotubes and PANI. The CNT oxidization process creates defects on the nanotubes leading to a decrease of the thermal conductivity. In the future, our investigations will focus on the dependency of the TE efficiency on CNT amount or kind of nanostructures incorporated in the macromolecular matrix. The PTE method could also find potential applications for

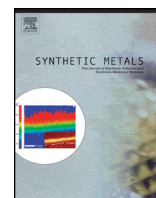
the thermal characterization of liquids where the TE material would be used as photothermal sensor.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by the M.E.S.R. and by the “Fond Européen de Développement Economique Régional”. The authors thank Benoit Escorne for his technical help during setup implementation. SEM experiments were performed at the Centre Commun de Microscopie de Lille.

- ¹Waste Heat Recovery: Technology and Opportunities in U.S. Industry, Report of US department of Energy, (2008).
- ²G. J. Snyder and E. S. Toberer, *Nature mater.* **7**, 105 (2008).
- ³W. Liu, X. Yan, G. Chen, and Z. Ren, *Nano Energy* **1**, 42–56 (2012).
- ⁴G. Chen, T. Zeng, T. Borca-Tasciuc, and D. Song, *Mater. Sci. Eng. A* **292**, 155–161 (2000).
- ⁵D. Li, S. T. Huxtable, A. R. Abramson, and A. Majumdar, *J. Heat Transfer* **108**, 127 (2005).
- ⁶R. Y. Wang, J. P. Feser, J.-S. Lee, D. V. Talapin, R. Segalman, and A. Majumdar, *Nano Lett.* **8**, 2283–2288 (2008).
- ⁷M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, F. Ren, J. P. Fleurial, and P. Gogna, in *Materials Research Society Fall Meeting*, Boston, Massachusetts, Pasadena, CA, Jet Propulsion Laboratory, National Aeronautics and Space Administration, 2005.
- ⁸R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O’Quinn, *Nature* **413**, 597 (2001).
- ⁹A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, and G. Chen, *Energy Environ. Sci.* **2**, 466–479 (2009).
- ¹⁰M. Zebarjadi, K. Esfarjani, A. Shakouri, J.-H. Bahk, Z. Bian, G. Zeng, J. Bowers, H. Lu, J. Zide, and A. Gossard, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 202105 (2009).
- ¹¹E. S. Toberer, A. Zevalkink, and G. J. Snyder, *J. Mater. Chem.* **21**, 15843–15852 (2011).
- ¹²J.-C. Zheng, *Front. Phys. China* **3**, 269–279 (2008).
- ¹³A. Balandin and K. L. Wang, *J. Appl. Phys.* **84**, 6149 (1998).
- ¹⁴R. Chan Yu King, F. Roussel, J.-F. Brun, and C. Gors, *Synth. Met.* **162**, 1348–1356 (2012).
- ¹⁵M. Depriester, P. Hus, S. Delenclos, and A. Hadj Sahrroui, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 074902 (2005).
- ¹⁶V. A. Kulbachinskii, Z. M. Dashevskii, M. Inoue, M. Sasaki, H. Negishi, W. X. Gao, P. Lostak, J. Horac, and A. de Visser, *Phys. Rev. B* **52**, 10915 (1995).
- ¹⁷A. F. Carballo-Sanchez, Yu. G. Gurevich, G. N. Logvinov, Y. V. Drogobitski, and O. Yu. Titov, *Phys. Solid State* **58**, 544 (1999).
- ¹⁸Yu. G. Gurevich, G. Gonzales de la Cruz, G. N. Logvinov, and M. N. Kasyanchuk, *J. Thermoelectr.* **2**, 45 (1997).
- ¹⁹A. Mandelis, *Diffusion-Wave Fields, Mathematical Methods and Green Functions* (Springer Verlag, New York, 2001).
- ²⁰K. Hornea, H. Bana, A. Mandelis, and A. Matvienko, *Mater. Sci. Eng. B* **177**, 164–167 (2012).
- ²¹A. Hadj Sahrroui, S. Longuemart, D. Dadarlat, S. Delenclos, C. Kolinsky, and J. M. Buisine, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 2766 (2002).
- ²²C.-W. Nan, G. Liu, Y. Lin, and M. Li, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3549 (2004).

5.5 Electrical and thermal transport properties of polyaniline/silver composites and their use as thermoelectric materials, Synthetic Metals 199 (2015) 196-204



Electrical and thermal transport properties of polyaniline/silver composites and their use as thermoelectric materials



Frederick Roussel^{a,b,*}, Roch Chen Yu King^c, Maju Kuriakose^{a,d}, Mickael Depriester^{a,d}, Abdelhak Hadj-Sahraoui^{a,d}, Carole Gors^{a,b}, Ahmed Addad^{b,e}, Jean-Francois Brun^{f,g}

^a University of Lille, 1- Science and Technologies, UFR de Physique, P5, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

^b ComUE – Lille Nord de France, 59658 Villeneuve d'Ascq, France

^c University of Science and Arts of Oklahoma, Chickasha, OK 73018, USA

^d ULCO, UDSMM, MREID, 59140 Dunkerque, France

^e University of Lille, 1-Sciences & Technologies, UMET, CNRS UMR 8207, C6, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

^f CNRS UP3079CEHMTI, 45071 Orléans, France

^g UFR Collegium Sciences et Techniques, Université d'Orléans, 45067 Orléans, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 July 2014

Received in revised form 23 October 2014

Accepted 14 November 2014

Available online 1 December 2014

Keywords:

Functional composites

Electrical properties

Thermal properties

Thermoelectric properties

ABSTRACT

Electrical, thermal and thermoelectric properties of chemically synthesized polyanilines (PANI)/metallic silver composites are reported and discussed in regard to their morphological features as determined by SEM. The metal-intrinsic conducting polymer power factor (PF) and figure of merit (ZT) are deduced from measurements of the electrical conductivity (σ), Seebeck coefficient (S), thermal diffusivity (α), thermal effusivity (e) and thermal conductivity (κ). It is shown that the PANI/Ag thermoelectric (TE) characteristics are much more improved as compared to those of pure PANI. In addition, the results reveal that the metal/PANI properties are inherently dependent on the volume concentration of silver and morphology of the composites. It is observed that electrical percolation takes place for samples having 16 vol% Ag content without any significant thermal percolation. The composite with 26 vol% Ag loading exhibits the best thermoelectric performance ($PF \approx 3 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$; $ZT \approx 0.5 \cdot 10^{-3}$). The overall enhanced TE performance of the PANI/Ag composites is attributed to an improved electrical conductivity with a concomitant limitation in the rise of thermal transport via scattering.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Research aimed at harnessing waste heat derived, e.g., from industrial or commercial activities and its cost-effective conversion into electricity remains challenging despite steady progress made in the past decades. It is well known that the recovery of waste heat and its conversion to electrical power can be achieved through the establishment of an effective temperature gradient across thermoelectric (TE) materials [1,2]. While TE-based on inorganic-semiconducting materials are among the most efficient today, they could, however, be scarce, costly, tedious in their fabrication and/or toxic. For these reasons, intrinsically conducting polymers (ICPs) as TE materials are currently intensively investigated. These polymers, such as polyanilines, polypyrroles,

polythiophenes or their derivatives, possess relatively low thermal conductivity and good electrical conductivity. Moreover, they are easy to prepare, air stable, light weight and much less costly in their production [3]. In addition, recent progress made in the past decade showed that nano-objects may be used to enhance TE characteristics by improving the density of states of electrons (or holes) near the band edge of a semiconductor which in turn enhances Seebeck constants for a given carrier concentration [4]. These findings, coupled with recent methods of syntheses of nanomaterials, have led to a flurry of research on TE properties that make use of nanohybrids composed of inorganics and organic conducting polymers [5,6]. Therefore, investigations of TE generators based on nanostructured organic composite materials are warranted and essential in order to understand the improved transport properties. Other relatively new TE composites make use of the good electrical conductivity of carbon nanotubes (CNTs) and the low thermal conductivity of ICPs. This strategy may introduce junctions, between the two different types of components, which could lead to phonon scattering and hopping of charge carriers [7].

* Corresponding author at: University of Lille, 1-Sciences and Technologies, UFR de Physique, Bat P5, 59655 Villeneuve d'Ascq, France. Tel.: +33 320436837.
E-mail address: Frederick.Roussel@univ-lille1.fr (F. Roussel).

While most research in this area make use of composites comprising variable amounts of CNT embedded into a fixed amount of PANI used as matrix, we have recently shown that the nature of CNTs (i.e., single- vs. multiple walled, oxidized vs. unoxidized CNTs) strongly influences the TE characteristics of CNT/PANI nanohybrids [8].

Herein, we report on the electrical, thermal and TE properties of composites based on metallic silver and PANI. The choice of these two components is guided by the excellent bulk electrical conductivity of metallic silver and the relatively poor thermal conductivity of PANI. Their potential synergistic effect in enhancing TE characteristics, to our knowledge, has not been investigated. While methods for the in-situ deposition of noble metals (Ag, Pt and Au) onto nanofibers of polypyrroles are known which are, for example, synthesized with pre-fabricated V_2O_5 sol-gel nanofibers as the oxidizing agent and seeds for fiber growth [9,10], chemical methods on the direct deposition of Ag solid onto polyanilines with Ag^+ ion as the oxidizing agent was lacking for some time. Only until recently that such methods have been described in the literature [11–17]. In this work, we have slightly modified published synthetic procedures such that the reactions are conducted essentially under stirred conditions or sonication in an effort to maximize the product yields and incorporate a volume fraction of metallic silver (ranging from ca. 2% to 34%) into the composites. The morphology of the products is investigated by optical and SE microscopy and their spectral features are obtained via UV-vis IR, EDX and Raman spectroscopy. Further analyses of samples by photothermal IR radiometry provided the thermal characteristics (diffusivity, effusivity and conductivity). These data combined with the electrical conductivity and Seebeck coefficients allow the determination of the power factor (PF) and figure of merit (ZT) of a new class of thermoelectric hybrid materials.

2. Experimental

2.1. Materials and syntheses

Silver nitrate and aniline are provided by Aldrich Chemical Co.; aniline was distilled before use. The conventional synthesis of PANI requires a strong oxidizing agent, typically, ammonium peroxydisulfate (APS) whose standard reduction potential (+2.01 V) is much higher than that of Ag^+ (0.80 V). Thus, oxidation of Aniline with Ag^+ is much slower. In order to obtain a series of PANI/Ag composites having a volume fraction of silver ranging from ca. 2% to 34%, we have slightly modified published experimental procedures (Table 1). The deposition of silver solids on PANI from aq. silver nitrate was achieved by changing the reaction time and/or via control of kinetics of oxidation of aniline. The latter process could either be (a) accelerated with the use of stronger oxidants such as APS, oxygen from air (in isopropyl alcohol) [12] or in the presence of additives (*p*-phenylene diamine (PDA) at low pH [11] or (b) slowed down under an initial neutral (water as solvent [14])

or weakly acidic condition[11]. A control sample (“pure PANI”, 0% Ag) was also prepared under the conventional procedure with APS as oxidizing agent [18] in 1.0 M HNO_3 . An example of synthetic procedure [16] is as follows (for preparation of a PANI composite with 26.1 vol% Ag): Into a 600 mL beaker was placed a solution of 17.0 g (100.0 mmol) $AgNO_3$ in 40.0 mL 1 M HNO_3 (aq.). To this stirred solution was added a solution of 3.70 g (39.73 mmol) aniline in 100.0 mL 1 M HNO_3 (aq.). The resulting mixture was stirred for 16 days after which time the mixture was suction filtered and the deep green product was washed with 1.0L de-ionized water, followed by ca. 50 mL acetone. The product was then high vacuumed dried.

The average value of triplicate measurements of Ag mass fraction in all PANI/Ag composites was determined ex-post as metallic residue obtained after complete calcination of PANI (organic component) in a DSC oven ($T=600^\circ C$ in air). Knowing the Ag mass fraction, the Ag volume fraction was deduced using the densities of PANI ($d=1.33\text{ g/cm}^3$ [19]) and that of silver ($d=10.5\text{ g/cm}^3$). We note that two composites contain unexpectedly high vol% Ag (26.1% and 34.3%). We attribute this finding to the removal of oligomers or by-products via washings of composites with copious amounts of water followed by acetone [15]. Thus, as the mass fraction of the organic component in the composites drops, the mass/volume fraction of Ag increases.

2.2. Characterization techniques

IR spectroscopy of products was recorded on KBr pressed pellet samples using an FTIR 380 Thermo electron spectrometer. UV spectroscopy was performed with an Ocean Optics USB2000+ spectrometer. Raman microspectrometry was carried out on a Horiba Jobin Yvon Labram HR operating with a HeNe laser ($\lambda=632.8\text{ nm}$, $P=0.1\text{ mW}$). Electrical conductivity was investigated using a Suss Microtec EP6 probe station equipped with a Keithley 2635 sourcemeter. X-ray diffractograms were recorded on a curved multidetector INEL-CPS 120 set up. Samples were placed into Lindeman glass capillary tubes (diameter 0.70 mm) and irradiated with a collimated monochromic beam ($\lambda=0.154056\text{ nm}$) during which samples were rotated around the vertical axis of the goniometer head. A scanning electron microscope (Hitachi S4700 operating at 3 kV, 10 mA) equipped with a Bruker energy dispersive X-ray analysis (EDS) system was used for analyses of product morphologies and to confirm the presence of metallic silver. Measurements of thermoelectric power factor (PF) were conducted on press pellets (average thickness = 300 μm) with an in-house made apparatus [8].

Thermal parameters of pelletized PANI/Ag samples were determined using a photothermal radiometry setup described elsewhere [20,21]. Each surface of the pellets were covered with a sputtered silver electrode on which electrical leads were silver pasted and plugged into an EG&G 7260 lock-in amplifier. An internally modulated laser (Ventus VIS 532 nm, Laser Quantum)

Table 1
Experimental conditions of synthesis.

Vol% Ag in composite	$AgNO_3$ (mmol)	Aniline (mmol)	APS (mmol)	Additive (mmol)	Condition (solvent; time)	Refs.
0.00	0.00	12.9	4.40	N/A	1.0 M HNO_3 , 12 h conventional stirring	Synthesis [18]
2.10	1.60	5.50	9.65	N/A	Water; 12 h stirring + 2 days unstirred	[14]
3.97	5.50	11.0	23.6	N/A	Water; 24 h stirring + 2 days unstirred	[14]
10.81	11.8	10.8	N/A	Isopropyl alcohol/air	1.0 M HNO_3 ; 12 h sonication + 3-week unstirred	[12]
16.6	50.0	40.0	51.0	N/A	1.0 M HNO_3 ; 1-week stirring	[15]
17.1	38.0	40.0	38.0	N/A	1.0 M HNO_3 ; 2-week stirring	[15]
20.6	40.0	22.0	N/A	0.76 (PDA)	1.0 M HNO_3 ; 3-day stirring	[11]
26.1	100.0	40.0	N/A	N/A	1.0 M HNO_3 ; 16-day stirring	[16]
34.3	55.0	22.0	N/A	0.61 (PDA)	0.20 M AcOH; 3-day stirring	[11]

was employed to irradiate the pellet in order to induce a modulated heat wave across the TE material. Experimental data retrieved from the lock-in amplifier are analysed using a one dimensional model of a three-layered system (front medium, sample, and substrate). Using a fitting procedure of the normalized phase, both thermal diffusivity and thermal effusivity of the samples are simultaneously determined allowing the calculation of the thermal conductivity.

In this work, multiple repeats were performed for each sample in all measurements and mean average values are reported for electrical conductivity, Seebeck constants, PF, thermal effusivity, diffusivity and conductivity.

3. Results and discussion

3.1. Spectroscopy

UV–vis spectroscopy was first carried out on PANI/Ag composites. Samples were dedoped with NH_3 (aq.). Fig. 1(a) displays the UV–vis spectra of the resulting blue solutions (in NMP) of representative dedoped composites which show the typical absorptions bands of PANI in its non-conducting-emeraldine base (EB) state: λ_1 ($\pi \rightarrow \pi^*$ benzenoid transition at shorter wavelength) and λ_2 ($\pi \rightarrow \pi^*$ benzenoid to quinoid transition at longer wavelength). The wavelengths of the afore-mentioned transitions and the corresponding ratio of peak intensity λ_1/λ_2 are gathered in Table 2. It is noteworthy that for most composites, the wavelengths of the transitions fall within the normal range of a typical EB sample, i.e., $315 \text{ nm} < \lambda_1 < 345 \text{ nm}$ and $610 \text{ nm} < \lambda_2 < 645 \text{ nm}$ [22]. In addition, the above ratio of peak intensity provides a qualitative measure of the extent of oligomers in the composites. In the present work, this ratio is close to 1.2–1.3 for most samples and pure EB (which should be equal to unity under ideal condition [17]). However, a few composites exhibit a higher ratio of absorbance (2.1 vol% and 3.90 vol%) or the λ_2 transition falls below 610 nm (2.1 vol% and 34.3 vol%). These features indicate the presence of oligomers and/or by-products as they were prepared under an initially neutral (water as solvent [14]) or weakly acidic medium [11] (Table 1). The mechanisms for the formation of

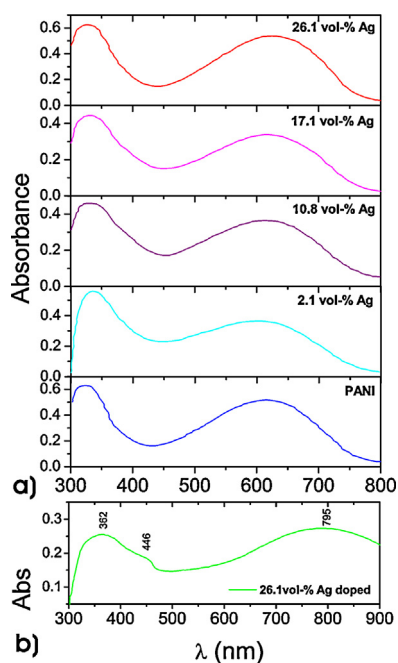


Fig. 1. UV–vis spectra of (a) dedoped and (b) doped PANI/Ag hybrid.

Table 2

UV–vis characteristics of composites.

Vol% Ag in composite	λ_1	λ_2	Abs(λ_1)/Abs(λ_2)
0	323.04	617.98	1.21
2.1	335.8	603.16	1.54
3.97	328.1	612.2	1.49
10.8	329.3	615.6	1.27
16.6	340.67	621.22	1.27
17.1	332.01	620.03	1.31
20.6	332.8	617.9	1.27
26.1	327.9	626.84	1.16
34.3	336.12	570.9	1.22

by-products and oligomers from oxidation of aniline with AgNO_3 have been reported in the literature [11,17]. Upon addition of 1 M HNO_3 (aq.), the above blue NMP solutions turned green indicating the formation of doped PANI whose spectra show the three characteristic bands: 362 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$) 446 nm (polaron $\rightarrow \pi^*$) and 795 nm pi \rightarrow polaron transition (free carrier tail [23]); a representative spectrum is shown in Fig. 1b).

FTIR spectra of a typical doped PANI/Ag composite and that of HNO_3 doped pure PANI are displayed in Fig. 2a while Fig. 2b shows the essentially dedoped representatives of the as-synthesized composite series. Preparation of PANI often affords oligomers to

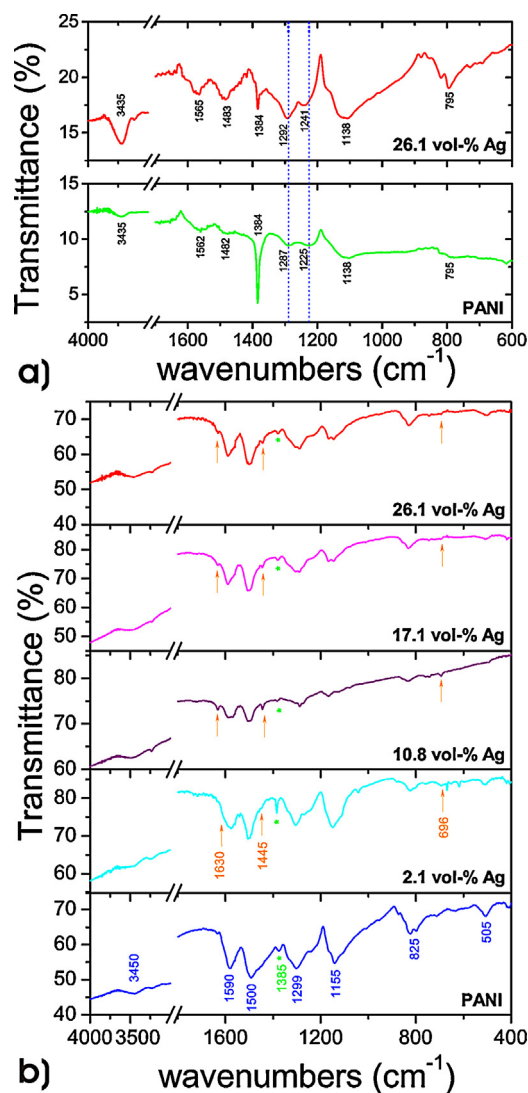


Fig. 2. IR spectra of (a) doped and (b) dedoped PANI/Ag hybrid.

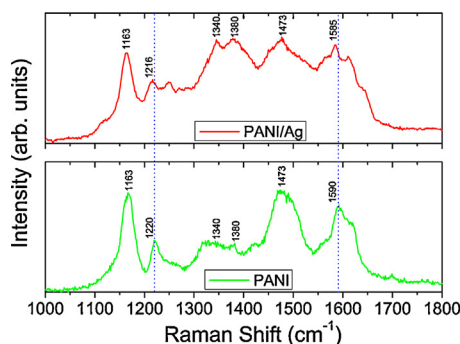


Fig. 3. Raman spectra of doped PANI/Ag composites and PANI, respectively.

varying degrees. IR of PANI/Ag composites have been extensively analyzed by Sedenkova et al. who suggested that dedoped samples are best suited for the detection of oligomers and by-products as the composites are devoid of proton dopants and their counterions [22]. The spectra of the dedoped composites show the presence of typical PANI major absorptions found in the following ranges: 3400–3500 cm^{-1} (N–H stretch); 1570–1592 cm^{-1} (C=C stretch of the Quinoid ring); 1490–1509 cm^{-1} (C=C stretch of benzenoid ring); 1290–1308 cm^{-1} (C–N stretch of aromatic amine [15] 1143–1170 cm^{-1} split broad band or with shoulder which includes the Benzenoid-NH-Benzenoid and/or C–H aromatic in plane deformation [17]); 822–832 cm^{-1} (C–H deformation stretching of 1,4-disubstituted benzene ring) and 503–506 cm^{-1} . Thus, the spectra confirm PANI as the dominant organic component in the composites. However, these are accompanied with small amounts of residual dopants (small stretch of NO_3^- at ~ 1384 – 1385 cm^{-1}), by-products (small stretch or shoulder at 1630–1634 cm^{-1} (which could be N–H scissoring of aromatic amines or C=O stretch of *p*-benzoquinone [17]) and oligomers (1444–1445 cm^{-1} ; C=C stretch of substituted aromatic rings or to aminophenyl fragment, C=N stretch or N=N in azobenzenes [17]), 1288–1290 cm^{-1} [22] (which could be associated with C–N vibration) small bands at ~ 695 – 697 cm^{-1} (C–H out of plane ring deformations of mono-substituted benzenoid ring [17]). For doped composites, the prominent vibrations are: 3435 cm^{-1} (N–H stretch); 1565 cm^{-1} (C=C stretch, quinoid ring), 1483 cm^{-1} (C=C stretch, benzenoid ring), 1384 cm^{-1} (NO_3^- stretch, counterion of dopant), 1292 cm^{-1} (C=N stretch of quinoid ring), 1241 cm^{-1} (C=N stretch of benzenoid ring), 1138 cm^{-1} (N=Quinoid=N stretch) [8,11,24,25] and 795 cm^{-1} (C–H out of plane bend. of 1,4-disubstituted aromatic ring). Of interest to mention is the strong absorbance at 1138 cm^{-1} which indicates the presence of positively charged species formed upon doping, and thus, supports the conducting state of PANI. In addition, it should be pointed out that, compared to data recorded for pure PANI, several afore-mentioned stretching peaks associated with the PANI/Ag hybrid are shifted to higher wavenumbers (at 1565, 1483, 1292 and 1241 cm^{-1}) supporting interactions between PANI and Ag. In addition, these shifts are accompanied with a significant increase of the C=N stretch (quinoid band) intensity at 1292 cm^{-1} . This can be attributed to the presence of positively charged species formed upon doping of the conducting polymer which leads to an increase of the molecular dipole moment associated with an enhancement of charge delocalization. These results suggest that silver particles, much like carbon nanotubes when blended with PANI [8,26,27], may act as a “co-dopant” of the conducting polymer.

In order to get further insights in the bending and stretching vibrations, pure PANI and PANI/Ag hybrids were characterized by Raman spectroscopy (Fig. 3). The spectrum of pure PANI shows the typical bands of the doped polymer including C–H bending

vibration at 1163 cm^{-1} ; symmetric C–N stretching at 1220 cm^{-1} ; C=N stretching of the quinoid ring at 1473 cm^{-1} , and C=C stretching of the quinoid rings at 1590 cm^{-1} . The broad bands centered around 1340 and 1380 cm^{-1} have been assigned to various vibration modes of pure PANI, i.e., C–N+* vibration of delocalized polaronic structures (1340 cm^{-1}) and to more localized polaron structure or to the C–N+ ring-stretching vibrations of substituted *N*-phenylphenazines (1380 cm^{-1}) [17]; these bands have also been assigned to N–O stretching which might be associated with the residual counter ion (NO_3^-) of the dopant [28]. The assignment of the peaks is in good agreement with previous reports confirming that the synthesized product contains polyaniline [8,29]. It is noteworthy that the C–N stretching (1220 cm^{-1}) and the quinoid C=C stretching (1590 cm^{-1}) are slightly shifted to lower values in the case of PANI/Ag composites (1216 cm^{-1} and 1585 cm^{-1}) reconfirming that interactions between PANI and silver particles readily occur which is consistent with the above IR observations.

3.2. Morphological and structural characterizations

The morphological investigations of PANI/Ag composites performed by optical and scanning electron microscopy are presented in Fig. 4(a–d) and (e–h), respectively. For samples containing less than 10% volume fraction in Ag, the composites exhibit isolated aggregates of silver particles in the PANI matrix. With increasing Ag content up to about 30 vol% Ag the number and size of Ag aggregates increase with an average size reaching several tens of microns. It is worth noting that the as-prepared PANI with low Ag contents exhibit globular or fibrillar (nano-structured) features. In addition, metallic particles are covered with a thin layer of PANI (Fig. 4(e–h)). This could imply that during polymerization the first formed Ag particles may have acted to some extent as reducing agents for the residual Ag^+ ions resulting in larger metallic crystals and in turn serve as seeds for the growing PANI chains. In order to assess the presence of metallic silver X-ray and EDS analyses were carried out. Fig. 5a shows typical EDS patterns of PANI rich (zone A) and silver rich (zone B) domains as confirmed through electron binding energy measurements which indicate the presence of carbon (0.28 keV), nitrogen (0.40 keV), oxygen (0.52 eV), and silver (2.97 keV; 3.15 keV). Fig. 5b shows a PANI/Ag X-ray diffractogram which exhibits both amorphous and ordered structures. A broad band is observed from 2θ ca. 15° to 35° indicating mainly an amorphous PANI morphology along with small sharp peaks corresponding to the periodicity of the crystallographic planes that are parallel and perpendicular to the doped PANI chains, respectively [8,30–32]. In addition, sharper peaks at angle $2\theta \sim 39^\circ$, 45° , 64° , 78° , 82° and 99° reveal the presence of ordered crystalline metallic features. These diffraction peaks can be assigned to the face-centered cubic structure of silver cell in which the Miller indices of the six first reflection planes are (111), (200), (220), (311), (222) and (400) [33–35]. The average lattice constant calculated from this pattern is 0.403 nm which is consistent with the standard value of 0.408 nm. The crystallite size (L) has been evaluated using the Scherrer's formula [36]:

$$L = \frac{0.94\lambda}{\beta \psi \cos \theta} \quad (1)$$

where λ is the wavelength ($\lambda(\text{K}\alpha_1)\text{Cu} = 0.154056 \text{ nm}$) of X-rays used, β is the broadening of diffraction line measured at half of its maximum intensity (in radian), and θ is Bragg's diffraction angle (in degree). The computed average crystallite size of silver nanoparticles is within the range of 70–120 nm without taking into account the correction from strain effect.

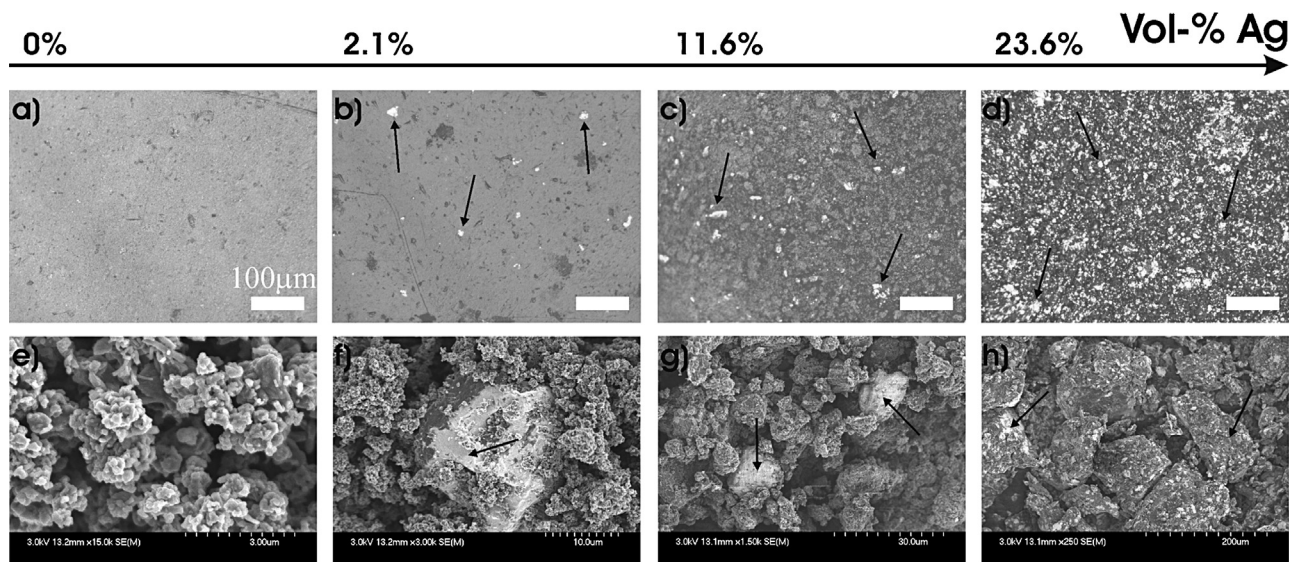


Fig. 4. Optical (a–d) and SEM (e–h) images of PANI/Ag composites with increasing silver content; black arrows show Ag particles embedded in the PANI matrix. Optical measurements were performed on pressed pellets and SEM observations were carried out on powders.

Thus, the above results which are based on the morphology, EDS and X-ray data, confirm that PANI/Ag hybrids have been successfully prepared via in situ polymerization.

3.3. Electrical properties

The electrical conductivity (σ) as a function of silver volume fraction of the composites is displayed in Fig. 6a. It can be seen that, σ increases with increasing amounts of Ag in the samples. The dependence of the electric conductivity on filler volume content is commonly described by the critical power law defined as:

$$\sigma = \sigma_0(\phi - \phi_c)^t, \quad (2)$$

where t is the critical exponent, σ_0 the electrical conductivity prefactor, ϕ the volume fraction of silver in the sample, and ϕ_c the percolation threshold. However, this equation does not take into account the intrinsic characteristics of the system, i.e., Ag particle shape, polymer–Ag interactions, volume distribution of metallic particles, etc. Thus Eq. (2) has been rewritten as follows [37]:

$$\sigma = \sigma_c + (\sigma_m - \sigma_c) \left[\frac{(\phi - \phi_c)}{(F - \phi_c)} \right]^t, \quad (3)$$

where σ_c is the conductivity at the percolation threshold, σ_m is the maximal conductivity, and F is the filling/packing factor which

characterizes the filler phase topology that takes into account the particle shape, fractional size and spatial distribution of particles. Fitting the various parameters, a percolation threshold of $\phi_c = 16.2$ vol% Ag is obtained which is in good agreement with the theoretical 3D model of Scher and Zallen [38]. These authors predicted that the onset of macroscopic conductivity of conducting particles, when randomly dispersed in an insulating medium, occurs at a critical density of about 15.4%. It is also noteworthy that the computed $t = 2.3$ strongly supports a three-dimensional transport process. The F factor found to be 0.54, is close to that of the theoretical value ($F = 0.64$) for spherical particles [37]. This value is linked to the percolation threshold by the relation $X_c = \phi_c/F$. Using the experimentally determined values of ϕ_c and F , a value of $X_c = 0.3$ is extracted which indicates the occurrence of interactions between Ag particles and PANI [37]. These results correlate well with the spectroscopic investigations and observed morphology of PANI/Ag composites and could be attributed to the formation of a percolating network which allows charge transport between the electric probes.

3.4. Seebeck coefficient

Using the well-known equation defining the Seebeck (S) coefficient as:

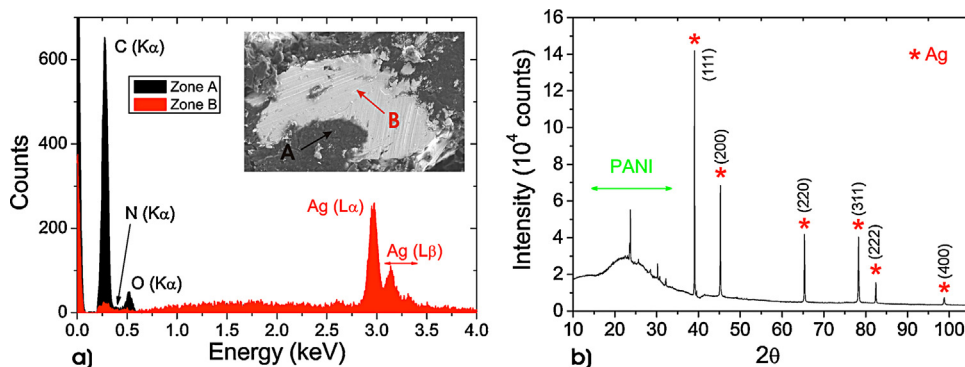


Fig. 5. EDS (a) and XRD (b) patterns of PANI/Ag hybrids.

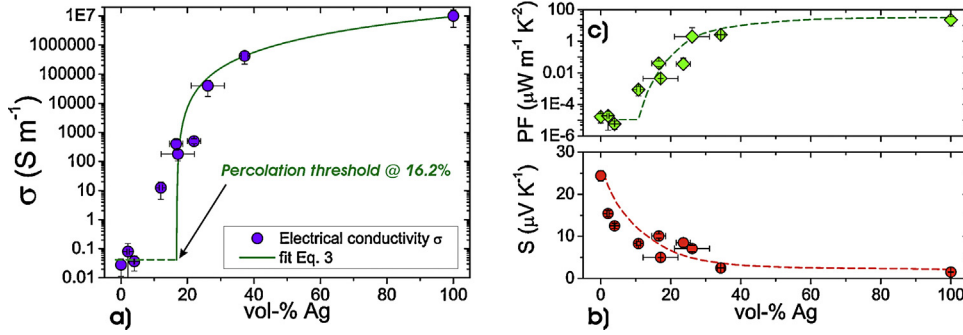


Fig. 6. Electrical conductivity (a) and Seebeck S coefficient (b) and power factor (PF) (c) as a function of volume fraction of Ag in PANI/Ag composites; symbols are experimental data points whereas the solid line is the best fit curve to Eq. (3) (correlation coefficient $R^2=0.96$) and dashed lines are guides to the eyes.

$$S(T) = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (4)$$

S values were obtained by measuring the TE voltages (ΔV) as a function of temperature gradient (ΔT) at $T=30^\circ\text{C}$. The graphs of ΔV vs. ΔT afforded linear plots whose slopes are proportional to the S constants. The positive S values obtained indicate that the composites are of p -type materials, i.e., hole carriers are the dominant contributors to S coefficients. From these values and that of the electrical conductivity σ , the TE power factor (PF) can be deduced using the formula:

$$\text{PF} = S^2\sigma \quad (5)$$

It can be seen from Fig. 6b that S as a function of the volume fraction of Ag decreases with increasing concentration of Ag. This behavior usually indicates a higher doping level which is accompanied by a higher concentration of charge carriers. It is interesting to point out that in this study, the doping agent is nitric acid, however, metallic silver particles act like “co-dopants” which enhance significantly the overall electrical conductivity and in turn lower the Seebeck constant value. This inverse interdependency of the Ag content with S parameter has also been observed in semiconductor-based TEs [39–41]. In addition, the power factor PF increases by a factor of 5 decades from $10^{-5} \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ for pure PANI to ca. $3 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ for composites incorporating 26 vol% Ag. It is also interesting to note that the evolution of PF as a function of Ag content follows a similar trend to that of σ (Fig. 6a) evidencing that the contribution of σ to PF is dominant over that of S^2 for the composites.

3.5. Thermal properties

Using the photothermal radiometry setup described earlier, the influence of silver content on the thermal parameters is investigated. Fig. 7a displays the thermal diffusivity α and effusivity e of the composites as a function of vol% Ag. It can be seen that α and e increase with increasing Ag content. Knowing α and e , the thermal conductivity κ is calculated according to the equation:

$$\kappa = e \times \alpha^{1/2} \quad (6)$$

The evolution of κ vs. volume fraction of silver is shown in Fig. 7b. From a physical point of view, κ_{Ag} (thermal conductivity of silver) and κ_{PANI} (thermal conductivity of PANI) are the upper and lower limits of the effective thermal conductivity of the composite (κ_c). Then as a first approach to assess the evolution of the thermal conductivity of the composite, its thermal properties have been modeled, using a weighted geometric mean, as follows [42]:

$$\kappa_c = \kappa_{\text{PANI}}^\gamma \kappa_{\text{Ag}}^{(1-\gamma)}, \quad 0 \leq \gamma \leq 1, \quad (7)$$

where γ is the volume fraction of Ag. As shown in Fig 7b a good agreement is obtained between the experimental data points and the fit (solid line) providing a value of $\kappa_{\text{PANI}}=0.26 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ and $\kappa_{\text{Ag}}=429.3 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ which is consistent with data reported in the literature for polyaniline [43–45] and silver [46]. This result demonstrates that the behavior of the thermal conductivity (κ_c) of PANI/Ag hybrids is in contrast with the electrical transport measurements for which a percolation phenomenon is observed with increasing silver content. Thus, electrical percolation has no

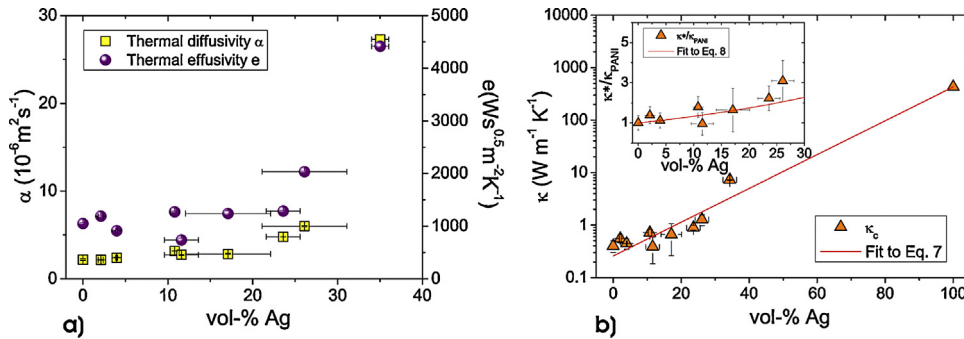


Fig. 7. Thermal (a) effusivity e and diffusivity α , and (b) conductivity κ as a function of volume fraction of Ag in PANI/Ag composites; the solid lines in (b) are the best fit curve to Eq. (7) (correlation coefficient $R^2=0.995$) and Eq. (8) (correlation coefficient $R^2=0.987$), respectively.

significant effect on the thermal conductivity enhancement, i.e., the topology of the electrical conducting network is not the dominant parameter that controls the thermal transport. Such results imply that the effective channel for electric transport is along the percolating Ag particles network whereas the dominant channels of the heat flow in the PANI/Ag composites always involve the polymer media surrounding the Ag domains. In order to get further insights in the polymer/Ag particle interface, a Maxwell–Garnett type effective medium approximation, also known as MG-EMA, has been used for modeling the thermal conductivity of PANI/Ag hybrids. Such an approach is suitable for composites with low filler volume fractions when thermal percolation effects are negligible. This allows an estimation of the interfacial resistance R_k , also known as the Kapitza resistance, at the filler/host interface. Considering spherical metallic particulates dispersed in a polymeric host, the effective thermal conductivity κ^* of the composite can be expressed as [47]:

$$\kappa^* = \frac{\kappa_{\text{PANI}}(\kappa_{\text{Ag}}(1 + 2\alpha) + 2\kappa_{\text{PANI}} + 2\gamma[\kappa_{\text{Ag}}(1 - \alpha) - \kappa_{\text{PANI}}])}{(\kappa_{\text{Ag}}(1 + 2\alpha) + 2\kappa_{\text{PANI}} - \gamma[\kappa_{\text{Ag}}(1 - \alpha) - \kappa_{\text{PANI}}])} \quad (8)$$

where $\alpha = R_k \kappa_{\text{PANI}} / d$, with d being the mean diameter of the particulates estimated from SEM measurements ($d \sim 25 \mu\text{m}$). For PANI/Ag composites containing 0–30 vol% Ag (Fig. 7b inset), a good agreement was obtained between the experimental data and the MG-EMA model providing $\kappa_{\text{PANI}} = 0.33 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\kappa_{\text{Ag}} = 425.4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and $R_k = 1.2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ K W}^{-1}$. Again the thermal conductivity data are consistent with values reported in the literature [43–46]. To the best of our knowledge, the boundary thermal resistance of silver–polyaniline composites is reported here for the first time. Its value is within the range of $10^{-8} < R_k < 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ K W}^{-1}$ which is in accord with data reported for composites materials with high κ micron meter-size particles randomly dispersed in low κ host media [48–50]. These results seem to indicate that at low filler fractions, the interfacial resistance limits the usefulness of Ag in enhancing thermal properties of the host material which confirms that the polymer media is the dominant channel for heat flow. It is noteworthy that similar theoretical and experimental data on lack of thermal enhancement in carbon nanotube/matrix composites have been reported [45,49,50].

3.6. Figures of merit (ZT)

From the electrical and thermal parameters, the ZT of composites at 300 K are obtained using the equation:

$$\text{ZT} = \frac{(S^2 \sigma) T}{\kappa} \quad (9)$$

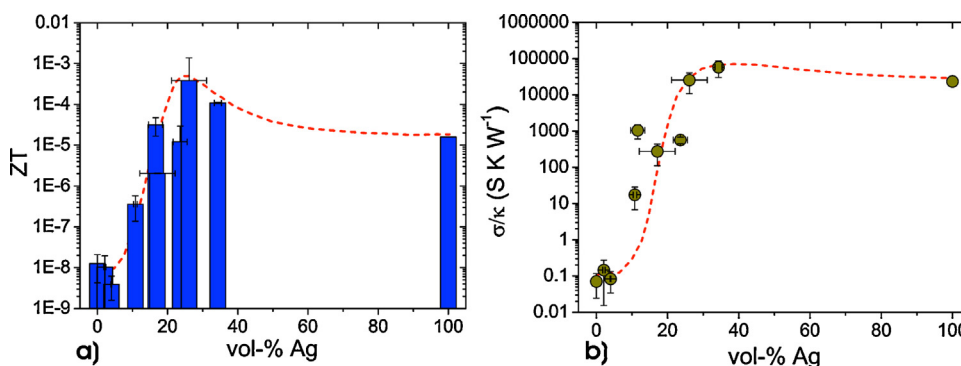


Fig. 8. (a) Figure of Merit (ZT) and (b) σ/κ ratio vs. volume fraction of Ag in PANI/Ag composites; symbols are experimental data points whereas dashed lines are guides to the eyes.

As can be seen in Fig. 8a, ZT increases with increasing Ag content in the composites and it reaches a maximum value of ca. 0.5×10^{-3} with 26.1% Ag. Thus, doping PANI with Ag significantly enhances TE properties of the resulting composite as compared to those of pure PANI, the ratio of the corresponding ZT's is ca. 10^6 . One of the major contributors to this much improved ZT is the rapid rise of σ/κ ratio as depicted in Fig. 8b whose trend resembles that of Fig. 6a relating σ to Ag% loading. That is the influence of σ in ZT enhancement is more pronounced than that of κ which is brought about by (a) tuning the electrical conductivity via percolation and (b) maintaining the thermal conductivity as low as possible, i.e., despite a steady increase in Ag content up to 26.1%, κ remains below $2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ which is much lower than of bulk Ag ($429 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$). It is known that thermal conductivity and diffusivity in pure metallic substances are often governed by electron conduction (via scattering process of conducting electrons) rather than phonon conduction. In the present study, the presence of defects/dislocations in Ag particles or films and PANI backbone or at the metal/PANI boundary would have accounted for the process of thermal resistance via scattering, thereby a lowering in overall κ is observed.

In comparison with other PANI/metallic or PANI/semi conductor TE performance, our best sample exhibits a good ZT value (0.5×10^{-3}) which is above or close to that of PANI/RGO (ZT $\sim 10^{-6}$) [51], PANI/SWNT (ZT = 2.0×10^{-4}) [45], PANI/Bi (ZT $\sim 0.4 \times 10^{-3}$ to 1.3×10^{-3}) [52] or SWNT/PANI nanocomposites (ZT = 4×10^{-3}) [53] but is lower than that of PANI/semiconductors Bi_2Te_3 films (ZT ~ 0.18) [54], or MWNT–PANI core/shell nanocomposites (ZT ~ 0.1) [55]. It is of interest to note that there is, so far, no available analytical methods to quantify the amount of oligomers in the PANI/Ag composites. Their influence on the TE characteristics warrants further investigations. Nevertheless, insofar as electrical conductivity is concerned, their presence in the composites might not adversely affect TE performance as it has been shown that aniline tetramers and phenyl-capped octaanilines can exhibit conductivity similar to that of regular PANI i.e. 10^{-2} S/cm [56] and 1 S/cm [57], respectively.

Thus, the as-prepared composite TE performance shows promising characteristics with a ZT ratio enhancement up to 10^5 as compared to that of pure PANI, but they remain to be improved in order to rival ZT values of TE-based on inorganic-semiconducting materials. Nevertheless, the present work has its advantages in that the preparation of samples and their processing are inexpensive and straight forward and there is room for improvement of TE characteristics by a judicious choice of the amount of each constituent of composite and the fine tuning of their morphology via improved synthetic procedures.

4. Conclusion

The facile fabrication of PANI/Ag from aniline and silver nitrate as oxidant under stirred condition resulted in composites of variable metal contents and morphologies. The properties of these conducting polymer/metal hybrid materials are characterized via SEM, UV–vis, FTIR, Raman, EDX and X-ray. It is shown that they possess much enhanced physical properties, over those of pure PANI, such as electrical conductivity, power factor and Seebeck constants. In addition, we report for the first time the thermoelectric properties of these composites which include the thermal effusivity, thermal diffusivity, thermal conductivity and figure of merit ZT. Analyses indicate that all properties are very much dependent on the Ag loading. It is observed that electrical percolation occurs in the absence of any significant thermal percolation. The overall enhanced thermoelectric properties of composites are mainly governed by improved electrical conductivity while thermal conductivity rise is minimized via scattering of phonons. The best as-prepared sample (26.1% Ag volume fraction) exhibits good characteristics that are better than those of previously reported PANI/SWNT or PANI/Bi composites. Owing to the ease of synthesis and processing, these materials performance can be further optimized in future works with better/systematic control of morphology/Ag content through improved synthetic methods.

Acknowledgements

R.C.Y.K. is grateful for the invitation at the University of Lille 1–Sciences and Technologies (F–59650 Villeneuve d'Ascq) as Visiting Professor and he also thanks the Univ. of Science and Arts of Oklahoma–Gladys Anderson Emerson Fund for its partial contribution in this project. SEM & EDS measurements were performed at the Centre Commun de Microscopie (Univ. Lille). The authors thank Dr. M. Moreau for providing access to the LASIR Raman facilities.

References

- [1] M. Zebarjadi, K. Esfarjani, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, G. Chen, Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5147–5162.
- [2] O. Bubnova, Towards polymer-based organic thermoelectric generators, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 9345–9362.
- [3] N. Dubey, M. Leclerc, Y. Conducting Polymers, Efficient thermoelectric materials, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 49 (2011) 467–475.
- [4] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 12727–12731.
- [5] Y. Du, S.Z. Shen, K. Cai, P.S. Casey, Research progress on polymer–inorganic thermoelectric nanocomposite materials, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 820–841.
- [6] Z. Lin, Organic–inorganic nanohybrids through the direct tailoring of semiconductor nanocrystals with conjugated polymers, *Eur. J. Chem.* 14 (2008) 6294–6301.
- [7] Y.-M. Choi, D.-S. Lee, R. Czerw, P.-W. Chiu, N. Grobert, M. Terrones, M. Ryes-Reyes, H. Terrones, J.C. Charlier, P. Ajayan, S. Roth, D.L. Carroll, Y.-W. Park, Nonlinear behavior in the thermopower of doped carbon nanotubes due to strong, localized states, *Nano Lett.* 3 (2003) 839–842.
- [8] R. Chan Yu King, F. Roussel, J.-F. Brun, C. Gors, Carbon nanotube–polyaniline nanohybrids: influence of the carbon nanotube characteristics on the morphological, spectroscopic, electrical and thermoelectric properties, *Synth. Met.* 162 (2012) 1348–1356.
- [9] Z. Liu, S. Poyraz, Y. Liu, X. Zhang, Seeding approach to noble metal decorated conducting polymer nanofiber network, *Nanoscale* 4 (2012) 106–109.
- [10] Z. Liu, Y. Liu, L. Zhang, S. Poyraz, N. Lu, M. Kim, J. Smith, X. Wang, Y. Yu, X. Zhang, Controlled synthesis of transition metal/conducting polymer nanocomposites, *Nanotechnology* 23 (33) (2012) 335603.
- [11] P. Bober, J. Stejskal, M. Trchova, J. Prokes, I. Sapurina, oxidation of aniline with silver nitrate accelerated by *p*-Phenylenediamine a new route to conducting composites, *Macromolecules* 43 (2010) 10406–10413.
- [12] R.A. de Barros, W.M. Azevedo, Solvent co-assisted ultrasound technique for the preparation of silver nanowire/polyaniline composite, *Synth. Met.* 160 (2010) 1387–1391.
- [13] P. Bober, M. Trchova, J. Prokes, M. Varga, J. Stejskal, Polyaniline–silver composites prepared by the oxidation of aniline with silver nitrate in solutions of sulfonic acids, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 3580–3585.
- [14] Y. Gao, D. Shan, F. Cao, J. Gong, X. Li, H.-Y. Ma, Z.-M. Su, L.-Y. Qu, Silver/polyaniline composite nanotubes: one-step synthesis and electrocatalytic activity for neurotransmitter dopamine, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 15175–15181.
- [15] P. Bober, J. Stejskal, M. Trchova, J. Prokes, Polyaniline–silver composites prepared by the oxidation of aniline with mixed oxidants, silver nitrate and ammonium peroxydisulfate: the control of silver content, *Polymer* 52 (2011) 5947–5952.
- [16] N. Blinova, J. Stejskal, M. Trchova, I. Sapurina, G. Ciric-Marjanovic, The oxidation of aniline with silver nitrate to polyaniline–silver composites, *Polymer* 50 (2009) 50–56.
- [17] P. Bober, J. Stejskal, M. Trchova, J. Prokes, In-situ prepared polyaniline–silver composites: single-and two-step strategies, *Electrochimica Acta* 122 (2014) 259–266.
- [18] A.J. MacDiarmid, A.J. Epstein, The concept of secondary doping as applied to polyaniline, *Synth. Met.* 65 (1994) 103.
- [19] J. Stejskal, R.G. Gilbert, Polyaniline: preparation of a conducting polymer, *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 857–867.
- [20] M. Depriester, P. Hus, S. Delenclos, A. Hadj Sahraoui, New methodology for thermal parameter measurements in solids using photothermal radiometry, *Rev. Sci. Instr.* 76 (2005) 074902.
- [21] H. Hornea, A. Bana, A. Mandelis, A. Matvienko, Photothermal radiometry measurement of thermophysical property change of an ion-irradiated sample, *Mater. Sci. Eng. B* 177 (2012) 164–167.
- [22] I. Sedenkova, E.N. Konyushenko, J. Stejskal, M. Trchova, J. Prokes, Solid-state oxidation of aniline hydrochloride with various oxidants, *Synth. Met.* 161 (2011) 1353–1360.
- [23] X.G. Li, A. Li, M.R. Huang, Facile high-yield synthesis of polyaniline nanosticks with intrinsic stability and electrical conductivity, *Eur. J. Chem.* 14 (2008) 10309–10317.
- [24] A. Yelil Arasi, J. Juliet Latha Jeyakumari, B. Sundaresan, V. Dhanalakshmi, R. Anbarasan, The structural properties of poly(aniline)-analysis via FTIR spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part A* 74 (2009) 1229–1234.
- [25] M. Trchova, J. Stejskal, Polyaniline the infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes, *Pure Appl. Chem.* 83 (2011) 1803–1817.
- [26] B. Valter, M.K. Ram, C. Nicolini, Synthesis of multiwalled carbon nanotubes and poly(*o*-anisidine) nanocomposite material: fabrication and characterization of is Langmuir–Schaefer films, *Langmuir* 18 (2002) 1535–1541.
- [27] H. Zengin, W. Zhou, J. Rin, R. Czerw, D.W. Smith, L. Echegeyoyen, D.L. Carroll, S.H. Foulger, J. Ballato, Carbon nanotube doped polyaniline, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1480–1483.
- [28] M.R. Waterland, D. Stockwell, A. Myers Kelley, Symmetry breaking effects in NO^{−3}: Raman spectra of nitrate salts and *ab initio* resonance Raman spectra of nitrate–water complexes, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 6249.
- [29] S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, A.G. MacDiarmid, Vibrational analysis of polyaniline: a comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline bases, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 12496.
- [30] R. Chan Yu King, F. Roussel, Toward a simple method for the fabrication of 1D or 3D nanostructures of polyaniline, *Synth. Met.* 159 (2009) 2512–2518.
- [31] J.P. Pouget, M.E. Jozefowicz, A.J. Epstein, X. Tang, A.G. MacDiarmid, X-ray structure of polyaniline, *Macromolecules* 24 (3) (1991) 779–789.
- [32] Z.M. Zhang, Z.X. Wei, M.X. Wan, Nanostructures of polyaniline doped with inorganic acids, *Macromolecules* 35 (15) (2002) 5937–5942.
- [33] JCPDS-ICDD Card No. 04-0783.
- [34] T.B. Light, C.N.J. Wagner, X-ray diffraction study of vacuum-evaporated silver films, *J. Vac. Sci. Technol.* 3 (1) (1966) 1–5.
- [35] M.A.M. Khan, S. Kumar, M. Ahamed, S.A. Alrokayan, M.S. AlSalhi, Structural and thermal studies of silver nanoparticles and electrical transport study of their thin films, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 434.
- [36] Guinier A. *Theorie et Technique de la Radio-Cristallographie*. Paris : Dunod, 1950.
- [37] Y.P. Mamunya, V.V. Davydenko, P. Pissis, E.V. Lebedev, Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders, *Eur. Polym. J.* 38 (2002) 1887–1897.
- [38] H. Scher, R. Zallen, Critical density in percolation processes, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 3759–3761.
- [39] H. Hashimoto, T. Kusunose, T. Sekino, Effects of strontium ion doping on the thermoelectric properties of dysprosium cobalt oxide, *Mater. Trans.* 51 (2) (2010) 404–407.
- [40] M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.Y. Tang, R.G. Yang, H. Lee, D.Z. Wang, Z.F. Ren, J.-P. Fleurial, P. Gogna, New directions for low-dimensional thermoelectric materials, *Adv. Mater.* 19 (8) (2007) 1043–1053.
- [41] G.J. Snyder, E.S. Toberer, Complex thermoelectric materials, *Nat. Mater.* 7 (2008) 105–114.
- [42] H.W. Godbee, W.T. Ziegler, Thermal conductivities of MgO, Al₂O₃, and ZrO₂ powders to 850 °C II, *Theor. J. Appl. Phys.* 37 (1966) 56.
- [43] H. Yan, N. Sada, N. Toshima, Thermal transporting properties of electrically conductive polyaniline films as organic thermoelectric materials, *J. Therm. Anal. Calorim.* 69 (2002) 881–887.
- [44] J. Jin, M.P. Manoharan, Q. Wang, M.A. Haque, In-plane thermal conductivity of nanoscale polyaniline thin films, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 33113.

- [45] M. Kuriakose, M. Depriester, R. Chan Yu King, F. Roussel, A. Hadj Sahraoui, Photothermoelectric effect as a means for thermal characterization of nanocomposites based on intrinsically conducting polymers and carbon nanotubes, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 44502.
- [46] H.M. Brown, Effect of magnetic fields upon thermal conductivity of iron, copper, gold, silver and zinc, *Phys. Rev.* 32 (1928) 508.
- [47] C.-W. Nan, R. Birringer, D.R. Clarke, H. Gleiter, Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance, *J. Appl. Phys.* 81 (10) (1997) 6692–6699.
- [48] M.B. Bryning, D.E. Milkie, M.F. Islam, J.M. Kikkawa, A.G. Yodh, Thermal conductivity and interfacial resistance in single-wall carbon nanotube epoxy composites, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 161909.
- [49] M. Depriester, A. Hadj Sahraoui, P. Hus, F. Roussel, Transport properties in heterogeneous compacted granular media made of carbon nanotubes and potassium bromide, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 231910.
- [50] N. Shenogina, S. Shenogin, L. Xue, P. Keblinski, On the lack of thermal percolation in carbon nanotube composites, *Appl. Phys. Lett.* 87 (13) (2005) 133106.
- [51] R. Islam, R. Chan-Yu-King, J.-F. Brun, C. Gors, A. Addad, M. Depriester, A. Hadj-Sahraoui, F. Roussel, Transport and thermoelectric properties of polyaniline/reduced graphene oxide nanocomposites, *Nanotechnology* 25 (2014) 475705.
- [52] S.R. Hostler, P. Kaul, K. Day, V. Qu, C. Cullen, A.R. Abramson, X.F. Qiu, C. Burda, Thermal and electrical characterization of nanocomposites for thermoelectrics, *ITHERM'06, 10th Intersoc. Conf. Proceedings* (2006) pp. 1400–1405.
- [53] Q. Yao, L. Chen, W. Zhang, S. Liufu, X. Chen, Enhanced thermoelectric performance of single-walled carbon nanotubes/polyanilins hybrid composites, *ACS Nano* 4 (4) (2010) 2445–2451.
- [54] N. Toshima, M. Imai, S. Ichikawa, Organic–inorganic nano hybrids as novel thermoelectric materials: hybrids of polyaniline and bismuth(III) telluride nanoparticles, *J. Electron. Mater.* 40 (5) (2011) 898–902.
- [55] K. Zhang, M. Davis, J. Qiu, L. Hope-Weeks, S. Wang, Thermoelectric properties of porous multi-walled carbon nanotube/polyaniline core/shell nanocomposites, *Nanotechnology* 23 (38) (2012) 385701.
- [56] S.P. Surwade, S.R. Agnihotra, V. Dua, N. Manohar, S. Jain, S. Ammu, S.K. Manohar, Catalyst-free synthesis of oligoanilines and polyaniline nanofibers using H₂O₂, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 12528–12529.
- [57] F.-L. Lu, F. Wudl, M. Nowak, A.J. Heeger, Phenyl-capped octaaniline (COA): an excellent model for polyaniline, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8311–8313.

5.6 General approach of the photothermoelectric technique for thermal characterization of solid thermoelectric materials, J. Phys. D : Appl. Phys. 50 (2017) 265501

General approach of the photothermoelectric technique for thermal characterization of solid thermoelectric materials

Karim Touati^{1,2,5}, Michael Depriester^{1,2}, Emmanuel Guilmeau³,
Andrés Sotelo⁴, Maria A Madre⁴, Franck Gascoin³
and Abdelhak Hadj Sahraoui^{1,2}

¹ UDSMM (EA 4476), MREI-1, Université du Littoral Côte d'Opale, 59140 Dunkerque, France

² Univ Lille Nord de France, 59044 Lille, France

³ CRISMAT, UMR 6508 CNRS/ENSICAEN, 6 Bd du Maréchal Juin, F-14050 Caen, France

⁴ Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (CSIC-Universidad de Zaragoza), M de Luna, 3, 50018 Zaragoza, Spain

E-mail: karim.touati@univ-littoral.fr

Received 22 February 2017, revised 19 April 2017

Accepted for publication 22 May 2017

Published 13 June 2017



Abstract

This work focuses on the photothermoelectric (PTE) technique allowing the thermal characterization of solid-state thermoelectric (TE) materials. Previously, this technique was restricted to TE materials having low electrical conductivities. Here, the PTE technique is extended and generalized to all solid-state TE materials with low or high electrical conductivities. This is achieved by taking into account the Gaussian shape of the thermal excitation source. The formalism of this new methodology is developed and the procedure for extracting thermal parameters is proposed. For illustration, two different TE materials are studied: with relatively high electrical conductivity ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$) and relatively low electrical conductivity ($\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$). The thermal properties of these two materials (thermal diffusivity, effusivity and conductivity) are found and compared to those obtained by the photothermal radiometry which is a well established technique. The good concordance between the results obtained by these two techniques demonstrates the relevance of the generalized PTE technique. One of the main advantages of this technique is its non use of an external sensor.

Keywords: Seebeck effect, thermoelectric materials, thermal conductivity, photothermoelectricity

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

Because of the energy challenge facing our planet, a lot of research on renewable and environment friendly resources is taking place around the world. Given that more than two-thirds of the energy produced by man in the various industrial systems (nuclear plant, automobile, etc) is lost in the form of heat, more and more research organizations are interested in the recovering and valorizing of this fatal energy. Among

the most explored avenues, thermoelectric (TE) generators are attracting a particular interest. This technology presents many advantages: the non-emission of pollutant gas, the non-existence of any audible noise as a consequence of the absence of moving part, etc. Thermoelectric generators are mostly solid-state materials allowing direct conversion of thermal energy into electricity due to Seebeck effect.

The majority of research carried out these last few years on thermoelectric materials focus on improving their performances. The conversion efficiency of heat into electricity of TE materials is a function of their figure of merit given by [1]

⁵ Author to whom any correspondence should be addressed.

$ZT = (S^2\sigma_e/\kappa)T$. This dimensionless parameter is dependent on the Seebeck coefficient (S), the electrical conductivity (σ_e), the thermal conductivity (κ) and the average absolute temperature of the studied material. The improvement can be achieved by increasing their power factor ($S^2\sigma_e$) or by reducing their thermal conductivity (κ). Since the electronic contribution to the thermal conductivity (κ_e) is directly linked to the electrical conductivity by the Wiedemann–Franz law, the reduction of this electronic contribution will conduct to a similar evolution of the electrical conductivity. As the lattice contribution of the thermal conductivity (κ_l) is not correlated with σ_e , more and more researches deal with the reduction of this contribution.

So, an accurate determination of the thermal and electrical properties is necessary for the improvement of TE materials performance. Although the measurement of Seebeck coefficient and electrical conductivity are often reported, thermal conductivity of these materials is scarcely measured directly. It is commonly calculated by the combination of thermal diffusivity (α), heat capacity (C_p) and density (ρ) of these materials, which may not be as accurate as a direct measurement. For this purpose, the photothermoelectric (PTE) technique was developed [2–4]. This original technique allows a direct and accurate thermal characterization of TE materials without using an external sensor. It is based on a self-generated voltage due to the Seebeck effect. This voltage is provided by the sample when one of its two faces is thermally excited using a modulated laser at a given frequency. Access to thermal parameters is possible through analysis of the signal (amplitude and phase) evolution as function of the exciting frequency. Thermal diffusivity and effusivity (e) can be simultaneously determined. The combination of these two parameters allows the calculation of the TE material thermal conductivity using the relation $\kappa = e\sqrt{\alpha}$. This technique was used to study thermally many solid TE materials having low electrical conductivities. Among these we can cite the polyaniline/carbon nanotube composites and titanium trisulfide (TiS₃).

Until now, The PTE_{1D} model presented in reference [2] was restricted to TE materials presenting low electrical conductivities. This model showed its limits when we were interested in the thermal characterization of TE materials having a relatively high electrical conductivities such as the bismuth selenide telluride (Bi₂Te_{2.4}Se_{0.6}). Indeed, this model does not fit the experimental data delivered by such type of materials. To remedy this issue, a new photothermoelectric model allowing the thermal characterization of all TE materials (having low or high electrical conductivity) is developed. The followed procedure and the new developed model are presented in the present work.

2. Theoretical approach

2.1. Simulation of the electrical potential distribution in a TE material subjected to a Gaussian modulated laser beam

The PTE technique is based on the voltage appearing between the two faces of a TE material kept at different temperatures ($\Delta\bar{T}$). This voltage is given by:

$$\Delta\bar{V} = -S\Delta\bar{T}. \quad (1)$$

To determine the voltage distribution, the temperature expression at each face of the TE material is needed. This expression can be obtained from the resolution of the heat equation. Since the thermal excitation source is not homogeneous (laser beam having a Gaussian shape), highly conductive thin layers (gold) are deposited on the two sides of the studied TE sample. This allows the homogenization of charges at the sample surfaces. Then a one dimensional (1D) heat propagation can be considered. This is achieved in the case of a low electrical conductive TE materials but not in the case of high electrical conductive TE materials. To visualize the effect of these two conductive layers, the electrical potential distribution in a low and high electrical conductive TE material will be simulated.

From the Onsager relations [5], heat and electric charge continuity equations [6], we established two coupled equations (equations (2) and (3)) describing all the thermal and electrical phenomena encountered in a TE material subjected to a modulated thermal excitation.

$$\rho C_p j \omega \bar{T} - \sigma_e S T \nabla^2 \bar{V} - (\sigma_e S^2 T + \kappa_j) \nabla^2 \bar{T} = \bar{q} \quad (2)$$

$$\sigma_e \nabla^2 \bar{V} + \sigma_e S \nabla^2 \bar{T} + j \omega \epsilon \nabla^2 \bar{V} = 0 \quad (3)$$

with $j^2 = -1$, $\omega = 2\pi f$, f is the excitation frequency. κ_j is the material thermal conductivity under zero electrical current. \bar{T} and \bar{V} are respectively the modulated part of temperature and electric potential across the TE material. ϵ is the material dielectric permittivity. \bar{q} is the heat generation rate per unit volume [W.m⁻³].

The electrical potential distribution in a TE material subjected to a Gaussian laser beam can be simulated by solving these two coupled equations. For this purpose, the Matlab solver called PDE (partial differential equations) based on the finite element method is used. Simulations are performed for low and high electrical conductive TE material by considering the system represented in figure 1. In both simulations, the thicknesses (L_1) of TE samples and the substrate (water) are taken equal to 450 μm and to ~ 3 mm, respectively. The thickness of the substrate is taken sufficiently large to prevent that the thermal wave reaches its rear side, as a consequence the Dirichlet conditions are imposed at this location. For the lateral sides, Neumann conditions are imposed. To observe the effect of the coating on the electrical potential distribution, in both cases a thin gold layer having a thickness (L_d) of 10 μm is used. The physical parameters of the different layers involved in these simulations are given in table 1. In order to be closer to our experimental conditions, the laser beam radius (R_l) is taken equal to 6 mm and the excitation frequency (f) is chosen in the range where the sample is thermally thin (1 Hz). In these simulations we assumed that \bar{q} is equal to zero.

Figure 2 exhibits the electric potential distribution in a TE material (Bi₂Ca₂Co_{1.7}O_x), presenting a relatively low electrical conductivity, and in the substrate on which this sample is placed. As it was expected, this figure shows that the electrical potential distribution in the TE material follows the

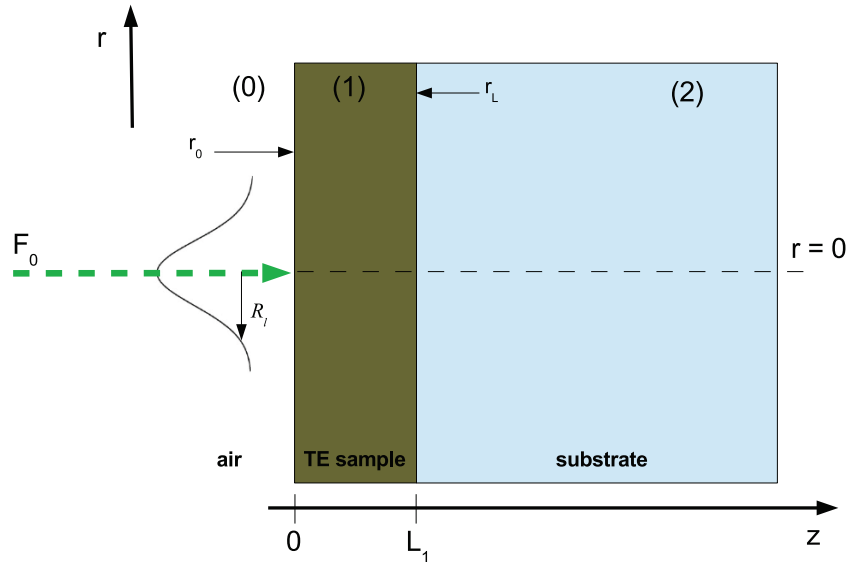


Figure 1. Geometry of the studied system used for the simulation and the modelization of the photothermoelectric signal.

Table 1. Physical parameters of the two thermoelectric materials simulated in this section ($\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$) and those of gold used as electrodes and water used as substrate at ambient temperature (20 °C).

Material	κ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	C_p ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	σ_e ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)	S ($\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$)	ϵ ($\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$)	ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$	1.6	479	500	150 [11]	—	5080 [12]
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$	1.3	202.2	510^4	-175	—	7220
Gold	317	129	45.610^6	—	—	19 400
Water	0.6	4185	5.510^{-4}	—	78.5	1000

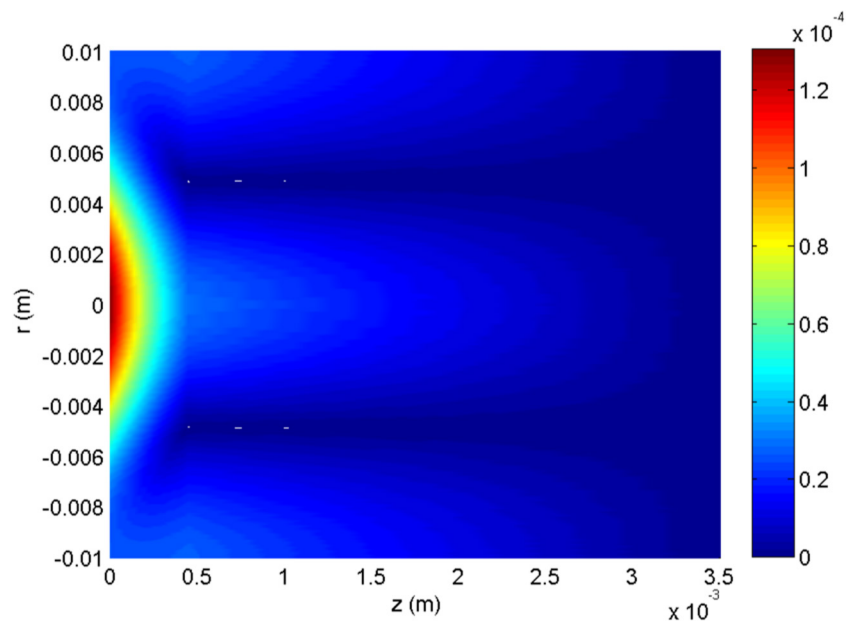


Figure 2. Simulation of the electrical potential amplitude (V) distribution in a thermoelectric material presenting low electrical conductivity ($\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$) subjected to a modulated Gaussian thermal excitation.

shape of the excitation thermal source (Gaussian shape). In this case, the assumption of a 1D heat propagation is not satisfied due to this inhomogeneous distribution. Then, thin gold layers are deposited at the sample faces, see figure 3. As a consequence, a complete electrical potential homogenization can be observed at the two faces, as it is shown on figure 4.

Now, the coating effect on the electrical potential distribution in the case of a high conductive material ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$) will be highlighted.

Figure 5 shows that the gold layers deposited on a TE material having a $\sigma_e = 510^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ allow a better electrical potential distribution but not a complete charges homogenization at

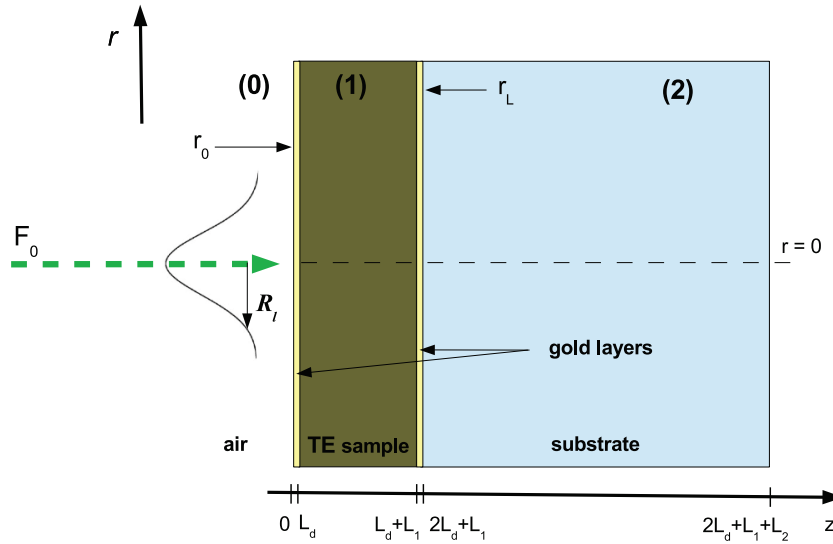


Figure 3. Geometry of the studied system used for the simulation and the modelization of the photothermoelectric signal after depositing two thin gold layers at the sample faces.

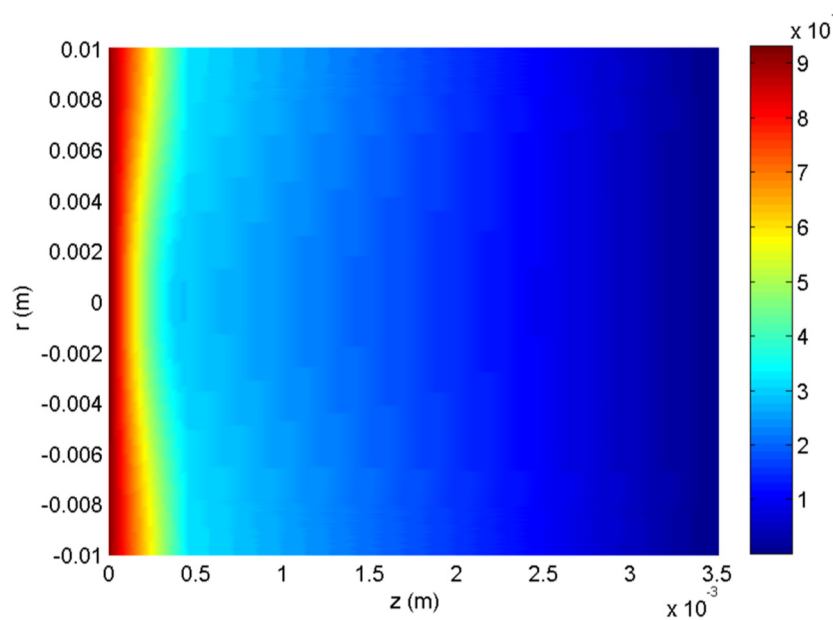


Figure 4. Simulation of the influence of the deposition of two gold layers on the electrical potential amplitude (V) distribution in a $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ sample subjected to a modulated Gaussian thermal excitation.

the sample faces. Consequently, an influence of the electrical contacts position allowing the photothermoelectric signal collection appears. The access to thermal properties of such TE materials by the PTE technique can be achieved by following two ways. The first consists of depositing a thicker gold layer allowing a complete potential homogenization on the sample faces. In this case, the $\text{PTE}_{1\text{D}}$ model can be used. The second way to follow consists of developing a new PTE model taking into account the positions of the electrical contacts on the sample faces.

Because the first solution is economically unsustainable (a huge gold quantity is needed to reach a complete potential homogenization), the second solution will be retained. We propose in the following section a new theoretical model

allowing the thermal characterization of all TE materials (with high or low electrical conductivity). In contrast to the $\text{PTE}_{1\text{D}}$ model, this new theory takes into account the contacts position as well as the laser beam radius.

2.2. Development of a photothermoelectric model taking into account the Gaussian shape of the laser beam

Considering a TE sample subjected to a modulated heating on its front face ($z = 0$), see figure 1. When the heating flux density displays a Gaussian distribution ($F(r, \omega) = \frac{F_0}{2} \exp(-r^2/R_l^2)$), the temperature distribution in the sample as function of its depth (z) and the exciting frequency can be written as:

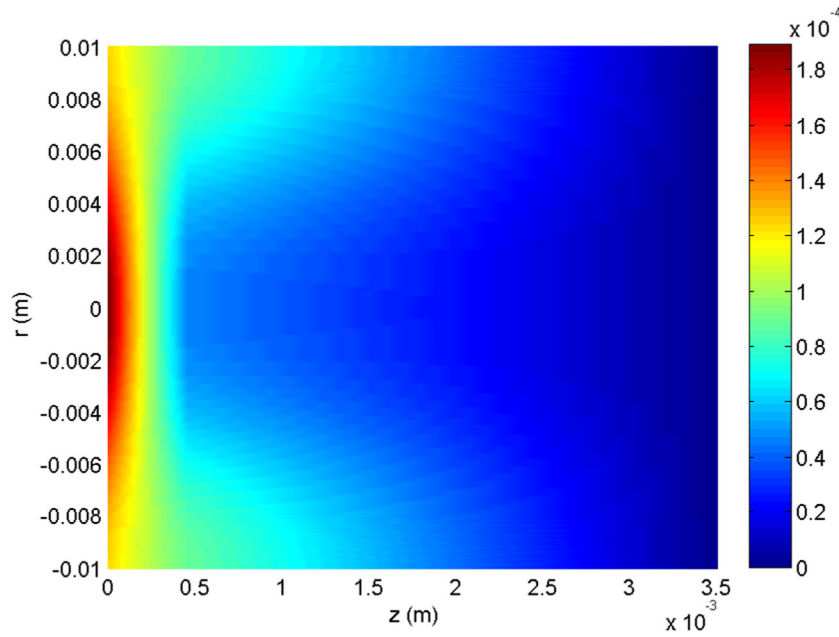


Figure 5. Simulation of the influence of the deposition of two gold layers on the electrical potential amplitude (V) distribution in a $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ sample subjected to a modulated Gaussian thermal excitation.

$$\begin{aligned} \bar{T}_{1(3D)}(r, z, \omega) &= 2R_l^2 \int_0^\infty \bar{T}_{1(1D)}(z, s_1(\lambda, \omega)) \\ &\times \exp(-\lambda^2 R_l^2/4) J_0(\lambda r) \lambda d\lambda. \end{aligned} \quad (4)$$

$$\bar{T}_{1(3D)}(r, z, \omega) = 2R_l^2 \int_0^\infty \frac{F_0}{2\kappa_1 s_1(1+B_{01})} \left[\frac{1 + \Gamma_{12} \exp(-2s_1(L_1 - z))}{1 - \Gamma_{10} \Gamma_{12} \exp(-2s_1 L_1)} \exp(-s_1 z) \right] \times \exp(-\lambda^2 R_l^2/4) J_0(\lambda r) \lambda d\lambda \quad (5)$$

This expression is obtained by applying the Hankel transforms and the Hankel inverse transforms to the equation describing the temperature distribution in the same sample when the thermal excitation is considered homogeneous [7, 8] ($\bar{T}_{1(1D)}$). F_0 represents the heat flux density generated by the light source at the center of the light spot ($r = 0$ and $z = 0$). J_0 is the zero-order Bessel function of the first kind, λ represents Hankel's variable which is a superposition of planar waves with different spatial frequencies [9]. s_1 is a complex thermal wave number given by:

$$s_1^2 = \lambda^2 + \sigma_1^2, \quad \sigma_1 = \frac{1+i}{\mu_1}, \quad \mu_1 = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_1}}.$$

Here, α_1 is the sample's thermal diffusivity. As the complex thermal wave number is dependent on λ , the thermal wave reflection coefficients in the case of a three dimensional (3D) heat propagation Γ_{ij} are given by [7, 9]:

$$\Gamma_{ij}(\lambda) = \frac{B_{ij}(\lambda) - 1}{B_{ij}(\lambda) + 1}, \quad B_{ij}(\lambda) = \frac{\kappa_i s_i(\lambda)}{\kappa_j s_j(\lambda)}.$$

The indexes i and j refer to the different layers represented on figure 1. Indexes 0, 1, 2 refer to the front layer, TE sample and the substrate, respectively. κ is the thermal conductivity. In contrary to the 1D heat conduction case where the thermal wave reflection coefficient is only dependent on the layers effusivities contrast, here Γ_{ij} is also dependent on the exciting frequency and the Hankel's variable.

After replacing $\bar{T}_{1(1D)}$ by its expression developed in [2], the temperature distribution in the sample is given by:

Since the sample is a TE material that exhibits a Seebeck coefficient (S_1), the generated voltage ($\Delta\bar{V}$) between two points located on its two faces ($z = 0$ and $z = L_1$) is given by:

$$\begin{aligned} \Delta\bar{V}(\omega) &= \bar{V}_1(r = r_0, z = 0, \omega) - \bar{V}_1(r = r_L, z = L_1, \omega) \\ &= -S_1 \times [\bar{T}_1(r = r_0, z = 0, \omega) - \bar{T}_1(r = r_L, z = L_1, \omega)]. \end{aligned} \quad (6)$$

r_0 and r_L are respectively the points at the surfaces $z = 0$ and $z = L_1$ where the electrical potentials are measured.

By introducing equations (5) in (6), the photothermoelectric signal that the TE sample generates is expressed by:

$$\begin{aligned} \Delta\bar{V}_{(3D)}(\omega) &= 2R_l^2 \int_0^\infty \frac{-S_1 F_0}{2\kappa_1 s_1(1+B_{01})} \left[\frac{1 + \Gamma_{12} \exp(-2s_1 L_1)}{1 - \Gamma_{10} \Gamma_{12} \exp(-2s_1 L_1)} \right] \\ &\times \exp(-\lambda^2 R_l^2/4) J_0(\lambda r_0) \lambda d\lambda \\ &- 2R_l^2 \int_0^\infty \frac{-S_1 F_0}{2\kappa_1 s_1(1+B_{01})} \left[\frac{(1 + \Gamma_{12}) \exp(-s_1 L_1)}{1 - \Gamma_{10} \Gamma_{12} \exp(-2s_1 L_1)} \right] \\ &\times \exp(-\lambda^2 R_l^2/4) J_0(\lambda r_L) \lambda d\lambda. \end{aligned} \quad (7)$$

This signal is dependent on the thermal properties of the TE sample, the electrical contacts positions and the laser beam radius. To remove any instrumental contribution which can affect this photothermoelectric signal, a normalization procedure should be performed. To achieve that, the substrate on which the TE sample is placed should be replaced by another substrate (e.g. air) having a known thermal effusivity. Hereinafter, the new signal generated by the TE sample when placed on air is written:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{V}_{s(3D)}(\omega) &= 2R_l^2 \int_0^\infty \frac{-S_l F(r, z = 0, \omega)}{2\kappa_l s_l (1 + B_{0l})} \left[\frac{1 + \Gamma_{l0} \exp(-2s_l L_l)}{1 - \Gamma_{l0}^2 \exp(-2s_l L_l)} \right] \\ &\quad \times \exp(-\lambda^2 R_l^2 / 4) J_0(\lambda r_0) \lambda d\lambda \\ -2R_l^2 \int_0^\infty &\frac{-S_l F(r, z = 0, \omega)}{2\kappa_l s_l (1 + B_{0l})} \left[\frac{(1 + \Gamma_{l0}) \exp(-s_l L_l)}{1 - \Gamma_{l0}^2 \exp(-2s_l L_l)} \right] \\ &\quad \times \exp(-\lambda^2 R_l^2 / 4) J_0(\lambda r_L) \lambda d\lambda. \end{aligned} \quad (8)$$

The ratio of $\bar{V}_{(3D)}(\omega)$ to $\bar{V}_{s(3D)}(\omega)$ gives the normalized photothermoelectric signal ($\bar{V}_{n(3D)}(\omega)$) free from all instrumental contributions:

$$\bar{V}_{n(3D)}(\omega) = \frac{\Delta \bar{V}_{(3D)}(\omega)}{\Delta \bar{V}_{s(3D)}(\omega)}. \quad (9)$$

When thermal effusivities of the front and back layers are known, the thermal diffusivity and effusivity of the TE material can be obtained by fitting equation (9) to the normalized experimental signal. This procedure will be referred in the following sections as PTE_{3D} technique.

3. Experiment

To demonstrate the consistency of our theoretical developments, two TE materials with high and low electrical conductivities are elaborated and then thermally characterized using the PTE technique. In this part, we describe the sample preparation procedure and the experimental device of the PTE technique.

3.1. Material synthesis

As high electrical conductive material, a Bismuth selenidotelluride ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$) sample was elaborated from pure elemental precursors [10] (Alfa Aesar) of bismuth (needles, 99.99%), tellurium (shots, 99.99%), and selenium (shots, 99.99%). Appropriate stoichiometric mixture of the elements were loaded in a 20 ml tungsten carbide ball mill jar, containing seven tungsten carbide 10 mm-diameter balls. The mixture was then subjected to mechanical alloying for 30 min divided in 15 cycles of 2 min each at 700 rpm in a Fritsch Pulverisette 7 (Fritsch GmbH) premium line device. The obtained powder was compacted using a spark plasma sintering (SPS) process in a graphite die of 15 mm diameter at a pressure of 25 MPa during 30 min at a temperature of 723 K.

As low electrical conductive material, a $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ sample was prepared by the classical solid state method [11]. Bi_2O_3 (99.9%, Aldrich), CaCO_3 ($\geq 99\%$, Aldrich), and Co_3O_4 (99.5%, Panreac) were mixed and milled in an agate ball mill for 2h at 300 rpm in acetone media. The resulting slurry was then sieved and the balls were washed with acetone to separate the grinding media and the powders mixture. The suspension was then totally dried under infrared radiation until a soft brownish powder was obtained. The dry mixture was then calcined twice at 750 and 800 °C for 12h, with an intermediate manual milling, to decompose the CaCO_3 , uniaxially pressed at about 400 MPa and sintered at 800 °C for 24h with a final furnace cooling.

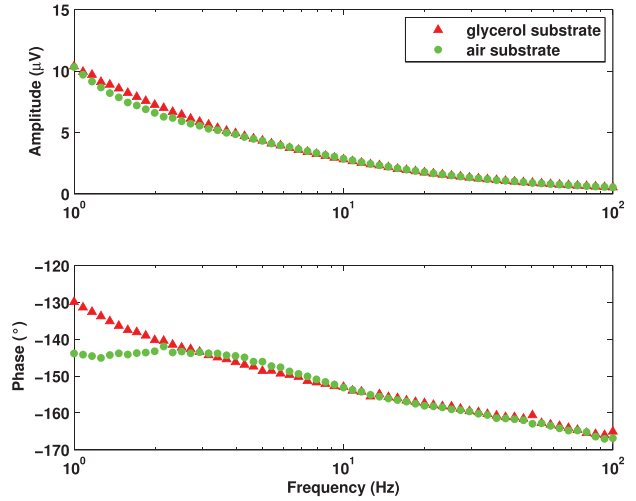


Figure 6. Frequency dependence of the photothermoelectric experimental signal (amplitude and phase) generated by the thermoelectric sample $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ at ambient temperature.

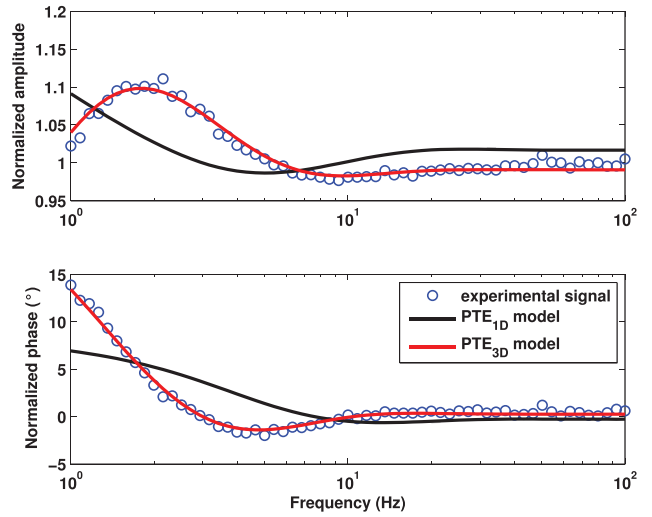


Figure 7. Normalized amplitude (upper plot) and phase (lower plot) of the photothermoelectric signal, plotted as a function of frequency. The circles represent the experimental data and the full lines represent the best fits of the 1D and the 3D models. The $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ sample has a thickness of 450 μm .

3.2. PTE technique setup

For each of the two studied materials, adapted samples were cut from the prepared rods. The $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ sample was square-shaped with parallel opposite faces, its side and thickness are around 3 mm and 609 μm , respectively. The geometry of the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ sample was round-shaped with parallel opposite faces, its diameter and thickness are about 15 mm and 450 μm , respectively.

In order to get equipotential surfaces on the $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ sample, a highly electrically conductive coating (gold) was deposited by sputtering (Q150R rotary pumped coating system) on its two faces. This will avoid a 3D effect at this location. In the purpose of reducing as much as possible the 3D effect, thin gold layers were also deposited on the faces of the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ sample. Then, two electrical leads connected to the electrodes were silver pasted and plugged into a

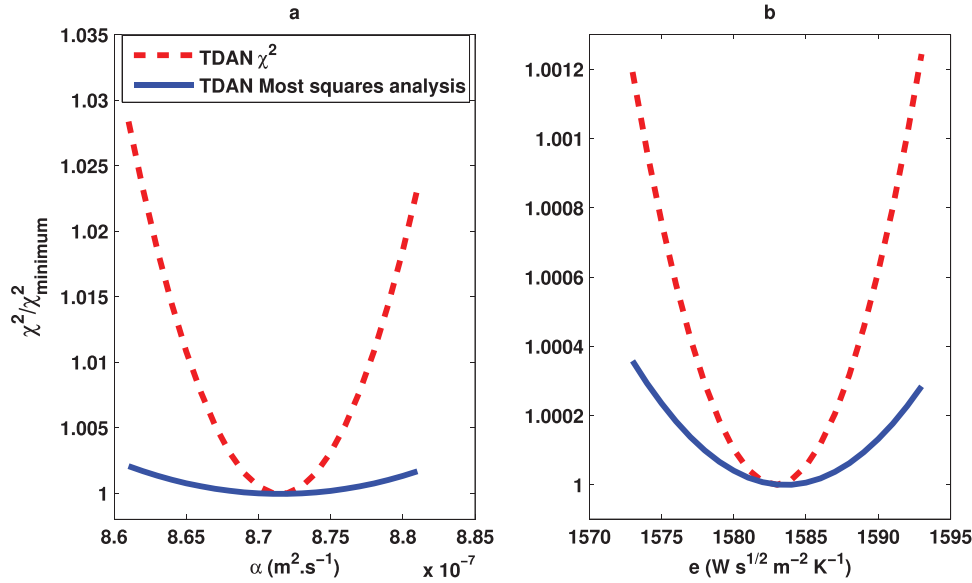


Figure 8. Most squares (full line) and least squares error analysis (dashed line) on thermal diffusivity (a) and effusivity (b) of the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ sample.

EG&G 7260 lock-in amplifier. Afterwards, the surfaces of the two studied samples were blackened in order to increase their light absorption.

To create a temperature difference and a voltage between the two faces of the TE sample, an internally modulated laser (Ventus VIS 532nm, Laser Quantum) was employed to illuminate the front sample’s face. For the frequency range used here ($1 < f < 100$ Hz), the temperature difference generated between the two sides of the sample is less than few hundreds of milli-Kelvin.

4. Experimental results and discussion

Amplitude and phase of the signal provided by the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ sample are presented in figure 6. The signal amplitude decreases with the exciting frequency because of the temperature difference decrease between the two sides of the sample. Amplitude ratios and phase differences were calculated, providing the normalized amplitude and phase represented in figure 7. As depicted on this figure, the model considering a 1D heat propagation in the sample ($\text{PTE}_{1\text{D}}$ model) is not able to fit the normalized experimental signal. Conversely, the model taking into account the Gaussian shape of the excitation ($\text{PTE}_{3\text{D}}$ model) described by equation (9) is successfully fitted to this experimental normalized signal using a non linear least square fitting procedure. To meet the requirements of the model (thermally thick substrates and negligible convection effect) and because of sensitivity, scans were performed in the frequency range of 1–100 Hz.

From the numerical analysis of the experimental signal, a thermal diffusivity $\alpha_1 = (8.71 \pm 0.3) \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and a thermal effusivity $e_1 = (1582 \pm 72) \text{ W s}^{1/2} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ were obtained. Calculus gives a thermal conductivity $k_1 = (1.47 \pm 0.1) \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. The error values indicate the statistical uncertainties of the experimental results arising from the fit. The most-squares as well as the least-squares

Table 2. Thermal parameters retrieved from ($\text{PTE}_{3\text{D}}$) technique compared to those obtained by the PTR technique for a $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ sample at ambient temperature.

Thermal parameters	$\text{PTE}_{3\text{D}}$	PTR
α ($10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	8.71 ± 0.30	9.79 ± 0.02
e ($\text{W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$)	1582 ± 72	1432 ± 08
κ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	1.47 ± 0.10	1.42 ± 0.01

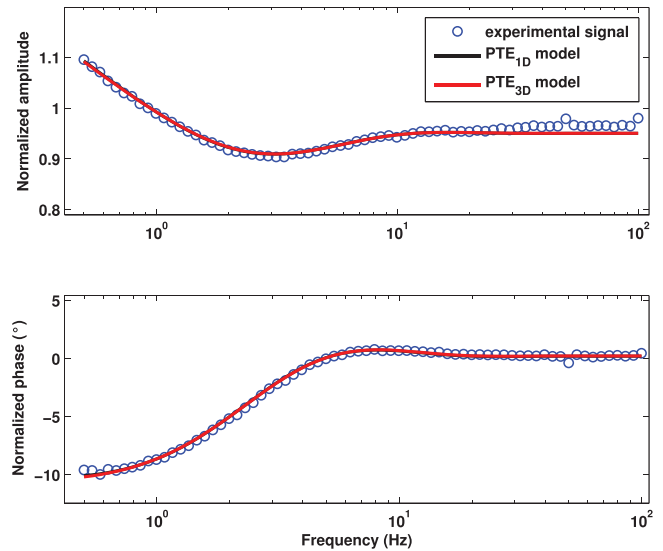


Figure 9. Normalized amplitude (upper plot) and phase (lower plot) of the photothermoelectric signal, plotted as a function of frequency. The circles represent the experimental data and the full lines represent the best fits of the 1D and the 3D models. The $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ sample has a thickness of $609 \mu\text{m}$.

error analysis [13] represented in figure 8 exhibit a single and identical minimum in the case of thermal diffusivity (figure 8(a)) and effusivity (figure 8(b)). This single minimum means that the calculated solution is unique (if the most squares error analysis shows a flat line, it indicates a multi-fold degeneracy

Table 3. Thermal parameters retrieved from PTE_{3D} and PTE_{1D} techniques compared to those obtained by the PTR technique for a Bi₂Ca₂Co_{1.7}O_x sample at ambient temperature.

Thermal parameters	PTE _{1D}	PTE _{3D}	PTR
α ($10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	6.57 ± 0.04	6.67 ± 0.15	6.32 ± 0.05
e ($\text{W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$)	1936 ± 12	1987 ± 87	2018 ± 23
κ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	1.57 ± 0.02	1.62 ± 0.10	1.60 ± 0.02

which means that the fit parameter satisfies more than one solution for the same experimental data).

In order to validate this new technique, the obtained thermal parameters were compared to those obtained by the photothermal radiometry (PTR) on the same sample. The PTR technique is well described in the article of Depriester *et al* [14]. As it can be seen in table 2, the PTE_{3D} calculated thermal conductivity is in close agreement with the one obtained by the PTR technique. The deviation between the two conductivities is less than 4%, confirming a good accuracy of the PTE_{3D} technique.

The experimental signals generated by the low conductive TE material (Bi₂Ca₂Co_{1.7}O_x) are processed by following the same procedure already met in the case of the high conductive material, see figure 9. As we deposited thin gold layers on the two faces of the sample, the PTE_{1D} model was also fitted to the same experimental signal. The two models, fitting very well the normalized experimental signal, are quasi-superposed. The results obtained by using PTE_{3D} and PTE_{1D} are reported in table 3. These results show that both PTE models (PTE_{1D} and PTE_{3D}) are suitable in the case of low conductive materials. In this case also, the PTR technique confirms the PTE results.

5. Conclusion

In this work, we have reported a simple tool allowing an accurate thermal characterization of high efficient thermoelectric materials. After being restricted to low conductive TE materials, the PTE technique was extended to the most conductive materials.

Simulations using the finite element method have shown that it is possible to use the PTE_{1D} model for the thermal characterization of materials with low electrical conductivities. This is possible by depositing thin conductive layers allowing the homogenization of the electrical potential distribution at the surfaces of the sample. When the TE materials electrical conductivity comes closer to the one of the deposited gold layer, which is the case for the most efficient TE materials, the deposit of a coating may be insufficient and the PTE_{1D} model is then no longer valid.

In this work, we demonstrated that thermal parameters can then be extracted from the photothermoelectric signal by taking into account the Gaussian form of the thermal excitation source (PTE_{3D}). The formalism of this new methodology is developed and a procedure for extracting thermal parameters is also proposed. Thermal parameters retrieved by the PTE technique are confirmed by those obtained by the conventional PTR technique. One of the main advantages of this approach is the non use of a temperature external sensor. In

this work, it was also demonstrated that thermal parameters (thermal diffusivity, effusivity and conductivity) of these materials can be simultaneously determined.

This study paves the way for further developments. Once thermal parameters of a TE material are known, the relative evolution of Seebeck coefficient can be obtained, in principle, from signal amplitude using the same configuration. Furthermore, transversal thermal conductivity could be obtained by the use of the PTE_{3D} model. This will be the subject of our next investigations.

Acknowledgments

This work was financially supported by ‘la région Hauts de France’, ‘le Syndicat Mixte de la Côte d’Opale’ and by the ‘Fond Européen de Développement Economique Régional’. M A Madre and A Sotelo acknowledge MINECO-FEDER (project MAT2013-46505-C3-1-R) and Gobierno de Aragon-FEDER (Grupo de Investigacion Consolidado T12) for financial support.

References

- [1] Rowe D 2006 *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano 1014* (Boca Raton, FL: CRC Press)
- [2] Kuriakose M, Depriester M, Yu King R C, Roussel F and Sahraoui A H 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 044502
- [3] Touati K, Depriester M, Kuriakose M and Sahraoui A H 2015 New methodology for the thermal characterization of thermoelectric liquids *Rev. Sci. Instrum.* **86** 094901
- [4] Touati K, Depriester M, Sahraoui A H, Tripon C and Dadarlat D 2016 Combined photopyroelectric-photothermoelectric detection for thermal characterization of liquid thermoelectrics *Thermochimica Acta* **642** 39–44
- [5] Goupil C, Seifert W, Zbrocki K, Miller E and Snyder G J 2011 Thermodynamics of thermoelectric phenomena and applications *Entropy* **13** 1481
- [6] Antonova E E and Looman D C 2005 Finite elements for thermoelectric device analysis in ANSYS *24th Int. Conf. on Thermoelectrics* pp 215–8
- [7] Mandelis A 2001 *Diffusion-Wave Fields: Mathematical Methods and Green Functions* (New York: Springer)
- [8] Qu H, Wang C, Guo X and Mandelis A Reconstruction of depth profiles of thermal conductivity of case hardened steels using a three-dimensional photothermal technique *J. Appl. Phys.* **104** 113518
- [9] Fabbri L and Cernuschi F 1997 Finite laser beam size effects in thermal wave interferometry *J. Appl. Phys.* **82** 5305–11
- [10] Lognoné Q *et al* 2014 Quantitative texture analysis of spark plasma textured n-Bi₂Te₃ *J. Am. Ceram. Soc.* **97** 2038–45
- [11] Madre M A, Rasekh S, Touati K, Salvador C, Depriester M, Torres M A, Bosque P, Diez J C and Sotelo A 2017 From nanosized precursors to high performance ceramics: the case of Bi₂Ca₂Co_{1.7}O_x *Mater. Lett.* **191** 14–16
- [12] Sotelo A *et al* 2011 Solution-based synthesis routes to thermoelectric Bi₂Ca₂Co_{1.7}O_x *J. Eur. Ceram. Soc.* **31** 1763–9
- [13] Menon P C, Rajesh R N and Glorieux C 2009 High accuracy, self-calibrating photopyroelectric device for the absolute determination of thermal conductivity and thermal effusivity of liquids *Rev. Sci. Instrum.* **80** 054904
- [14] Depriester M, Hus P, Delenclos S and Sahraoui A H 2005 New methodology for thermal parameter measurements in solids using photothermal radiometry *Rev. Sci. Instrum.* **76** 074902

Résumé

Ce mémoire d'Habilitation à Diriger les Recherches présente une synthèse de mes travaux de recherche au sein de l'UDSMM. Les thématiques abordées concernent de manière générale l'étude des phénomènes de transport thermique. Une partie des résultats obtenus à l'aide de techniques photothermiques est exposée. Nous avons utilisé d'une part la radiométrie infrarouge et d'autre part une nouvelle technique photothermique que nous avons développée au sein du laboratoire : la photothermoélectricité. Dans cette technique, la force électromotrice générée en régime harmonique par un matériau thermoélectrique est analysée afin de déterminer les paramètres thermiques. Elle constitue un moyen simple de déterminer la conductivité thermique des thermopiles, paramètre crucial dans leurs performances. Un développement théorique tenant compte du couplage thermique/électrique a permis de mettre en évidence une contribution des porteurs de charge aux mécanismes de transport thermique.

Différents types de matériaux ont été étudiés à l'aide de l'une ou l'autre de ces techniques, dont des matériaux thermoélectriques à l'état solide ou liquide. À la fin de ce rapport, quelques voies sont envisagées pour la suite de ce travail aussi bien dans le domaine de l'instrumentation que dans celui du développement de nouveaux matériaux thermoélectriques.

Mots clés : photothermie, thermoélectricité, transfert thermique, régime harmonique, radiométrie infrarouge, composites, problèmes inverses.