

N° d'ordre : 3485

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT EN COTUTELLE**

Centre de Recherche : Centre des Sciences des Matériaux

Structure de Recherche : Laboratoire des Matériaux Composites, Polymères et Environnement

Discipline : Science Des Matériaux

Spécialité : Physique et science des matériaux

&

Unité de recherche à ULCO : Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires
EA 4476 (UDSMM)

Discipline : Science physique

Spécialité : Milieux denses, matériaux et composants

Présentée et soutenue le 29/06/2021 par :

Nassima RADOUANE

Élaboration de composites verre de phosphate de zinc/ graphite : modélisation et étude expérimentale des paramètres de transport thermoélectriques

JURY

M. Yassine HASSOUNI	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V- Rabat	Président
M ^{me} . Aicha GUESSOUS	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V- Rabat	Rapporteuse/Examinatrice
M. Bertrand LENOIR	PES, Institut Jean Lamour - Université de Lorraine-Nancy	Rapporteur/Examinateur
M. Franck GASCOIN	PES, École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen	Rapporteur/Examinateur
M. Michael DEPRIESTER	PH, Université du Littoral Côte d'Opale-Dunkerque	Co-encadrant
M. Bennaceur OUAKI	PES, École Nationale Supérieure des Mines de Rabat	Co-encadrant
M. Abdelkrim MAAROUFI	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat	Directeur de thèse
M. Abdelhak HADJ SAHRAOUI	PES, Université du Littoral Côte d'Opale-Dunkerque	Co-directeur de thèse

Année Universitaire : 2020/2021

Remerciements

Cette thèse a été préparée en cotutelle dans les deux organismes suivants :

- le Laboratoire des Matériaux Composites, Polymères et Environnement (LMCPE) à la Faculté des Sciences de Rabat (FSR) de l'Université Mohammed V (UM5) sous la direction de M. Abdelkrim MAAROUFI PES à la faculté des sciences Rabat et l'encadrement de M. Bennaceur OUAKI PES à l'École Nationale Supérieure des Mines de Rabat
- l'Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires EA 4476 (UDSMM) à l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO) de Dunkerque sous la direction de M. Abdelhak HADJ SAHRAOUI PES à L'Université du Littoral Côte d'Opale et l'encadrement du M. Michael DEPRIESTER PH à L'Université du Littoral Côte d'Opale.

Je suis très reconnaissante à M. Abdelkrim MAAROUFI, PES à la faculté des sciences Rabat et également mon directeur de thèse qui m'a toujours soutenu et encouragé à poursuivre mon projet malgré de nombreuses difficultés. Son professionnalisme et son expérience m'ont permis de faire ressortir le meilleur de mes résultats expérimentaux et de rédiger ce manuscrit.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à M. Abdelhak HADJ SAHRAOUI PES à L'Université du Littoral Côte d'Opale, mon directeur de thèse et directeur du laboratoire (UDSMM), pour m'avoir accueilli dans son équipe, ainsi que pour ses conseils et son aide approfondie, ses discussions fructueuses et sa sagesse qui ont été bénéfiques pour le présent travail. Qu'il soit aussi remercié pour sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués.

Les mots sont faibles pour remercier M. Michael DEPRIESTER, Maître de conférences-HDR à l'Université du Littoral Côte d'Opale et mon encadrant, pour

tout ce qu'il m'a apporté durant l'élaboration de ce travail au niveau théorique et expérimental. Il a également été directement impliqué dans mes recherches. Sa disponibilité, son aide et son soutien ont été inestimables.

Je tiens à remercier chaleureusement M. Bennaceur OUAKI, PES à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Rabat et mon encadrant pour son soutien et ses encouragements tout au long de la période de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à M^{me}. Aicha GUESSOUS, PES à la faculté des sciences de Rabat-Université Mohammed V qui a bien voulu examiner ce travail de thèse et qui a acceptée d'assister à ma soutenance. J'exprime ma gratitude à M. Bertrand LENOIR, PES à l'Institut Jean Lamour - Université de Lorraine pour le temps et l'expertise qu'il a consacré à l'évaluation de ce travail, ainsi que pour sa participation à ma soutenance.

Je tiens aussi à adresser mes remerciements à M. Franck GASCOIN, PES à l'École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen d'avoir accepté d'examiner ce travail de thèse et d'avoir assister à ma soutenance.

Ma gratitude s'étend également à M. Yassine HASSOUNI, PES à la faculté des sciences de Rabat-Université Mohammed V. Je le remercie d'avoir accepté d'être président du jury.

Je suis ainsi reconnaissante à M. Dharmendra PRATAP SINGH, Maître de Conférences à l'ULCO, pour son aide et son soutien tout au long de ce travail. Je tiens à exprimer ma gratitude à M. Benoît DUPONCHEL, Ingénieur de recherche à l'UDSMM, pour son travail et sa disponibilité. Sa grande expérience et sa connaissance approfondie des différentes techniques expérimentales m'ont permis d'apprendre à ses côtés et d'obtenir les résultats sans lesquels ce présent travail n'aurait pas été possible.

Je tiens à remercier M. Benoit ESCORNE, Technicien à l'ULCO, pour son expertise, son soutien à la mise au point de dispositifs expérimentaux et toute son aide.

J'ai été ravie de la chance de travailler avec les collègues de la MREI1. J'ai partagé avec eux de nombreux moments de mon travail et de mon temps libre : Fabrice GOUTIER, Stéphane LONGUEMART, Abdelylah DAOUDI, Mathieu BARDOUX, Yahia BOUSSOUALEM, Lucette TIDAHY, Christophe POUPIN, Abdelaziz ELASS, Philippe HUS, Sylvain DELENCLOS, Corinne KOLINSKY, Patrick ROPA et autres.

Je suis particulièrement reconnaissante à Véronique et Virginie pour leur aide administrative indispensable.

Je suis également reconnaissante à mes collègues doctorants et docteurs du LMCPE : Maryama, Noura, Najoua, et Mohammed et de l'UDSMM : Shivani, Asmita, Miriam, Layla, Kirill, Atul et autres pour les bons moments qui resteront dans ma mémoire. Je serai toujours heureuse et honorée de partager ce long chemin avec vous. Et je vous remercie d'avoir contribué à la réalisation de ce travail, je vous en suis très reconnaissante.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à ma famille, mes amis et à tous ceux qui m'ont soutenu tout au long de mon parcours.

Enfin, je remercie le soutien financier de ce travail par la bourse d'excellence du Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST) au Maroc et par l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO) de Dunkerque, dans le cadre d'une cotutelle entre l'UM5 (LMCPE) de Rabat et l'ULCO de Dunkerque (UDSMM).

“The challenges in our lives are there to STRENGTHEN
our CONVICTIONS. They are NOT there to run us
over.”

Nick Vujicic

Résumé

Les travaux de recherche effectués dans le cadre de cette thèse ont consisté à élaborer des composites à base du verre de phosphate de zinc (45mol.%ZnO-55mol.%P₂O₅), chargés par différentes fractions volumiques en graphite afin d'étudier leurs propriétés thermoélectriques. Les caractérisations structurales des matériaux composites obtenus ont été effectuées en utilisant différentes techniques comme la diffraction de rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Puis, leurs paramètres de transport thermoélectriques ont été déterminés à travers la mesure des grandeurs physiques suivantes : la conductivité électrique (σ), la conductivité thermique (κ) et le coefficient Seebeck (S). Les résultats obtenus ont été ajustés en utilisant les modèles de la théorie des milieux effectifs pour chacun de ces paramètres. À partir de ces résultats, le facteur de mérite ($ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa}$) quantifiant la performance thermoélectrique des composites étudiés a été calculé en fonction de la concentration en graphite. Cette analyse a permis de montrer que le facteur de mérite des matériaux composites obtenus dépend de manière significative de la concentration en graphite et montrent une valeur maximale de ZT vers 5 %vol. Une signature d'un mécanisme de percolation a été observée à la fois sur la conductivité électrique effective et sur le rapport κ/S effectif. Un décalage entre les seuils de percolation de chacun de ces paramètres effectifs a été observé. Nous avons montré que le maximum observé de la valeur de ZT s'explique par le décalage entre ces seuils. Nous avons avancé l'hypothèse d'un mécanisme de conduction électrique par effet tunnel entre amas de graphite pour expliquer que la manifestation de la percolation sur la conductivité électrique survient à des concentrations inférieures à celle sur le rapport κ/S .

Mots clés : Thermoélectricité, Conductivité thermique, Conductivité électrique, Effet Seebeck, Théorie des milieux effectifs, Composite, Verre de phosphate, Graphite.

Abstract

The research carried out in the framework of this thesis has consisted in the development of zinc phosphate glass (45mol. %ZnO-55mol. %P₂O₅) based composites, loaded by different graphite fractions, to study their thermoelectric properties. The structural characterizations of the obtained composites were carried out using different techniques such as X-ray Diffraction (DRX), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Then, their thermoelectric transport parameters were determined by measuring the following physical quantities : the electrical conductivity (σ), the thermal conductivity (κ) and the Seebeck coefficient (S). The obtained results were fitted using effective medium theory for each parameter. Based on these results, the figure of merit ($ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa}$) quantifying the thermoelectric performance of the elaborated composites was calculated as a function of graphite concentration. This study showed that the figure of merit depends on the volumique concentration of graphite and shows a maximum at 5 vol.%. A signature of a percolation mechanism was observed on both the effective electrical conductivity σ and the effective κ/S ratio. A shift in percolation thresholds between each of these effective parameters was observed. We have demonstrated that the observed maximum in ZT value is due to this shift. To explain this behavior, we suggest an electrical conduction mechanism by a tunneling effect between graphitic clusters.

Keywords : Thermoelectricity, Thermal conductivity, Electrical conductivity, Seebeck effect, Effective medium theory, Phosphate glass, Composite, Graphite.

Table des matières

Remerciements	1
Résumé	5
Abstract	6
Table des figures	18
Liste des tableaux	19
Nomenclature	20
Introduction générale	22
1 Généralités sur les matériaux thermoélectriques	26
1.1 Introduction	27
1.2 Approche thermodynamique de la thermoélectricité	27
1.2.1 Formalisme d'Onsager	27
1.2.2 Relations d'Onsager appliquées à la thermoélectricité	28
1.2.3 Facteur de mérite thermoélectrique	30
1.2.4 Efficacité de conversion de la chaleur en électricité	32

1.2.5	Considérations sur la mesure des paramètres de transport	33
1.3	Matériaux thermoélectriques conventionnels	35
1.3.1	Le tellure de bismuth et ses dérivés	36
1.3.2	Le tellure de plomb et ses dérivés	37
1.3.3	Les composés de type TAGS (Te-Ag-Ge-Sb)	38
1.3.4	Les alliages Germanure de Silicium	38
1.4	Progrès récents des matériaux thermoélectriques	38
1.4.1	Oxydes thermoélectriques	39
1.4.2	Structures de la famille des BiCuSeO	41
1.4.3	Matériaux métalliques et intermétalliques	41
1.4.4	Alliages à base de Germanure de Silicium	43
1.5	Matériaux thermoélectriques organiques	44
1.6	Généralités sur les verres de phosphates	47
1.6.1	Verres de phosphate en système binaire	52
1.6.2	Propriétés thermoélectriques du verre de zinc de phosphate	54
1.7	Généralités sur le graphite	55
1.8	Conclusion	57
2	Principales méthodes de caractérisation des paramètres de transport des matériaux thermoélectriques	59
2.1	Introduction	60
2.2	Techniques de mesure de la conductivité thermique	60
2.2.1	Radiométrie photothermique infrarouge	60
2.2.2	Méthode ou technique Flash	63
2.2.3	Technique photothermoélectrique	64
2.2.4	Méthode "Hot Disk"	67
2.3	Techniques de mesure de la conductivité électrique	68
2.3.1	Méthode des quatre pointes	68

2.3.2	Mesure par spectroscopie d'impédance	70
2.4	Méthodes de mesure du Coefficient Seebeck	72
2.5	Conclusion	75
3	Paramètres de transport thermoélectriques dans les matériaux	
	composites	76
3.1	Introduction	77
3.2	Approches théoriques	78
3.2.1	Phénomènes de percolation	78
3.2.2	Théorie des milieux effectifs	79
3.2.3	Coefficient Seebeck dans les milieux effectifs	80
3.2.4	Notes sur la forme de la formule de Sonntag	82
3.2.5	Discussion sur l'expression de la loi régissant le coefficient	
	Seebeck effectif dans les composites	84
3.3	Évolution théorique des paramètres de transport thermoélectriques	97
3.3.1	Conductivité électrique	98
3.3.2	Conductivité thermique	100
3.3.3	Évolution théorique du rapport S_e/κ_e dans les composites	101
3.4	Facteur de mérite ZT	102
3.5	Décalage des seuils de percolation	103
3.6	Conclusion	108
4	Étude expérimentale des propriétés thermoélectriques des composites verre de phosphate de zinc/graphite	110
4.1	Introduction	111
4.2	Élaboration des matériaux	111
4.2.1	Préparation du verre de phosphate de zinc	111
4.2.2	Préparation des composites ZPG/Gr	112

4.3	Caractérisation structurale des composites ZPG/Gr	113
4.3.1	Diffraction des rayons X	114
4.3.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	115
4.3.3	Microscope électronique à balayage	118
4.4	Étude des propriétés thermiques des composites ZPG/Gr	122
4.4.1	Dispositif expérimental	122
4.4.2	Résultats	123
4.4.3	Modélisation du comportement thermique	125
4.5	Etude du comportement électrique des composites ZPG/Gr	127
4.5.1	Dispositif de mesure	127
4.5.2	Résultats	129
4.6	Mesure du coefficient Seebeck	130
4.6.1	Développement et mise au point d'un banc de mesure	130
4.6.2	Résultats	132
4.6.3	Modélisation du coefficient Seebeck	133
4.7	Étude du comportement thermoélectrique des composites ZPG/Gr	134
4.7.1	Facteur de puissance thermoélectrique	134
4.7.2	Facteur de mérite thermoélectrique du composite	135
4.8	Étude des propriétés de transport en tenant compte de la porosité des composites	137
4.8.1	Détermination de la masse volumique des composites ZPG/Gr et de leur porosité	138
4.8.2	Modèle du milieu effectif pour un composite à trois phases	142
4.9	Discussion des résultats	149
4.10	Conclusion	154
	Conclusion générale	156

Table des figures

1.1	Évolution de la conductivité électrique, de la conductivité thermique, du coefficient Seebeck et du pouvoir thermoélectrique en fonction de la concentration des porteurs de charges dans un matériau thermoélectrique [1].	36
1.2	Structure cristalline des composés : (a) Na_xCoO_2 , (b) $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (CCO) et (c) $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ [2].	40
1.3	Valeurs du ZT de diverses familles Zintl représentatives, notamment $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Sb}_{11}$ (14-1-11), $\text{Eu}_{11}\text{Cd}_{4.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Sb}_{12}$ (11-6-12), $\text{Ca}_5\text{In}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Sb}_6$ (5-2-6), $\text{Sr}_3\text{Ga}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{Sb}_3$ (3-1-3), $\text{Ca}_9\text{Zn}_{4.6}\text{Sb}_9$ (9-4.5-9), $\text{Eu}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Ca}_{0.4}\text{Mg}_2\text{Bi}_2$ (1-2-2), $\text{Mg}_{3.05}\text{Nb}_{0.15}\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.49}\text{Te}_{0.01}$ (type n 1-2-2), et $\text{K}_{0.99}\text{Ba}_{0.01}\text{AlSb}_4$ (type n 1-1-4). Les lignes pointillées représentent les phases Zintl de type n et les lignes pleines représentent les phases Zintl de type p [3].	42
1.4	Représentation schématique de la structure cristalline et vitreuse modélisée par Zachariasen [4].	48
1.5	Approche structurale des unités tétraédriques de phosphate - atomes d'oxygène (bleu) reliés à un atome de phosphore (vert).	51

1.6	Schéma des structures de réseau défini par Hoppe pour les verres de phosphate binaires correspondant aux trois régions caractéristiques déterminées par N_{TO} [5].	53
1.7	Structure du graphite [6].	57
2.1	Schéma de principe de la détection photothermique par radiométrie infrarouge	62
2.2	Configuration de mesure de la diffusivité thermique par la méthode Flash.	64
2.3	Principe de mesure des paramètres thermiques des matériaux thermoélectriques par la technique PTE [7].	65
2.4	Schéma de principe de la méthode Hot Disc.	67
2.5	Représentation schématique de la sonde à 4 pointes [8].	69
2.6	Schéma du dispositif porte échantillon utilisé en spectroscopie d'impédance.	70
2.7	Circuit électrique équivalent de l'échantillon utilisé en spectroscopie d'impédance.	71
2.8	Exemple d'évolution de σ_{ac} en fonction de la fréquence. La composante continue de la conductivité électrique est obtenue en extrapolant la zone basse fréquence de la courbe jusqu'à $f \rightarrow 0$	72
2.9	Configuration de mesure du coefficient Seebeck, avec des thermocouples utilisés pour les mesures simultanées des températures et des potentiels électriques.	73
2.10	Différentes géométries pour la mesure du coefficient de Seebeck :	
	(a) géométrie à 2 points où les thermocouples sont encastrés dans des blocs chauffants, (b) méthode à 4 points hors axe où les thermocouples entrent en contact avec le côté de l'échantillon, et (c) Méthode à 4 points uniaxe proposée par Iwanaga <i>et al.</i> [9].	74

3.1	Représentation de l'empilement de 2 couches thermoélectriques à l'origine de la tension Seebeck effective V_e sous l'action de la différence de température $T_0 - T_2$.	89
3.2	Représentation d'un l'empilement de 2 couches. Le gradient de température est à l'origine d'un flux thermique. La composante électrique du flux de chaleur q' y est tracée telle que prévue par les équations 3.35 et 3.36.	92
3.3	Représentation d'un l'empilement de 2 couches. Le gradient de température est à l'origine d'un flux thermique. Les contributions des phonons q_{Li} et des charges q'_i au flux thermique diffèrent en valeur selon la couche i considérée. La somme de ces contributions donnant le flux de chaleur total q est constante dans les différentes couches. Le flux de chaleur q y est représenté tel que prévu par les équations 3.39 et 3.40.	94
3.4	Évolution de la conductivité électrique en fonction de la fraction volumique de l'inclusion pour différentes valeurs de : a) la conductivité électrique de l'inclusion σ_f , b) la conductivité électrique de la matrice σ_m et c) du facteur $A_\sigma = \frac{1-\varphi_\sigma}{\varphi_\sigma}$. Les paramètres utilisés dans ces simulations sont égales à : $\sigma_m=10^{-5}$ S.m ⁻¹ , $A_\sigma=30$, et $\sigma_f=500$ S.m ⁻¹ .	99
3.5	Évolution théorique de la conductivité thermique effective en fonction de la fraction volumique de l'inclusion pour différentes valeurs de la conductivité thermique (a) de la matrice (κ_m) et (b) de l'inclusion (κ_f). Les valeurs des paramètres constants sont : $\kappa_m=0,65$ W.m ⁻¹ .K ⁻¹ et $\kappa_f=38$ W.m ⁻¹ .K ⁻¹ .	100

3.6	Évolution du facteur S_e/κ_e effectif en fonction de la fraction volumique de l'inclusion pour différentes valeurs : a). du facteur S_m/κ_m , b). du facteur S_f/κ_f et c). du facteur $A_{\kappa/S} = \frac{1-\varphi\kappa/S}{\varphi\kappa/S}$. Les valeurs des paramètres utilisés dans la simulation sont : $S_f/\kappa_f=0,83 \text{ m.V.W}^{-1}$, $S_m/\kappa_m=10^4 \text{ m.V.W}^{-1}$, et $A_{\kappa/S} = 15$.	101
3.7	Variation du facteur de mérite effectif ZT_e , de la conductivité électrique effective σ_e et du rapport S_e^2/κ_e effectif en fonction de la fraction volumique en inclusion.	103
3.8	Évolution théorique de ZT_e en fonction de la fraction volumique φ_f de l'inclusion pour différentes valeurs de la conductivité électrique de la matrice et de celle de l'inclusion.	104
3.9	Evolution de ZT_e en fonction de la fraction volumique pour différentes valeurs du ratio S/κ de la matrice et de l'inclusion.	104
3.10	Évolution de κ_e/S_e , σ_e et ZT_e en fonction de la fraction volumique de l'inclusion en appliquant un décalage $\Delta\varphi = 4\%$.	105
3.11	Évolution du facteur de mérite effectif en fonction de la fraction volumique de l'inclusion pour différentes valeurs de $\Delta\varphi$.	106
3.12	Evolution du rapport $\frac{ZT_e(\Delta\varphi)}{ZT_e(\Delta\varphi=0)}$ en fonction du $\Delta\varphi$.	107
3.13	Représentation des valeurs maximales de ZT_e en fonction de $\Delta\varphi$ pour différentes valeurs de : (a) S_m/κ_m , (b) S_f/κ_f .	108
3.14	Représentation des valeurs maximales de ZT en fonction de $\Delta\varphi$ pour différentes valeurs de : (a) σ_m , (b) σ_f .	108
4.1	Étapes de fabrication des composites ZPG/Gr.	113
4.2	Spectres de diffraction des rayons X pour la matrice pure et pour les composites ZPG/Gr à 3%vol. et à 12%vol. de graphite. L'encart en trait pointillés correspond au modèle [JCPDS n°75-1621].	114

4.3	Les spectres FTIR de la matrice ZPG et des composites à différentes fractions volumiques.	116
4.4	Attribution des bandes des spectres FTIR dans la zone de $[1\ 400\ \text{cm}^{-1} - 400\ \text{cm}^{-1}]$ de la matrice ZPG et ses composites à base de graphite à différentes fractions volumiques.	117
4.5	Micrographie MEB de particules de graphite ($\times 2500$).	119
4.6	Micrographies MEB de composites ZPG/Gr ($\times 1000$) (a) matrice pure, (c) ZPG/Gr 3% vol., (e) ZPG/Gr 12% vol. avec les analyse EDX correspondantes respectivement (b), (d) et (f).	120
4.7	Images de microscopie électronique à balayage (MEB) pour : a) ZPG/3Vol.%, a') ZPG/5Vol.% et a'') ZPG/8Vol.% avec mapping par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDX) pour : b), b'), b'') pour la répartition du carbone, c), c'), c'') pour la répartition du zinc, d), d'), d'') pour la répartition des phosphate et e), e'), e'') pour la répartition de l'oxygène.	121
4.8	Évolution expérimentale de la phase normalisée de différents composites ZPG/Gr. Les traits continus représentent les meilleurs ajustements numériques.	124
4.9	Évolution de la conductivité thermique en fonction de la fraction volumique en inclusions. Les tirets représentent un guide pour les yeux.	125
4.10	Ajustements numériques de la conductivité thermique expérimentale par les modèles de Nan et de Landauer.	128

4.11	Conductivité électrique en fonction de la fraction volumique des particules de graphite. Les lignes pleines et les cercles pleins présentent respectivement l'ajustement numérique par la théorie du milieu effectif et l'évolution expérimentale de la conductivité électrique des composites ZPG/Gr.	129
4.12	Géométrie du dispositif de mesure du coefficient Seebeck. Les thermocouples positionnés sur chacune des faces, permettent à la fois la mesure de la température et du potentiel électrique en un même point.	131
4.13	a) Représentation schématique de l'instrument Seebeck uniaxial à 2-points et b) la mise en œuvre de l'installation.	132
4.14	Évolution du coefficient Seebeck en fonction de la fraction volumique du graphite.	134
4.15	Ajustement des données expérimentales du paramètre κ/S avec la TME.	135
4.16	Évolution du facteur de puissance en fonction de la fraction volumique en graphite. Les tirets représentent un guide pour les yeux.	136
4.17	Évolution du facteur de mérite en fonction de la fraction volumique de l'inclusion.	137
4.18	Évolution de la valeur du facteur de mérite expérimental et effectif en fonction de la fraction volumique de l'inclusion.	138
4.19	Représentation schématique du montage de mesure de la masse volumique selon le principe de la poussée d'Archimède.	139
4.20	Variation de la densité théorique et expérimentale en fonction de la fraction volumique	141
4.21	Variation de la porosité en fonction de la fraction volumique en graphite	142

4.22	Conductivité thermique expérimentale des composites verre de phosphate de zinc/graphite. Le trait continu représente l'ajustement numérique par l'intermédiaire de la théorie des milieux effectifs pour un système à trois phases.	144
4.23	conductivité électrique expérimentale des composites verre de phosphate de zinc/graphite. Le trait continu représente l'ajustement numérique par l'intermédiaire de la théorie des milieux effectifs pour un système à trois phases.	145
4.24	Évolution du rapport κ/S expérimental des composites verre de phosphate de zinc/graphite. Le trait continu représente l'ajustement numérique par l'intermédiaire de la théorie des milieux effectifs pour un système à trois phases.	147
4.25	Évolution avec la concentration en graphite du facteur de mérite calculée à partir de la valeur des paramètres de transport ajustés pour un système à trois phases.	148
4.26	Évolution du rapport κ/S et σ en fonction de la fraction volumique en inclusions. Les fractions volumiques en graphite ont été calculées en tenant compte de la porosité des composites.	151
4.27	Interdépendance des paramètres du transport du rapport κ/S et de la conductivité électrique σ pour la détermination du facteur de mérite ZT . Les fractions volumiques en graphite ont été ici calculées en tenant compte de la porosité des composites.	153

Liste des tableaux

1.1	Résumé des propriétés TE de certains composites TE inorganiques/organiques typiques à 300 K	47
1.2	Classification des oxydes selon leur aptitude à la vitrification d'après Zachariasen [4].	49
3.1	Valeurs des paramètres physiques utilisés dans le calcul des propriétés de transport effectives de ce chapitre.	98
4.1	Attribution des bandes aux vibrations moléculaires.	118
4.2	Résultats de l'analyse élémentaire MEB-EDX des composites ZPG/Gr.	119
4.3	Paramètres thermiques pour la matrice ZPG et ses composites à 3% vol. et 12% vol. Gr.	123
4.4	Calcul de la nouvelle fraction volumique en graphite qui tient compte de la porosité des composites. La valeur de la porosité de l'échantillon à 0,5 %vol, n'ayant pas été mesurée, a été déterminée par interpolation.	143

Nomenclature

$\vec{J}_e$	densité de flux électrique
$\vec{J}_i$	densité d'un flux thermodynamique
$\vec{J}_Q$	densité de flux thermique
$\vec{J}_S$	densité de flux électrique
$\vec{F}_i$	Affinité thermodynamique
$\vec{L}_{ij}$	Coefficient cinétique
σ	Conductivité électrique
κ	Conductivité thermique
κ'	Composante électronique de la conductivité thermique
S	Coefficient Seebeck
T	Température
ZT	Facteur de mérite
V	Potentiel électrique
μ_e	Potentiel électrochimique
κ_J	Conductivité thermique intrinsèque
η_{max}	Efficacité de conversion thermoélectrique
T_g	Température de transition vitreuse
T_f	Température de fusion
Gr	Graphite
f	Fréquence
M	Nombre d'onde thermique
G	Conductance
C	Capacitance
α	Diffusivité thermique

e	Effusivité thermique
κ'	Conductivité thermique électronique
γ_{ij}	Coefficient de réflexion des ondes thermiques à l'interface ij
A	Surface de l'échantillon
TME	Théorie des Milieux Effectifs
κ_m	Conductivité thermique de la matrice
κ_f	Conductivité thermique de l'inclusion
σ_m	conductivité électrique de la matrice
σ_f	Conductivité électrique de l'inclusion
S_m	Coefficient Seebeck de la matrice
S_f	Coefficient Seebeck de l'inclusion
φ_c	Seuil de percolation
h	Espacement entre deux pointes successives
φ_σ	Seuil de percolation de la conductivité électrique
$\varphi_{\kappa/S}$	Seuil de percolation du rapport κ/S

Introduction générale

Les besoins énergétiques mondiaux sont toujours en augmentation pour satisfaire le développement social et économique de l'être humain et répondre à ses besoins fondamentaux (la santé, l'éclairage...). La production de ces services a augmenté la consommation de matières fossiles, ce qui génère des émissions de gaz à effet de serre et de divers autres polluants et par conséquent contribue aux problèmes climatiques et environnementaux. La recherche de sources d'énergies alternatives remonte à la fin des années 90 du siècle dernier, lorsque le prix de la production du pétrole et ses dérivées est devenu de plus en plus élevé. Plusieurs sources d'énergies renouvelables ont été ainsi développées : la bioénergie, l'énergie solaire, l'énergie géothermique, l'hydroélectricité, l'énergie éolienne et l'énergie des océans (marées et vagues), etc.

Plus de 70 % de la consommation mondiale d'énergie est perdue, lors de sa conversion, sous forme de chaleur résiduelle, dégagée dans l'environnement dans une large gamme de températures (300-1 000 K). Cette chaleur fatale provient de nombreuses sources telles que les mines, les fonderies, les usines, les générateurs d'électricité, les appareils de climatisation et d'éclairage, les réseaux de chaleur, les moteurs, les freins et les échappements. La récupération de cette chaleur résiduelle est d'une importance capitale pour améliorer l'efficacité de conversion de l'énergie. Une solution prometteuse est d'exploiter l'effet thermoélectrique (TE), qui permet la transformation directe de la chaleur en électricité via les matériaux thermoélectriques.

Avec une efficacité suffisante, les matériaux TE pourraient aider à réduire davantage les émissions de CO₂ et permettre le déploiement à grande échelle de dispositifs sans batterie et sans alimentation électrique, tels que des appareils électroniques portables ou encore appartenant à l'internet des objets (IoT), etc. La perfor-

mance des matériaux thermoélectriques est évaluée par un coefficient adimensionnel généralement noté ZT appelé le facteur de mérite thermoélectrique $\left(ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa}\right)$, où σ représente la conductivité électrique, S est le coefficient Seebeck, T est la température absolue et κ est la conductivité thermique. Les recherches menées en sciences des matériaux dans ce domaine visent quasi-exclusivement à accroître la valeur de ZT . Trois critères doivent être remplis : premièrement, un grand coefficient Seebeck (S), pour obtenir la plus grande différence de potentiel électrique possible pour un gradient de température donné ; deuxièmement, une faible conductivité thermique κ , afin de limiter autant que possible le transfert de chaleur par les vibrations du réseau d'atomes, ce flux de chaleur ne contribuant pas à la production d'électricité ; enfin, une conductivité électrique (σ) élevée, afin de générer un courant électrique le plus élevé possible pour une tension électrique (générée par effet Seebeck) donnée.

Le principal avantage des matériaux TE est qu'ils sont capables de convertir directement la chaleur perdue en énergie électrique sans nécessiter le recours à des pièces en mouvement. Cependant, leur faible efficacité de conversion énergétique actuelle restreint leur usage à quelques secteurs de niche comme le spatial par exemple. Le développement de la thermoélectricité à grande échelle nécessite une recherche de matériaux et de compositions conduisant à de meilleurs rendements. Ces nouveaux matériaux, en plus de devoir offrir une efficacité de conversion énergétique accrue, doivent être abondants dans les couches supérieures de la croûte terrestre, peu toxiques et à faible impact sur l'environnement avec des procédés de fabrication simples ne nécessitant pas le recours à des procédés d'élaboration complexes et coûteux. Afin de répondre à ce défi ambitieux, divers matériaux appartenant à différentes classes, tels que les matériaux métalliques et intermétalliques, les céramiques à base d'oxyde, les composés de chalcogénure et les polymères sont intensément étudiés.

Ces dernières années, les verres de phosphate ont fait l'objet de recherches approfondies. Grâce à leurs propriétés physico-chimiques, à savoir un coefficient d'absorption optique élevé, une faible température de transition vitreuse, un coefficient de dilatation thermique élevé et une faible dispersion optique, ils sont très bien adaptés à divers domaines d'application tels que les verres d'étanchéité, les applications bioactives, les systèmes lasers ou optiques et les applications biomédicales. En plus, ils sont non-toxiques et faciles à fabriquer. Le système à base de verre de phosphate de zinc (45 mol.%ZnO, 55mol.% P₂O₅) se caractérise par un coefficient Seebeck exceptionnel. Cette dernière propriété nous a amené, dans le cadre de cette thèse, à envisager ce système comme matrice pour des charges électriquement conductrices formant ainsi un composite dont le facteur de mérite, et les performances sont optimisés. Parmi les inclusions conductrices, le graphite, qui se caractérise par une conductivité électrique élevée à température ambiante, a été choisi comme inclusion. La structure cristallographique du graphite est composée d'atomes de carbone disposés selon un arrangement hexagonal à l'intérieur de ses couches cristallines. Les atomes de carbone dans l'axe horizontal sont reliés entre eux par des liaisons covalentes, par contre dans l'axe vertical les atomes sont liés par des liaisons de Van Der Waals. Cette propriété lui permet d'être mécaniquement clivable et lui donne une caractéristique graisseuse. Par conséquent, l'utilisation de cette inclusion dans le composite du verre de phosphate permet de l'incorporer facilement dans les joints de grain.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une brève bibliographie sur les diverses familles de matériaux thermoélectriques, leurs performances et leurs domaines d'application. Les démarches couramment entreprises pour améliorer les matériaux TE sont également décrites. Ainsi, un aperçu général du formalisme d'Onsager appliqué à la thermoélectricité est présenté afin de pouvoir identifier les différents paramètres de transport thermoélectriques impliqués dans les phéno-

mènes thermoélectriques.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons une liste non-exhaustive des différentes techniques expérimentales pour la mesure des principaux paramètres de transport thermoélectriques que sont la conductivité électrique, la conductivité thermique et le coefficient Seebeck .

Nous exposons au troisième chapitre, les modèles théoriques permettant de prédire, pour les composites, l'évolution des paramètres de transports effectifs tels que la conductivité thermique, la conductivité électrique et le coefficient Seebeck, en fonction de la charge en inclusion. La théorie des milieux effectifs (TME) y est présentée pour un composite à deux phases (matrice + inclusion). Dans ce chapitre, nous discutons et analysons l'effet du seuil de percolation de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck effectifs sur les performances thermoélectriques, notamment l'effet d'un décalage entre ces seuils de percolation sur le facteur de mérite.

L'étude des propriétés structurales des composites verre de phosphate de zinc/graphite est détaillée au chapitre 4. Nous décrivons les différents dispositifs expérimentaux utilisés pour la mesure des paramètres de transport thermoélectriques. Les résultats expérimentaux obtenus pour les conductivités thermique et électrique et le coefficient Seebeck en fonction de la fraction volumique en graphite sont présentés. Ces résultats sont analysés à l'aune des modèles décrits au chapitre 3. À partir de ces résultats, le facteur de mérite expérimental est calculé et comparé aux prédictions du modèle du milieu effectif. Le comportement observé est analysé afin de déterminer les mécanismes physiques sous-jacents dont la connaissance nous permettra d'élaborer une stratégie pour l'amélioration des performances thermoélectriques dans ces composites.

Chapitre 1

Généralités sur les matériaux thermoélectriques

1.1 Introduction

Dans ce chapitre, une brève étude bibliographique sur le formalisme d’Onsager appliqué à la thermoélectricité est présentée. Ensuite, un bref aperçu des différentes familles de matériaux thermoélectriques est esquissé. Leurs performances respectives sont discutées, notamment au travers de leurs facteurs de mérite.

1.2 Approche thermodynamique de la thermoélectricité

La théorie d’Onsager, développée en 1931 [10], décrit les phénomènes thermodynamiques irréversibles qui peuvent être couplés comme par exemple la conduction électrique et la diffusion thermique dans le cas des phénomènes thermoélectriques. Onsager a considéré un milieu thermodynamique hors équilibre dans lequel des équilibres locaux continuent d’exister, c’est-à-dire qu’à chaque instant le système peut être divisé en sous-systèmes de tailles intermédiaires, en équilibres avec leur environnement.

1.2.1 Formalisme d’Onsager

Les relations d’Onsager relient les flux thermodynamiques aux forces thermodynamiques aussi appelées affinités. Les relations d’Onsager sont obtenues en considérant que le milieu étudié est un milieu continu et en équilibre local. Les grandeurs caractérisant le système varient très lentement dans l’espace et dans le temps. Les flux thermodynamiques $\vec{J}_i$ ainsi générés sont exprimés par une combinaison

1. où plus exactement les densités de flux thermodynamiques

linéaires des affinités $\vec{F}_j$ donnant lieu à ce que l'on appelle les relations d'Onsager :

$$\vec{J}_i = \sum_j L_{ij} \vec{F}_j, \quad (1.1)$$

où L_{ij} sont appelés les coefficients cinétiques.

Par exemple, dans le cas de deux flux $\vec{J}_1$ et $\vec{J}_2$ induits par les affinités $\vec{F}_1$ et $\vec{F}_2$, nous avons les relations suivantes :

$$\begin{cases} \vec{J}_1 = L_{11} \vec{F}_1 + L_{12} \vec{F}_2, \\ \vec{J}_2 = L_{21} \vec{F}_1 + L_{22} \vec{F}_2. \end{cases} \quad (1.2)$$

En prenant en considération la réversibilité microscopique [11], Onsager a supposé que l'action de l'affinité $\vec{F}_2$ sur le flux $\vec{J}_1$ est égale à l'action de l'affinité $\vec{F}_1$ sur le flux $\vec{J}_2$. Cette réciprocité se traduit par la relation suivante :

$$L_{12} = L_{21}, \quad (1.3)$$

et de manière générale par, $L_{ij} = L_{ji}$ pour $i \neq j$.

1.2.2 Relations d'Onsager appliquées à la thermoélectricité

Le formalisme d'Onsager a été appliqué pour la première fois aux matériaux thermoélectriques isotropes par H. Callen en 1948 [12] puis présenté plus en détail par S.R. De Groot [13]. L'utilisation du formalisme d'Onsager pour les systèmes thermoélectriques, en considérant uniquement un gaz d'électrons, conduit aux deux équations couplées suivantes [14] :

$$\begin{aligned} \vec{J}_N &= \frac{\sigma T}{e^2} \left(-\frac{\vec{\nabla}(\mu_e)}{T} \right) + \frac{T^2 \sigma S}{e} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right), \\ \vec{J}_Q &= \frac{T^2 \sigma S}{e} \left(-\frac{\vec{\nabla}(\mu_e)}{T} \right) + [T^3 \sigma S^2 + T^2 \kappa'] \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right), \end{aligned} \quad (1.4)$$

avec e la charge élémentaire, μ_e le potentiel électrochimique, T la température et $\vec{\nabla}$ l'opérateur gradient. La densité de flux de particules chargées $\vec{J}_N$ et la densité de flux thermique $\vec{J}_Q$ sont respectivement associés aux affinités généralisées associées que sont $-\frac{\vec{\nabla}(\mu_e)}{T}$ et $\vec{\nabla}(\frac{1}{T})$. Les paramètres σ , κ' et S sont respectivement la conductivité électrique, la conductivité thermique d'origine électronique et le coefficient Seebeck. Par analogie avec une machine à vapeur classique, l'entropie est transportée dans un système thermoélectrique par un fluide, qui est un gaz d'électrons, appelé également gaz de Fermi. L'équivalent de la pression partiel d'un fluide pour une machine à vapeur est pour un dispositif thermoélectrique le potentiel électrochimique μ_e .

D'après le système d'équations (1.2), les coefficients cinétiques peuvent être identifiés [14] :

$$\begin{aligned} L_{11} &= \frac{\sigma T}{e^2}, \\ L_{12} = L_{21} &= \frac{T^2 \sigma S}{e}, \\ L_{22} &= T^2 (T \sigma S^2 + \kappa'). \end{aligned} \tag{1.5}$$

Cette description ne prend pas en compte la conduction thermique parasite due aux vibrations des atomes (phonons). La loi de Fourier est valide à la fois pour la conduction thermique due aux électrons que pour la conduction thermique due aux phonons. Cette dernière contribution doit ainsi être incorporée dans la description du phénomène [14, 15]. Si ces deux processus sont indépendants, la conductivité thermique en absence de transport de charge κ s'écrit :

$$\kappa = \kappa' + \kappa_L, \tag{1.6}$$

avec κ_L la conductivité thermique due aux réseaux d'atomes (phonons).

On peut également exprimer la densité flux de courant électrique $\vec{J}_e$ au lieu de la densité de flux de particules chargées en posant $\vec{J}_e = e\vec{J}_N$.

$$\begin{aligned}\vec{J}_e &= -\sigma \left(\frac{\vec{\nabla}(\mu_e)}{e} \right) + T^2 \sigma S \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right), \\ \vec{J}_Q &= -T \sigma S \left(\frac{\vec{\nabla}(\mu_e)}{e} \right) + [T^3 \sigma S^2 + T^2 \kappa] \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right).\end{aligned}\tag{1.7}$$

Le coefficient Seebeck S agit alors comme un terme de couplage entre les processus électrique et thermique.

On peut écrire $\vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \vec{\nabla}(T)$, ce qui donne les relations plus commodes suivantes exprimées selon les gradients de potentiel électrique $\vec{\nabla}(V)$ et de température $\vec{\nabla}(T)$:

$$\begin{cases} \vec{J}_e &= -\sigma \left(\frac{\vec{\nabla}(\mu_e)}{e} \right) - \sigma S \vec{\nabla}(T), \\ \vec{J}_Q &= -T \sigma S \left(\frac{\vec{\nabla}(\mu_e)}{e} \right) - (T \sigma S^2 + \kappa) \vec{\nabla}(T).\end{cases}\tag{1.8}$$

En considérant que $\vec{\nabla}(V) = \frac{\vec{\nabla}(\mu_e)}{e}$ avec V le potentiel électrique, on peut écrire :

$$\begin{cases} \vec{J}_e &= -\sigma \vec{\nabla}(V) - \sigma S \vec{\nabla}(T), \\ \vec{J}_Q &= -T \sigma S \vec{\nabla}(V) - (T \sigma S^2 + \kappa) \vec{\nabla}(T).\end{cases}\tag{1.9}$$

1.2.3 Facteur de mérite thermoélectrique

Le facteur de mérite introduit par Ioffe en 1957, que l'on note ZT , a été défini pour distinguer entre les différents matériaux thermoélectriques en terme de performances. C'est une grandeur adimensionnelle associée aux propriétés de transport des matériaux thermoélectriques. Pour obtenir un bon dispositif thermoélectrique, il faut chercher à maximiser le flux de chaleur le traversant. Une grande conductivité thermique devrait alors être recherchée. Cela entraînerait en conséquence une très faible différence de température et donc une faible tension générée. À l'inverse,

pour obtenir une grande différence de température, la conductivité thermique devrait être la plus faible possible, ce qui entraînerait un faible flux thermique et en conséquence une faible puissance électrique délivrée. Afin d'offrir une efficacité de conversion thermoélectrique la plus importante possible, une situation intermédiaire doit être recherchée. Il est donc nécessaire d'optimiser les flux électrique et thermique. Dans cet objectif, deux cas limites peuvent ainsi être définis conduisant à une puissance électrique délivrée nulle, la configuration dite en court-circuit où les flux sont maximisés et les différences de potentiels minimisées et la configuration en circuit ouvert où les flux sont minimisés et les différences de potentiels maximisées [14]. Dans la configuration en court-circuit, les extrémités d'un matériau thermoélectrique soumises à une différence de température sont électriquement reliées. Le gradient de potentiel électrique est alors nul ($\vec{\nabla}(V) = \vec{0}$). L'expression de la densité de flux thermique du système d'équations (1.9) dans la configuration en court-circuit $(\vec{J}_Q)_{E=0}$, que l'on notera par souci de concision $(\vec{J}_Q)_E$, $\vec{E}$ étant le champ électrique, se réduit alors à :

$$(\vec{J}_Q)_E = - (T\sigma S^2 + \kappa) \vec{\nabla}(T) = -\kappa_E \vec{\nabla}(T). \quad (1.10)$$

On retrouve ainsi une expression similaire à la loi de Fourier où le terme $(T\sigma S^2 + \kappa)$ correspond à une conductivité thermique effective en court-circuit notée κ_E . Ainsi, en court-circuit, à la conductivité thermique intrinsèque κ du matériau, s'ajoute une composante $T\sigma S^2$ due au transport de chaleur par les porteurs de charge en mouvement.

Dans la configuration en circuit ouvert, le matériau toujours soumis à une différence de température est électriquement déconnecté de tout circuit externe. Dans ce cas, aucun courant ne circule dans le matériau ($\vec{J}_e = \vec{0}$). On peut alors écrire à partir de l'expression de la densité de courant du système d'équations (1.9) que $\vec{\nabla}(V) = -S\vec{\nabla}(T)$. La densité de flux de chaleur en circuit ouvert $(\vec{J}_Q)_{J_e=0}$

que l'on notera de façon plus concise $(\overrightarrow{J_Q})_J$ se réduit alors à l'équation de Fourier classique :

$$(\overrightarrow{J_Q})_J = -\kappa \overrightarrow{\nabla}(T) = -\kappa_J \overrightarrow{\nabla}(T). \quad (1.11)$$

La conductivité thermique en circuit ouvert κ_J s'apparente alors à la conductivité thermique intrinsèque κ du matériau.

Pour accroître l'efficacité de conversion des matériaux thermoélectriques, il faut chercher à accroître le flux de chaleur transporté par les porteurs de charge mis en mouvement par le gradient de température devant le flux de chaleur provenant de la conductivité thermique intrinsèque du matériau. Il s'agit alors de chercher à maximiser le rapport κ_E/κ_J :

$$\frac{\kappa_E}{\kappa_J} = \frac{S^2\sigma T + \kappa_J}{\kappa_J} = \frac{S^2\sigma}{\kappa_J}T + 1 = ZT + 1. \quad (1.12)$$

Depuis cette dernière équation, apparaît la quantité ZT , appelée facteur de mérite thermoélectrique ZT qui s'écrit de la manière suivante :

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa}T \quad (1.13)$$

Vouloir accroître le rapport $\frac{\kappa_E}{\kappa_J}$ revient donc à chercher à augmenter le facteur de mérite ZT , dont dépend l'efficacité d'un matériau thermoélectrique.

1.2.4 Efficacité de conversion de la chaleur en électricité

Nous considérons ici le cas idéalisé d'un matériau thermoélectrique dont les paramètres de transport sont de valeurs constantes avec la température de fonctionnement et où le courant électrique généré par ce même matériau est débité dans une charge avec une adaptation d'impédance parfaite. Il peut être montré par la réalisation d'un bilan énergétique au sein d'un élément thermoélectrique

que l'efficacité maximale de conversion de la chaleur en électricité (η_{max}) peut être estimée par l'équation suivante [16] :

$$\eta_{max} = \left(\frac{T_H - T_C}{T_H} \right) \cdot \left(\frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_C}{T_H}} \right), \quad (1.14)$$

où l'efficacité de conversion (η_{max}) est donnée en fonction de la différence de température entre parties chaude (T_H) et froide (T_C) et du facteur du mérite ZT . Le terme figurant dans la première parenthèse est l'efficacité de Carnot indiquant que l'efficacité de conversion d'un générateur thermoélectrique est favorisée par l'accroissement de la différence de température entre les parties chaudes et froides.

1.2.5 Considérations sur la mesure des paramètres de transport

Les paragraphes précédents ont permis de montrer que l'efficacité de conversion énergétique d'un élément thermoélectrique est reliée au facteur de mérite ZT . Chercher à améliorer un matériau thermoélectrique pour la conversion d'énergie revient donc pour une zone de température de fonctionnement donnée à chercher à accroître la valeur du paramètre ZT . En pratique, ce paramètre est en général obtenu par la mesure séparée de l'intégralité des paramètres de transport (S , κ et σ) entrant dans sa définition. Dans ce paragraphe, nous justifierons des conditions opératoires requises pour la mesure de ces paramètres au regard de la thermodynamique des phénomènes thermoélectriques précédemment décrite.

Détermination du coefficient Seebeck

L'analyse de l'expression de $\vec{J}_e$ dans le système d'équations (1.9) montre que le coefficient Seebeck doit être déterminé à courant nul $\vec{J}_e = \vec{0}$. En effet, dans ce cas, l'équation susmentionnée peut être réécrite de la manière suivante :

$$S = - \left(\frac{\nabla(V)}{\nabla(T)} \right)_{J_e=0}, \quad (1.15)$$

qui se réduit alors à l'équation suivante :

$$S = - \left(\frac{\Delta(V)}{\Delta(T)} \right)_{J_e=0}, \quad (1.16)$$

où $\Delta(V)$ et $\Delta(T)$ sont respectivement la différence de potentiel et la différence de température à courant J_e nul entre deux points du matériau considéré.

Détermination de la conductivité électrique

Cette même analyse de l'expression de $\vec{J}_e$ dans le système d'équations (1.9) montre que la conductivité électrique doit être déterminée à gradient de température nul $\vec{\nabla}(T) = \vec{0}$. Dans ce cas, $\vec{J}_e$ devient :

$$\vec{J}_e = -\sigma \vec{\nabla}(V), \quad (1.17)$$

on retrouve alors l'expression classique de la loi d'Ohm. La conductivité électrique intrinsèque σ d'un matériau thermoélectrique est alors synonyme de conductivité électrique à gradient de température nul σ_T .

Détermination de la conductivité thermique

Comme abordé dans le paragraphe 1.2.3, la conductivité thermique intrinsèque κ d'un matériau thermoélectrique doit être déterminée à courant électrique nul, c'est-à-dire qu'une éventuelle mesure de la conductivité thermique doit être effectuée en circuit ouvert. La conductivité thermique intrinsèque κ s'apparente alors pour un matériau thermoélectrique à la conductivité thermique à courant nul κ_J . Il est à noter d'après l'équation (1.12), qu'en principe, il serait possible de mesurer directement le facteur de mérite ZT en faisant successivement une mesure de conductivité thermique en configuration circuit fermé κ_E et de la conductivité

thermique en circuit ouvert κ_J , le rapport des deux donnerait alors la valeur de $ZT + 1$.

1.3 Matériaux thermoélectriques conventionnels

Historiquement, le développement des matériaux thermoélectriques a commencé en 1821 par le physicien Thomas Johann Seebeck. Il a étudié des matériaux de différentes natures (métaux et leurs alliages, semi-conducteurs, liquides...). Il a défini pour ces matériaux, un coefficient Seebeck, exprimé en $V.K^{-1}$, qui représente la tension générée lorsque le matériau est soumis à un gradient de température de 1 K. L'étude des matériaux thermoélectriques s'est intensifiée dans les années 50, en particulier par le physicien A.F. Ioffe. Il a montré que l'efficacité de conversion d'un matériau thermoélectrique est une fonction croissante du facteur de mérite défini précédemment [17]. Accroître les performances d'un matériau thermoélectrique et donc son facteur de mérite passe par l'accroissement du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique alors que l'on cherchera à réduire la conductivité thermique. La figure 1.1 représente l'évolution, des paramètres dont dépend ZT : la conductivité électrique, la conductivité thermique, le coefficient Seebeck en fonction de la concentration en porteurs de charges [1] qui définit des matériaux de différentes natures (conducteurs, semi-conducteurs, isolants). Sur cette même figure, l'évolution du pouvoir thermoélectrique σS^2 y est aussi représentée.

Comme nous pouvons l'observer sur cette figure, l'amélioration de l'un des paramètres de transport se traduit par une dégradation des autres, c'est pourquoi un compromis entre ces différents paramètres doit être trouvé. D'après Slack et Mahan, pour qu'un matériau soit un bon thermoélectrique, il doit avoir un comportement d'un semi-conducteur à bande interdite étroite, une grande mobilité des

porteurs de charge et une faible conductivité thermique [18-20]. Slack a déclaré que le meilleur matériau thermoélectrique devrait avoir les propriétés électriques d'un cristal et les propriétés thermiques d'un verre [18].

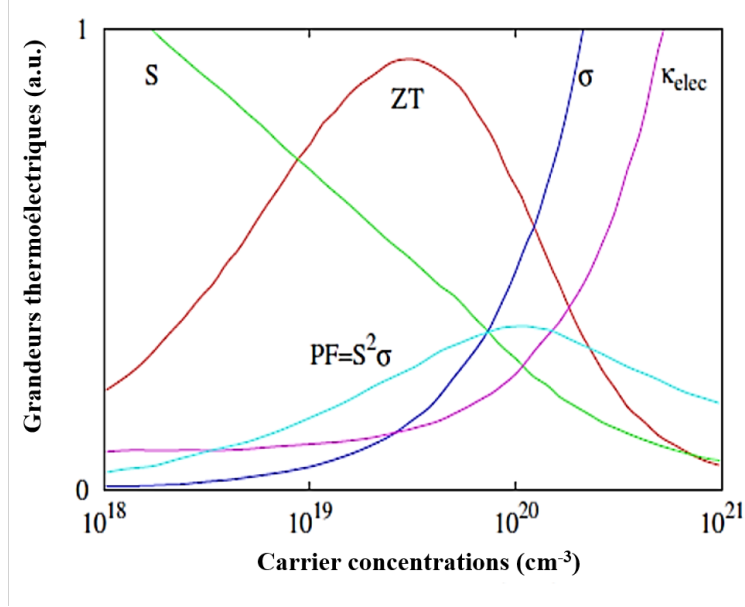


FIGURE 1.1 – Évolution de la conductivité électrique, de la conductivité thermique, du coefficient Seebeck et du pouvoir thermoélectrique en fonction de la concentration des porteurs de charges dans un matériau thermoélectrique [1].

On observe ainsi sur la figure 1.1 que les matériaux avec de bonnes performances thermoélectriques (ZT_{max}) font partie de la famille des semi-conducteurs dont nous allons maintenant passer en revue quelques éléments utilisés dans des applications en thermoélectricité.

1.3.1 Le tellurure de bismuth et ses dérivés

La famille des Tellurures de Bismuth est caractérisée par des facteurs de mérite proche de l'unité à la température ambiante. Ces matériaux peuvent se préparer

en type n ou p (avec un coefficient Seebeck négatif ou positif). Leurs propriétés thermique et électrique sont connues depuis les années 1950 [21], ils sont utilisés dans des applications aux températures autour de l'ambiante en raison d'un ZT maximum à ces températures et de leur instabilité chimique à de plus hautes températures. Ces matériaux, en raison de leurs propriétés thermoélectriques intéressantes, sont utilisés dans plusieurs technologies, telles que les générateurs thermoélectriques [22–24], le refroidissement thermoélectrique [25–27], et bien d'autres domaines comme les générateurs thermomagnétiques [28, 29].

1.3.2 Le tellure de plomb et ses dérivés

Le tellure de plomb (PbTe) est un matériau qui possède un facteur de mérite thermoélectrique proche de l'unité à une température autour de 400°C [30]. Le PbTe et ses solutions solides ont des propriétés de transport électronique exceptionnelles mais aussi une faible conductivité thermique à haute température avec un facteur de mérite ZT de 1,73 [31]. Depuis longtemps, ces caractéristiques uniques ont rendu ce matériau indispensable dans l'industrie spatiale [32, 33]. Le tellure de plomb (PbTe) a notamment été choisi pour des missions spatiales organisées par la NASA dans les assemblages constituant le générateur radio-isotope thermoélectrique destiné à alimenter les engins spatiaux [32, 34]. Ces matériaux ont été largement étudiés, et sont considérés comme les principaux matériaux thermoélectriques pour la production d'électricité à moyenne température. Cependant, les préoccupations environnementales limitent leur production à grande échelle en raison de la nature toxique du Pb. Comme alternative, les alliages riches en GeTe tels que les TAGS (GeTe-AgSbTe₂) ont été largement étudiés depuis les années 1960.

1.3.3 Les composés de type TAGS (Te-Ag-Ge-Sb)

En 1960, Rosi *et al.* [35] ont annoncé que le GeTe rhomboédrique pourrait avoir une solubilité solide complète avec le sel de roche de type AgSbTe₂ et ont déduit le diagramme de phase du GeTe-AgSbTe₂. Ces alliages sont de compositions AgSbTe_{2(1-x)} – GeTe_x notés TAGS_x où x se réfère au pourcentage atomique de GeTe. En fonction de x , les propriétés thermoélectriques peuvent varier. Les compositions TAGS présentent les performances les plus élevées avec un ZT qui varie de 1,4 à 1,9 dans une plage de température entre 750 et 800 °C [36-38]. Ces matériaux ont connu une utilisation importante dans les missions spatiales déployées par la NASA, surtout dans les systèmes d'alimentation de générateur de type radio-isotope. [39-42].

1.3.4 Les alliages Germanure de Silicium

Les alliages germanure de silicium (SiGe) sont des matériaux thermoélectriques performants, particulièrement pour la production d'énergie thermoélectrique à haute température. Leur facteur de mérite thermoélectrique peut atteindre 1,08 à 1000 K et 0,74 à 1000 K pour les types n et types p , respectivement [43,44].

1.4 Progrès récents des matériaux thermoélectriques

Pour relever les défis énergétiques et environnementaux, la recherche de nouvelles sources alternatives pour la conversion d'énergie devient primordiale. Parmi les solutions alternatives, les matériaux thermoélectriques, représentent de bons candidats pour extraire de l'énergie de façon non polluante. Pour cela, les recherches s'efforcent afin d'obtenir des performances de plus en plus importantes. Après de longues années où seuls les alliages semi-conducteurs ont été envisagés pour les applications thermoélectriques, de nouvelles classes de matériaux ont

émergé ces dernières années. Dans ce qui suit nous passons en revue ces différentes familles de matériaux.

1.4.1 Oxydes thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques à base d'oxydes présentent généralement un ZT inférieur à celui des tellurures et des sélénures, mais ils présentent une stabilité chimique et thermique beaucoup plus élevées, ce qui permet le fonctionnement à des hautes températures et des gradients de température importants [45]. Les produits à base d'oxydes représentent un groupe de matériaux ayant une bonne stabilité chimique et thermique, ils ne sont pas toxiques. En général, les matériaux thermoélectriques à base d'oxydes présentent des coefficients Seebeck élevés, mais une conductivité électrique et une conductivité thermique modérées. Ces paramètres peuvent être modifiés via la nanostructuration, le dopage ou encore l'ingénierie des défauts, un ZT plus élevé peut alors être atteint. Parmi ces oxydes, les cobaltites stratifiées de type p (Na_xCoO_2 , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_9$) et les matériaux à base d'oxydes de type n sont les plus courants (ZnO , CaMnO_3 , SrTiO_3) [46–48]. Les propriétés thermoélectriques intéressantes de ce type de matériaux les rendent prometteurs dans les applications potentielles liées aux générateurs thermoélectriques pour la récupération d'énergie ainsi que pour celles liées aux capteurs intelligents [49, 50].

- **Cobaltites lamellaires de type p** : Les paramètres thermoélectriques des cobaltites lamellaires sont fortement influencés par la stoechiométrie du composé. Par exemple, dans le Na_xCoO_2 , la quantité de sodium (Na) représenté par le nombre stoechiométrique (x) influence la diffusion des phonons et les propriétés électroniques [51, 52]. Pour le composé $\text{Bi}_2\text{A}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ (où A = métal alcalino-terreux), les propriétés thermoélectriques peuvent être influencées par la quantité de cobalt (Co) [53]. Les composés de $\text{Bi}_2\text{A}_2\text{Co}_2\text{O}_9$

les plus étudiés ont $A = \text{Ca}$ ou Sr [54]. L'utilisation pratique des composés Na_xCoO_2 et $\text{Bi}_2\text{A}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ est limitée par la volatilité du sodium (Na) et du bismuth (Bi) à des températures élevées et de l'hygroscopicité des structures basées sur ces éléments. Par conséquent, le $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ représente le composé cobaltites lamellaires le plus intéressant pour des applications thermoélectriques à des températures de fonctionnement élevées. En raison de sa structure, qui consiste en des couches conductrices d'électrons séparées par des couches non conductrices qui provoquent la diffusion des phonons, les propriétés thermoélectriques du $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ sont très anisotropes. En général, les propriétés de transport thermoélectriques du $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ dépendent fortement de l'anisotropie et le procédé de frittage suivi [55, 56]. La figure 1.2 représente la structure cristalline des trois composés discutés précédemment.

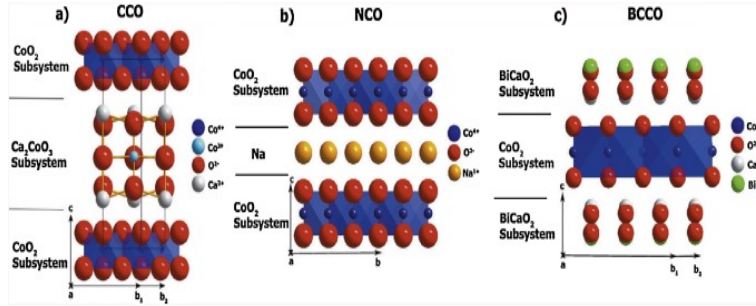


FIGURE 1.2 – Structure cristalline des composés : (a) Na_xCoO_2 , (b) $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (CCO) et (c) $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ [2].

- **Oxydes de type n** : Les matériaux oxydes de type n les plus étudiés sont l'oxyde de zinc (ZnO), ainsi que le titanate de strontium SrTiO_3 et le CaMnO_3 . Ces oxydes sont caractérisés par un coefficient Seebeck élevé et une faible conductivité électrique dus à la faible concentration de porteurs de charge sans dopage [47]. Le facteur de mérite de ces composés oxydes peut être renforcé en utilisant le dopage [57–60]. Les propriétés thermoélectriques

de ces composés dépendent de leur méthode de synthèse et les paramètres de frittage.

1.4.2 Structures de la famille des BiCuSeO

Ce composé appartient aux oxychalcogénures et est l'un des matériaux thermoélectriques le plus récent et le plus prometteur [61-63]. La structure cristalline de ce composé se présente sous forme d'une structure en couches bidimensionnelles avec des couches de Bi_2O_2 et de Cu_2Se_2 [64]. Il est caractérisé par un coefficient Seebeck élevé, approximativement égal à $450 \mu\text{V.K}^{-1}$, une conductivité thermique faible ($\approx 0,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et une conductivité électrique relativement faible en raison de porteurs de charge en faibles concentrations et de mobilités réduites ($\approx 112 \text{ S.m}^{-1}$) [64]. Le dopage ou le co-dopage par différentes méthodes de fabrication peut renforcer le facteur de mérite ZT [63-68]. La valeur maximale de ZT du BiCuSeO a été reportée à plus de 1 au-dessus de 650 K et augmente de façon monotone jusqu'à 1,4 à 923 K [69].

1.4.3 Matériaux métalliques et intermétalliques

- **Les phases Zintl** : Ce sont des composés intermétalliques polaires qui présentent une grande différence d'électronégativité entre les différents éléments de ses phases. Ils sont caractérisés par un haut point de fusion et une structure ionique contenant des polyanions liés de manière covalente qui forment un "cristal du point de vue transport électronique", tandis que les couches de cations agissent comme un "verre du point de vue transfert des phonons". La composition générale de ces phases est décrite par la forme suivante : A_aBX_x avec A = actif, métal électropositif (principalement des métaux alcalins et alcalino-terreux); X = métal noble, électro-négatif des groupes 13, 14 et 15, et B = métal de transition ternaire (Zn,

Cd, Mn). Les composés Zintl présentent des valeurs de ZT variant entre 0,5 et 1,5. Parmi toutes les phases intermétalliques de Zintl, les phases de type $A_{14}MP_{11}$ constituent une des familles les plus attractives d'un point de vue thermoélectrique [70]. À titre d'exemple, citons le $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ qui atteint une valeur de $ZT \simeq 1,3$ à la température 1 275 K [71]. La figure 1.3 présente le facteur de mérite de différentes phases Zintl en fonction de la température [3]. Les performances thermoélectriques enregistrées pour ces phases thermoélectriques ont abouti à la mise au point des générateurs thermoélectriques à radio-isotopes (RTEGs) basés sur les phases Zintl pour les missions spatiales envoyées par la NASA [72].

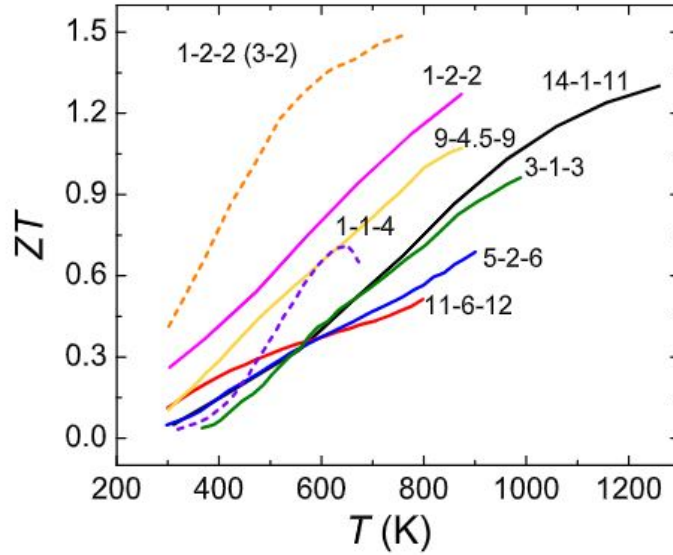


FIGURE 1.3 – Valeurs du ZT de diverses familles Zintl représentatives, notamment $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Sb}_{11}$ (14-1-11), $\text{Eu}_{11}\text{Cd}_{4.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Sb}_{12}$ (11-6-12), $\text{Ca}_5\text{In}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Sb}_6$ (5-2-6), $\text{Sr}_3\text{Ga}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{Sb}_3$ (3-1-3), $\text{Ca}_9\text{Zn}_{4.6}\text{Sb}_9$ (9-4.5-9), $\text{Eu}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Ca}_{0.4}\text{Mg}_2\text{Bi}_2$ (1-2-2), $\text{Mg}_{3.05}\text{Nb}_{0.15}\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.49}\text{Te}_{0.01}$ (type n 1-2-2), et $\text{K}_{0.99}\text{Ba}_{0.01}\text{AlSb}_4$ (type n 1-1-4). Les lignes pointillées représentent les phases Zintl de type n et les lignes pleines représentent les phases Zintl de type p [3].

- **Composés semi-Heusler** : Ce sont des composés intermétalliques avec une formule de type XYZ et qui se caractérisent par leur structure cubique avec le groupe spatial $F\bar{4}3m$ [73]. Les éléments X et Y dans cette formule représentent les métaux de transition, tandis que Z est un élément du groupe principal. Ces composés sont parmi les matériaux thermoélectriques prometteurs à haute température, dans une gamme entre 400 et 800 °C. Ils sont caractérisés par un facteur de mérite thermoélectrique qui varie entre 1 et 1,5 [74].

1.4.4 Alliages à base de Germanure de Silicium

L'introduction des atomes de Ge dans une matrice Si permet de renforcer fortement la diffusion des phonons ce qui se traduit par une conductivité thermique faible, et par conséquent un facteur de mérite thermoélectrique plus élevé, qui peut dépasser l'unité [75]. Les propriétés thermoélectriques de cet alliage sont fortement dépendantes de la stœchiométrie des deux éléments Si et Ge. Plusieurs études ont été effectuées pour améliorer le facteur de mérite ZT pour l'alliage $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$. Nous citons par exemple une valeur de $ZT \approx 1,84$ obtenue à 1 073 K pour le type n [76] et une valeur de $ZT \approx 1,81$ à 1 100 K pour le type p [77].

Les matériaux que nous avons cités ci-dessus sont avantageux pour des applications thermoélectriques à haute température. Plusieurs équipes de recherche s'intéressent aussi à l'investigation de matériaux performants autour de la température ambiante. Nous présentons brièvement dans la suite quelques exemples de ces matériaux thermoélectriques, en général organiques, pour des applications dans cette gamme de températures.

1.5 Matériaux thermoélectriques organiques

Les plus grands potentiels de chaleurs fatales se situent aux températures proches de l'ambiante. Disposer de matériaux thermoélectriques adaptés à ces températures permettrait de récupérer la chaleur humaine ou la chaleur des appareils portables utilisés quotidiennement et d'offrir un potentiel de récupération d'énergie continue [78,79]. En effet, le besoin de développer de nouveaux matériaux thermoélectriques à faibles coûts, plus flexibles dans leur mise en oeuvre, plus légers et moins toxiques par rapport aux matériaux inorganiques a orienté les recherches vers les polymères [80,81]. Ces matériaux peuvent s'adapter à des géométries complexes et se caractérisent par une faible conductivité thermique. Parmi les polymères utilisés en thermoélectricité citons : le polyaniline (PANI), les polyalkylthiophènes, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), le polyacétylène, le polypyrrole (PPy) et le poly(2,7-carbazolynevinylène). Ces polymères conducteurs (PC) ont montré, depuis de nombreuses années, leur potentiel dans le domaine des super-condensateurs, des affichages électroniques, des transistors et des dispositifs à mémoire, etc., et peuvent donc apporter des avancées majeures dans le domaine de la thermoélectricité. Leur capacité à changer de forme et leur compatibilité avec des matériaux inorganiques peuvent certainement mener la thermoélectricité vers des technologies intelligentes et des appareils portables. Afin d'améliorer les propriétés thermoélectriques des polymères conducteurs, de nombreuses stratégies ont été suivies, parmi lesquelles nous citons par exemple :

- **Le dopage** : La conductivité électrique peut être améliorée en utilisant un dopant en quantité adéquate et en choisissant correctement la substance dopante. En effet, l'augmentation de la conductivité électrique entraîne une diminution du coefficient Seebeck et une augmentation légère de la conductivité thermique [82]. Par conséquent, pour atteindre un facteur de mérite maximal, le niveau de dopage optimal doit être ajusté. En se basant sur

cette technique, Olga *et al.* [83], ont obtenu un ZT maximal de 0,25 à température ambiante, en dopant le polymère PEDOT avec du Tosilate (TOS) et en contrôlant ensuite le niveau de dopage par une exposition au Tétrakis(diméthylamino)éthylène (TDAE). De même, Kim *et al.* [84], ont optimisé le ZT du PEDOT : PSS en dédopant la portion de PSS qui n'a pas formé d'ions à l'aide de différents solvants, ce qui a permis d'obtenir une valeur record de $ZT = 0,42$ à température ambiante.

- **Composites polymères - nanotubes de carbone** : Les nanotubes de carbone (NTCs) sont connus pour leurs nanostructures unidimensionnelles stables et leurs excellentes propriétés électriques et mécaniques. Lorsqu'ils sont incorporés dans une matrice polymère, ils modifient les propriétés thermoélectriques des matériaux. Citons par exemple, l'amélioration simultanée de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck par l'addition de NTC dans une matrice en PEDOT : PSS avec un facteur de puissance maximum de $32,6 \mu\text{W.m.K}^{-2}$ [85].
- **Composites Organiques-Inorganiques** : L'introduction des matériaux inorganiques dans une matrice polymère améliore les propriétés thermoélectriques des polymères conducteurs grâce à leurs coefficients Seebeck S de valeurs relativement plus élevées. Yang *et al.* [86], ont développé un nanogénérateur thermoélectrique flexible (TENG) basé sur un composite polymère Te-nanofils/poly(3-hexyl thiophène) ($P_3\text{HT}$) dont le coefficient Seebeck est de $285 \mu\text{V.K}^{-1}$. De même, Zhang *et al.* [87] ont montré que le facteur de puissance augmente après l'inclusion de poudres broyées de Bi_2Te_3 de type n et p dans une matrice PEDOT : PSS. Ainsi, les performances thermoélectriques du nano-réseau poly(3-hexylthiophène) ($P_3\text{HT}$), dopé par des cations d'argent (Ag^+), sont améliorées par un facteur de six, par rapport à sa forme massive, avec un facteur de mérite $ZT = 0,0026$ [88].

- **Approche bicouche/multicouche** : La forte interdépendance entre les paramètres S , σ , et κ qui déterminent le facteur de mérite a limité l'amélioration du ZT dans les matériaux massifs [89]. La technique de superposition de couches de deux polymères conducteurs différents, dont chaque couche a une épaisseur de quelques dixièmes de nanomètre, améliore la conductivité électrique sans une dégradation significative du coefficient de Seebeck en raison de la faible différence des niveaux d'énergie entre les orbitales des deux polymères ce qui permet aux électrons de passer d'une couche à l'autre. Lee *et al.* [89] ont montré que l'utilisation des composites PEDOT :PSS/PANI-CSA sous forme de couches minces alternées a amélioré la conductivité électrique dans les deux sens : premièrement par l'étirement de la couche PEDOT en raison des chaînes PANI-CSA situées sous la couche PEDOT :PSS et deuxièmement, par la diffusion des trous de la couche PANI-CSA vers la couche PEDOT :PSS. Ainsi , une amélioration du facteur de mérite des couches minces organiques permet d'obtenir des composants flexibles destinés aux dispositifs thermoélectriques pour la récupération d'énergie [90].

Dans le tableau 1.1, nous présentons quelques exemples de matériaux à base de polymères destinés aux applications thermoélectriques à température ambiante.

Dans le cadre de cette thèse nous avons choisi d'étudier les propriétés thermoélectriques d'un nouveau système de composites à base de verre de phosphate de zinc (ZPG) ($45\%ZnO - 55\%P_2O_5$) qui est caractérisé par un coefficient Seebeck élevé et une conductivité électrique faible. Cela nous a amené à inclure du graphite (Gr) à la matrice pour améliorer sa conductivité électrique. Dans ce qui suit, nous présentons un bref rappel sur la structure et les propriétés des deux éléments du composite.

TABLE 1.1 – Résumé des propriétés TE de certains composites TE inorganiques/organiques typiques à 300 K

Matériau TE	S ($\mu\text{V.K}^{-1}$)	σ (S/cm)	PF ($\mu\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$)	Référence
Te-PEDOT :PSS	50	100	25	[91]
PC-Te/PEDOT :PSS	75	250	141,9	[92]
Te-Bi ₂ Te ₃ /PEDOT :PSS	93,63	70	60,05	[93]
Te-MWCNT/PANI	57,5	130	54,4	[94]
Bi-Te/PEDOT :PSS	21	1200	53	[95]
SnSe/PEDOT :PSS	100	300	390	[96]
MoSe ₂ /PEDOT :PSS	21	1000	48,6	[91]
PEDOT :PSS/ce-MoS ₂	21,9	867	41,6	[94]
PEDOT :PSS/ Si-NP	24	510	27,5	[97]
PP-CNT-CuO-PEG	-58	0,2	0,78	[98]
PDINE/SWCNT	-46	500	112	[99]
NDINE/SWCNT	-55	400	135	[99]
SWCNT/ADTA	-44,5	642,4	124	[100]

1.6 Généralités sur les verres de phosphates

Ces dernières années, les verres de phosphate sont devenus l'objet de plusieurs recherches approfondies en raison de leurs propriétés physiques et chimiques telles que les basses températures de transition vitreuse (T_g) [101], une faible température de fusion (T_m) [102], un coefficient de dilatation thermique élevé, et des températures de fabrication faibles par rapport aux verres silicates. Ils sont très adaptés à divers champs d'application notamment les verres d'étanchéité [103,104], les applications bioactives [105,106], les systèmes lasers ou optiques [107-109] et les

applications biomédicales [110], etc. Ces caractéristiques orientent les recherches actuelles vers les diverses familles de phosphates binaires et ternaires [111–115].

Structure du verre

Selon Zachariasen, dans la structure du verre, les atomes sont liés entre eux par des forces identiques à celles des cristaux. Sur de larges plages de température, les atomes oscillent autour de positions d'équilibre définies. Comme dans les cristaux, des réseaux tridimensionnels étendus sont formés (voir figure 1.4). La principale différence entre un réseau de cristaux et un réseau de verre est la présence de symétrie et de périodicité dans le premier et l'absence de périodicité et de symétrie dans le second [4].

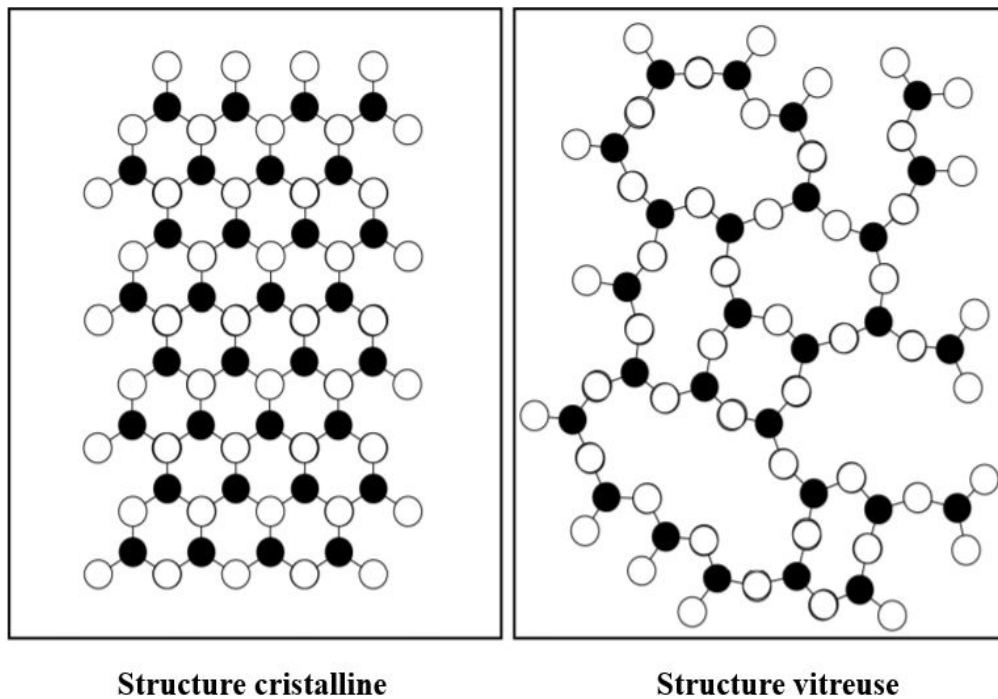


FIGURE 1.4 – Représentation schématique de la structure cristalline et vitreuse modélisée par Zachariasen [4].

Zachariasen [4] a classé les oxydes qui rentrent dans la composition des verres de phosphate en trois types : formateur ou modificateur du réseau vitreux ou ayant un rôle intermédiaire entre formateur et modificateur (voir tableau 1.2).

TABLE 1.2 – Classification des oxydes selon leur aptitude à la vitrification d’après Zachariasen [4].

Oxydes formateurs	Oxydes modificateurs	Oxydes intermédiaires
SiO ₂	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
GeO ₂	Na ₂ O	PbO
B ₂ O ₃	K ₂ O	ZnO
P ₂ O ₅	CaO	CdO
As ₂ O ₃	BaO	TiO ₂
As ₂ O ₅		TeO ₂
		Nb ₂ O ₅
		Ga ₂ O ₃

Les oxydes formateurs : sont des éléments capables à eux seuls de former un réseau vitreux. Les éléments les plus courants sont les oxydes de silicium, de bore (B₂O₃), de phosphore (P₂O₅), de germanium (GeO₂) et d’arsenic (As₂O₃). Les ions métalliques contenus dans ces oxydes ont une valence élevée de 3 à 5 et forment des liaisons covalentes avec les atomes d’oxygène.

Les oxydes modificateurs : ce sont des modificateurs du réseau vitreux dans l’incapacité de former à eux seuls des verres. Ils sont principalement composés d’alcalins, d’alcalino-terreux et certains éléments de transition et des terres rares. Ils se caractérisent par un rayon ionique plus important que les formateurs du réseau, ils sont faiblement chargés et forment des polyèdres de grande coordinence.

Leurs liaisons avec les atomes d'oxygène sont plus ioniques en comparaison à celles établies par les formateurs. Les modificateurs de réseau les plus forts ont la capacité de casser les liaisons entre les polyèdres du réseau vitreux provoquant ainsi une dépolymérisation de ce dernier. Ils transforment alors les atomes d'oxygène dits pontants, qui lient deux éléments formateurs de réseau, en atomes d'oxygène non-pontants, liés à un seul formateur de réseau ou cation.

Les oxydes intermédiaires : Les oxydes intermédiaires peuvent intervenir à la fois comme modificateurs et formateurs de réseau. Les principaux oxydes intermédiaires dans les verres sont l'aluminium (Al), le fer (Fe), le titane (Ti), le nickel (Ni) et le zinc (Zn).

Les molécules de ces verres sont sous forme de tétraèdres interconnectés entre eux. Les liaisons $P - O - P$ sont réparties dans toute la structure, formant des anneaux et/ou des chaînes qui contribuent à la construction du réseau. Avec l'augmentation de la teneur en oxydes modificateurs, les entités structurales de phosphate sont dispersées dans le réseau en chaînes plus courtes ou en tétraèdres de phosphate simples qui se terminent, en raison de l'équilibre des charges, par des cations métalliques dans la structure. Ces entités structurales de phosphate sont établies par la composition qui peut être décrite en utilisant la nomenclature Q^i [116], où " i " représente le nombre d'oxygènes de pontage ($i = 0, 1, 2$ ou 3) associés à une entité de phosphate [103]. Les composés de phosphate sont décrits par la nomenclature suivante : Q^3 qui correspond au groupe point de branchement (3 atomes d'oxygène pontants et 1 non pontant), Q^2 correspond au groupe intermédiaire (2 atomes d'oxygène pontants et 2 non pontants), Q^1 s'appelle groupement terminal (1 atome d'oxygène pontant et 3 non pontants), et Q^0 se nomme groupement isolé (4 atomes d'oxygène non pontants). Un récapitulatif de ces différents groupements est présenté à la figure 1.5.

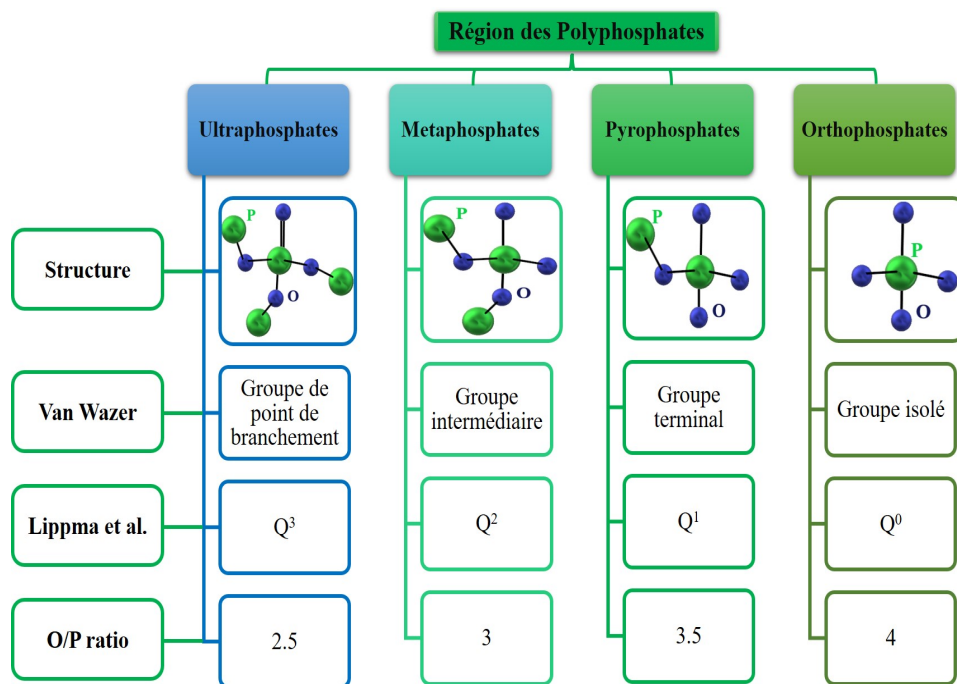


FIGURE 1.5 – Approche structurale des unités tétraédriques de phosphate - atomes d'oxygène (bleu) reliés à un atome de phosphore (vert).

L'introduction d'un oxyde modificateur en P_2O_5 entraîne la formation d'oxygènes non pontants et la dépolymérisation du réseau tel que décrit par la réaction :



L'addition d'oxydes monovalents ou divalents à une composition de verre au phosphate peut être représentée par la formule $xR_2O (R'O) \cdot (1-x)P_2O_5$, où la variable x représente le pourcentage molaire en oxyde. Les compositions de phosphate sont classées en familles en fonction des unités présentes dans la structure. En effet, l'intervalle de composition entre $0 < x < 0,5$ est classé comme l'intervalle des ultraphosphates, qui sont caractérisées par des structures avec des unités Q^3 et Q^2 , dont les quantités relatives dépendent de la composition [117]. Les compositions de métaphosphate et de pyrophosphate sont définies comme $x = 0,5$ (Q^2) et $x = 0,67$ (Q^1), respectivement. La région intermédiaire entre $0,5 < x < 0,67$ est la ré-

gion des polyphosphates et les structures de réseau sont dominées par un mélange d'unités Q^2 et Q^1 . Les compositions avec $x > 0,67$ contiennent principalement des unités Q^0 et sont classées comme orthophosphates [118].

1.6.1 Verres de phosphate en système binaire

Le P_2O_5 vitreux est connu pour être très sensible à l'hydrolyse [119]. Les verres ultraphosphates sont très hygroscopiques et doivent être préparés dans un environnement contrôlé [120]. Les verres de la région des métaphosphates et des polyphosphates sont plus stables chimiquement que ceux de la région d'ultraphosphates et, par conséquent, sont plus largement discutés dans la littérature. Bien que les différents oxydes métalliques affectent les propriétés et les structures du verre de différentes manières, il a été montré que l'ajout d'oxydes métalliques peut améliorer la résistance d'un verre aux attaques aqueuses [101, 121–123]. Hoppe a développé un modèle pour expliquer comment le nombre d'oxygènes non pontants présents dans la structure peut déterminer la configuration de coordinence du (des) cation(s) métallique(s) [5]. Ainsi, il a constaté que tous les cations modificateurs qui sont ajoutés au réseau de phosphate nécessitent des atomes d'oxygène non pontants (terminaux) pour se lier, et qu'il doit y avoir une corrélation entre la configuration de coordinence des cations métalliques et le nombre disponible d'oxygènes terminaux. Pour les verres de phosphate binaires ayant la composition molaire $xMe_{2/\nu}O(1-x)P_2O_5$, où ν est la valence du cation métallique (Me), le nombre d'oxygène terminaux par Me est donné par :

$$N_{TO} = \frac{\nu(x+1)}{x} \quad (1.19)$$

Des régions de configurations structurales distinctes se forment selon le nombre de coordinence des cations métalliques (CN_{Me}). Elles sont au nombre de 3 : $N_{TO} > CN_{Me}$, $N_{TO} = CN_{Me}$, et $N_{TO} < CN_{Me}$. La figure 1.6 fournit une représentation des

structures de chacune d'entre elles.

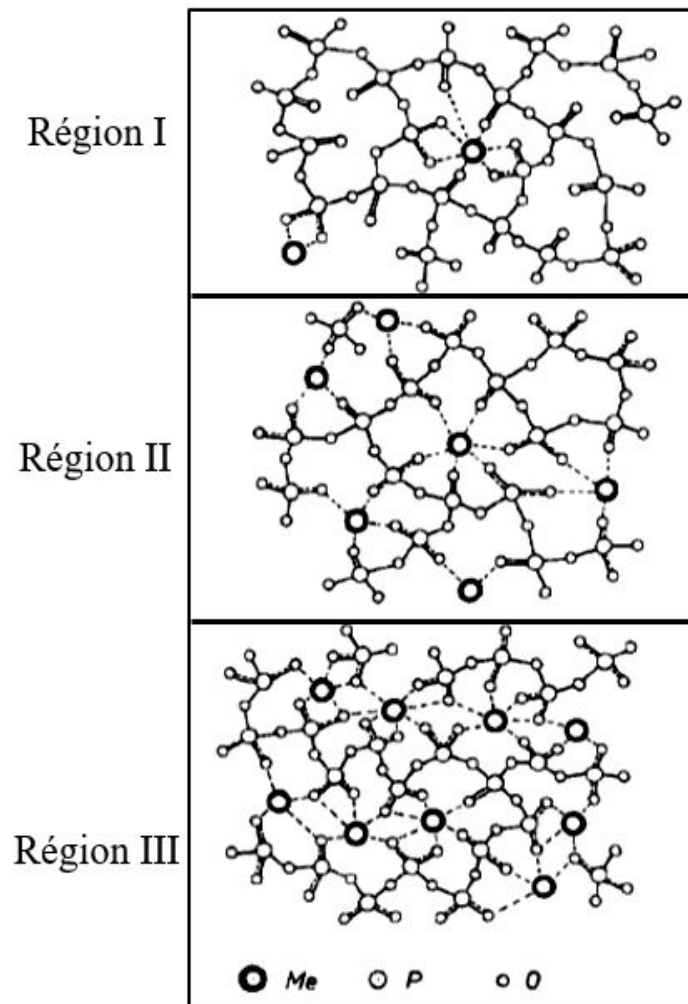


FIGURE 1.6 – Schéma des structures de réseau défini par Hoppe pour les verres de phosphate binaires correspondant aux trois régions caractéristiques déterminées par N_{TO} [5].

- **La région I** : est définie par $N_{TO} \geq CN_{Me}$ et implique des compositions où un nombre d'oxygènes terminaux présents en excès sont disponibles pour coordonner les Me cations. Cet excès d'oxygène terminal (TO) signifie que des nombres de coordinence plus élevés sont possibles pour les Me cations sans

qu'il soit nécessaire de partager des oxygènes terminaux communs. Ainsi, les cations Me sont isolés les uns des autres dans le réseau de phosphate.

- **La région II** : est définie par $N_{TO} = CN_{Me}$ et indique les compositions dans lesquelles chaque oxygène terminal est inclus dans la sphère de coordination de chaque cation métallique, mais ces cations métalliques ne partagent pas d'oxygène terminal commun. Le CN_{Me} moyen peut diminuer avec l'augmentation du TO dans cette plage de composition.
- **La région III** : est définie par $N_{TO} < CN_{Me}$, pour ces compositions, les polyèdres métalliques doivent partager des oxygènes terminaux communs pour former un sous-réseau de liaisons unitaires de polyèdres métalliques MeO_n , car le nombre d'oxygènes terminaux est insuffisant pour isoler ces polyèdres [5].

Dans le cadre de ce travail de thèse nous avons choisi d'étudier les verres de phosphates de zinc dont la formulation est $xZnO \cdot (1-x)P_2O_5$ avec x le pourcentage molaire. Le pentoxyde de phosphore P_2O_5 a été utilisé comme oxyde formateur, en raison de sa capacité à accepter facilement un grand nombre d'autres oxydes pour construire un réseau vitreux. Différentes études (DRX, FTIR, Raman, etc...) concernant les propriétés structurales de ces composés en fonction du pourcentage molaire x sont disponibles dans la littérature [117, 123-125].

1.6.2 Propriétés thermoélectriques du verre de zinc de phosphate

Le système binaire 45%ZnO – 55% P_2O_5 de verre de phosphate de zinc est caractérisé par un coefficient Seebeck élevé qui peut atteindre 5 500 $\mu V.K^{-1}$ [125]. Ce système a été utilisé comme matrice dans un composite chargé par des particules métalliques de Nickel [126]. Le conductivité électrique et le coefficient Seebeck des composites ZP/Ni varient en fonction de la fraction volumique de la charge Ni.

La conductivité électrique varient de 10^{-8} à 1 S.cm^{-1} et le coefficient Seebeck de 3000 à $-20 \text{ } \mu\text{V.K}^{-1}$. Parmi les verres de phosphates étudiés on peut citer aussi les systèmes de type $(\text{NiO} - \text{P}_2\text{O}_5)$. Pour ce type, le coefficient Seebeck varie en fonction de la concentration molaire de l'oxyde de nickel NiO qui augmente avec l'augmentation de la teneur en NiO [127].

D'autres verres de phosphate de type $90\text{MV}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Li, Na, Mg}$) ont été étudiés, leurs propriétés thermoélectriques dépendent du comportement de la transition de phase métal-isolant en fonction de la température. Le coefficient Seebeck varie en fonction de la fraction volumique de l'inclusion de 35 à $155 \text{ } \mu\text{V.K}^{-1}$ et de -1180 à $12 \text{ } \mu\text{V.K}^{-1}$ pour des échantillons préparés dans des conditions plus réductrices. La conductivité électrique de ces composites varie de 10^{-3} à $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ [128].

Comme indiqué plus haut, les verres de phosphate tels que le système $(45\%\text{ZnO} - 55\%\text{P}_2\text{O}_5)$ se caractérisent par un coefficient Seebeck très élevé, ce qui les rend intéressants dans les applications thermoélectriques. Les études que nous présentons dans le cadre de cette thèse concernent les propriétés thermoélectriques de la matrice $(45\%\text{ZnO} - 55\%\text{P}_2\text{O}_5)$ et des composites $(45\%\text{ZnO} - 55\%\text{P}_2\text{O}_5)/\text{graphite}$ en fonction de la fraction volumique en graphite.

1.7 Généralités sur le graphite

Le graphite représente l'une des formes allotropiques du carbone, il se caractérise par une structure composée d'un assemblage de plusieurs plans constitués d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone (nid d'abeille), le graphène (Fig. 1.7). Ces plans sont espacés de $3,35 \text{ \AA}$ reliés entre eux par des forces faibles de type Van der Waals, ce qui fait du graphite un matériau facilement clivable.

Le graphite possède des propriétés thermiques et électriques anisotropes. Les liaisons covalentes entre les atomes de carbone dans le graphène confèrent une grande vitesse de propagation aux phonons dans la direction parallèle du plan, il possède ainsi une conductivité thermique d'environ $400 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, cette dernière chute à $5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ dans la direction perpendiculaire [129]. Quant à sa conductivité électrique, elle est assurée par la délocalisation des électrons sur l'ensemble du plan et varie entre $2 \times 10^5 \text{ S.m}^{-1}$ à $3 \times 10^5 \text{ S.m}^{-1}$ dans la direction du plan et chute à $3,3 \times 10^2 \text{ S.m}^{-1}$ dans la direction perpendiculaire. Le graphite a un large domaine d'utilisation qui va des mines des crayons à papier aux applications industrielles telles que lubrifiants, joints d'étanchéité, balais pour moteurs électriques, modérateur de réacteur nucléaire, etc. [130].

Il est utilisé comme inclusion dans certains composites pour l'amélioration de leurs propriétés thermoélectriques, il présente plusieurs avantages tels que sa légèreté, sa conductivité électrique élevée à température ambiante, sa résistance chimique à la corrosion, ses bonnes propriétés mécaniques et son faible coût [130]. Citons l'exemple d'une étude sur les composites polyaniline/graphite, où le coefficient Seebeck a augmenté de $-0,82$ à $18,66 \text{ } \mu\text{V.K}^{-1}$ et la conductivité électrique qui a également augmenté de façon considérable, passant de $1,23 \times 10^4 \text{ S.m}^{-1}$ à $1,2 \times 10^6 \text{ S.m}^{-1}$ avec l'accroissement de la fraction massique en graphite de 0 à 50 % à 393 K [131]. Il a été aussi utilisé dans des composites hybrides comme le poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène)/Graphite/ Nano-tube de carbone, ce qui a permis d'obtenir un coefficient Seebeck de $40 \text{ } \mu\text{V.K}^{-1}$ et un facteur de puissance thermoélectrique de $14 \text{ } \mu\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$ [132]. Des composites poly(3,4-éthylènedioxythiophène)(PEDOT)/ graphite ont été également étudiés, ils se caractérisent par une conductivité électrique qui augmente fortement, passant de 360 S.m^{-1} à $8\,010 \text{ S.m}^{-1}$, tandis que le coefficient Seebeck conserve pratiquement la même valeur (entre $12 \text{ } \mu\text{V.K}^{-1}$ et $15,1 \text{ } \mu\text{V.K}^{-1}$ à 300 K). Un facteur de

puissance de $3,2 \mu\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$ à 380 K a été ainsi obtenu pour ces nanocomposites avec une fraction massique de 37,2 % en graphite [133].

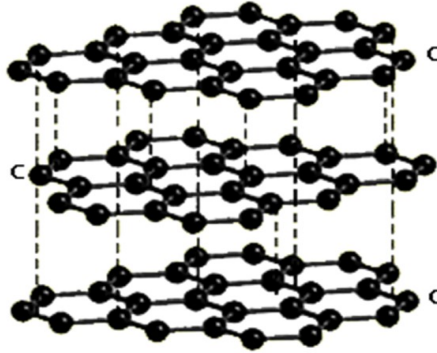


FIGURE 1.7 – Structure du graphite [6].

En plus de ses propriétés thermoélectriques, sa propriété graisseuse et son faible coefficient de friction (le graphite est utilisé dans les disques de frein pour plusieurs véhicules tels que le TGV et l’Airbus A 321), nous ont amené à l’utiliser dans nos composites à base de verre de phosphate car il peut s’insérer plus facilement dans les joints de grain du verre de phosphate. Ce qui permet de créer une bonne cohésion entre les grains du verre de phosphate. Le composite verre de phosphate/graphite est étudié, pour la première fois, dans le cadre de cette thèse, pour déterminer ses propriétés thermoélectriques.

1.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une brève revue des propriétés thermoélectriques des différentes familles de matériaux : alliages conventionnels, composés semi-Heusler, les phases Zintl, les oxychalcogénures (BiCuSeO), les cobaltites lamellaires, les oxydes thermoélectriques et les matériaux organiques. Nous avons donné l’ordre de grandeur du facteur de mérite pour différentes familles de ma-

tériaux thermoélectriques et leurs possibles applications. Nous avons également rappelé les propriétés thermoélectriques des matériaux organiques qui sont considérés comme de nouveaux candidats pour la thermoélectricité. Enfin, nous avons présenté une brève bibliographie des propriétés structurales et thermoélectriques des verres de phosphate et du graphite, constituants des composites faisant l'objet de ce travail.

Chapitre 2

Principales méthodes de caractérisation des paramètres de transport des matériaux thermoélectriques

2.1 Introduction

La performance thermoélectrique d'un matériau est fortement liée à la valeur du facteur de mérite adimensionnel ZT qui est en fonction, comme nous l'avons mentionné dans le premier chapitre, du coefficient Seebeck S , de la conductivité électrique σ , de la conductivité thermique totale κ et de la température absolue T . La détermination de ce facteur nécessite, pour une température T donnée, la mesure de ces trois paramètres. Dans ce chapitre, nous allons présenter une liste non-exhaustive des différentes techniques utilisées pour la mesure expérimentale de chaque paramètre précédemment mentionnée. Une attention particulière sera portée à celles que nous avons utilisées dans le cadre de ce travail.

2.2 Techniques de mesure de la conductivité thermique

2.2.1 Radiométrie photothermique infrarouge

Il s'agit d'une technique non-destructive et sans contact bien établie pour la détermination des paramètres thermophysiques : la diffusivité, l'effusivité et la conductivité thermiques [134–136]. C'est l'une des techniques photothermiques développées au laboratoire dont les compétences dans le domaine de l'étude des phénomènes de transport thermique sont reconnues. Nous avons utilisé la radiométrie photothermique infrarouge pour la caractérisation thermique de l'ensemble des échantillons étudiés dans le cadre de ce travail de thèse.

Le principe de cette technique consiste à illuminer un matériau par un faisceau laser modulé en amplitude à la fréquence f , ceci conduit à une élévation locale de température. En réponse à cette perturbation, le matériau émet un rayonnement infrarouge qui est ensuite transformé en signal électrique à l'aide d'une cellule pho-

toélectrique (HgCdTe, PbS, InSb, ...etc). L'expression du signal électrique en sortie du détecteur en fonction de la température de surface d'un échantillon opaque à l'infrarouge est donnée par l'expression suivante :

$$S(f) = I(f)T_m \quad (2.1)$$

Le signal $S(f)$ délivré par la cellule photoélectrique est filtré et amplifié à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone qui en donne l'amplitude et la phase. Le terme $I(f)$ est une fonction de transfert qui dépend de l'électronique de mesure et de la géométrie du dispositif. Les paramètres thermiques sont inclus dans le terme T_m qui représente la variation de la température à la surface d'un matériau opaque au faisceau lumineux incident [135]. L'expression mathématique de la température de la surface illuminée est :

$$T_m = \frac{F_0}{2k_s\sigma_s} \frac{1 + \gamma_{sb} \exp(-2M_s L_s)}{1 - \gamma_{sb} \exp(-2M_s L_s)} \quad (2.2)$$

Avec F_0 la densité de flux thermique générée par l'excitation lumineuse. Le paramètre L_s représente l'épaisseur de l'échantillon. Les indices s, b indiquent respectivement l'échantillon et le substrat ; γ_{sb} représente le coefficient de réflexion des ondes thermiques à l'interface échantillon-substrat ; κ_s est la conductivité thermique du matériau. Le nombre d'onde thermique de l'échantillon (M_s) qui dépend de la diffusivité thermique (α_s) est donné par la relation suivante :

$$M_s = (1 + i)\sqrt{\pi f / \alpha_s} \quad (2.3)$$

L'expression [2.2] est valide lorsque le matériau peut être considéré comme opaque à la lumière incidente et que le transfert de chaleur puisse être considéré comme unidimensionnel. Le schéma de principe de la détection photothermique par radiométrie infrarouge est représenté à la figure [2.1]. Certains paramètres sont difficilement quantifiables comme la quantité d'énergie absorbée et la fonction de

transfert Γ de l'électronique de mesure, c'est pourquoi une procédure de normalisation est appliquée. Elle consiste à réaliser successivement un balayage en fréquence avec et sans substrat.

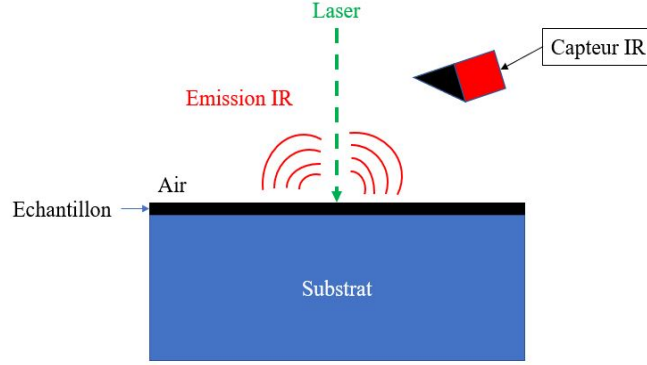


FIGURE 2.1 – Schéma de principe de la détection photothermique par radiométrie infrarouge

Le rapport des deux signaux ainsi obtenu donne le signal normalisé $S_n(f)$ qui ne dépend que des paramètres thermiques de l'échantillon [136] :

$$S_n(f) = \frac{S(f)}{S_0(f)} = \frac{1 + R_{sb} \exp(-2M_s L_s)}{1 - R_{sb} \exp(-2M_s L_s)} \times \frac{1 - \exp(-2M_s L_s)}{1 + \exp(-2M_s L_s)} \quad (2.4)$$

L'ajustement des données expérimentales de la phase et de l'amplitude du signal permet de déterminer simultanément la diffusivité thermique et l'effusivité thermique de l'échantillon. La conductivité thermique est ensuite calculée à partir de la relation : $\kappa = e\sqrt{\alpha}$.

2.2.2 Méthode ou technique Flash

La méthode Flash a été développée la première fois par Parker *et al.* [137]. C'est une méthode qui consiste à soumettre la face avant d'un échantillon plan à une impulsion lumineuse de très courte durée et ensuite à enregistrer l'évolution temporelle de la température en un ou plusieurs points de l'échantillon soit sur la face excitée de l'échantillon (face avant), soit et plus généralement sur la face opposée à l'excitation (face arrière) (Fig. 2.2). La mesure de la température peut être effectuée via un détecteur infrarouge ou un thermocouple. L'expression de la température en face arrière de l'échantillon est obtenue en considérant les hypothèses suivantes [138] :

- l'échantillon est optiquement opaque,
- la durée de l'impulsion est courte,
- le flux thermique d'excitation est uniformément réparti sur toute la face avant de l'échantillon ,
- il n'y a pas d'échange thermique avec le milieu environnant (milieu adiabatique),

Lorsque ces conditions sont réunies, l'expression de la température de la face arrière est :

$$T(L, t) = \frac{\dot{q}}{\rho C_p L} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left(\frac{-n^2 \pi^2}{L^2} \alpha t \right) \right] \quad (2.5)$$

Les paramètres L , α , C_p et ρ sont respectivement l'épaisseur, la diffusivité thermique, la capacité et la masse volumique de l'échantillon. La diffusivité thermique (α) est déterminée par la relation suivante :

$$\alpha = 1,38 \frac{L^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (2.6)$$

Avec $t_{1/2}$, le temps pour lequel la température sur la face arrière de l'échantillon atteint la moitié de sa valeur maximale. En raison de la difficulté de mesurer la

capacité thermique massique (C_p) par la méthode flash, cette grandeur est souvent déterminée par d'autres techniques comme la DSC [68, 139]. A partir des valeurs mesurées de ρ , C_p et α , la conductivité thermique peut être calculée avec la relation $\kappa = \rho C_p \alpha$.

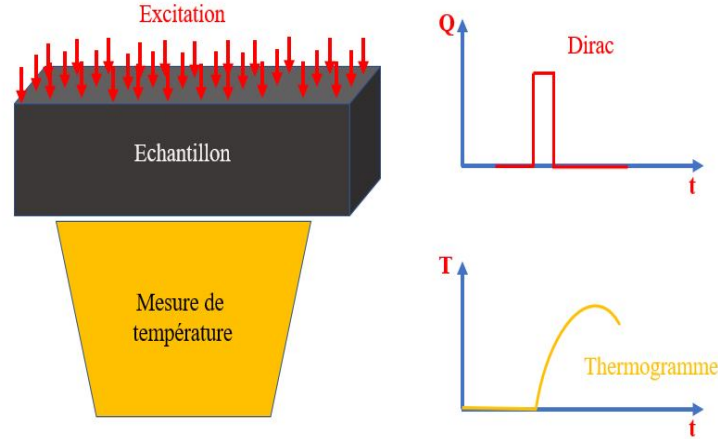


FIGURE 2.2 – Configuration de mesure de la diffusivité thermique par la méthode Flash.

2.2.3 Technique photothermoélectrique

La technique photothermoélectrique (PTE) a été développée, à l'origine, au sein de l'équipe "phénomènes de transport thermique" du laboratoire UDSMM [7]. Elle permet une détermination directe des paramètres thermiques, tels que la diffusivité (α) et l'effusivité (e) thermiques, de matériaux thermoélectriques solides. La conductivité thermique est ensuite obtenue en utilisant la relation $\kappa = e\sqrt{\alpha}$. Le principe de cette méthode est basé sur l'effet Seebeck du matériau étudié. L'échantillon opaque est illuminé sur sa face avant par une source lumineuse modulée (laser) à la fréquence f (Fig. 2.3). L'énergie lumineuse est convertie en énergie thermique. Cela se traduit par l'apparition d'une différence de température ΔT

entre la face avant et la face arrière de l'échantillon. Les matériaux étant thermo-électriques, une différence de potentiel ΔV apparaît à ses bornes :

$$\Delta V = S \int_{T_{z=l}}^{T_{z=0}} dT, \quad (2.7)$$

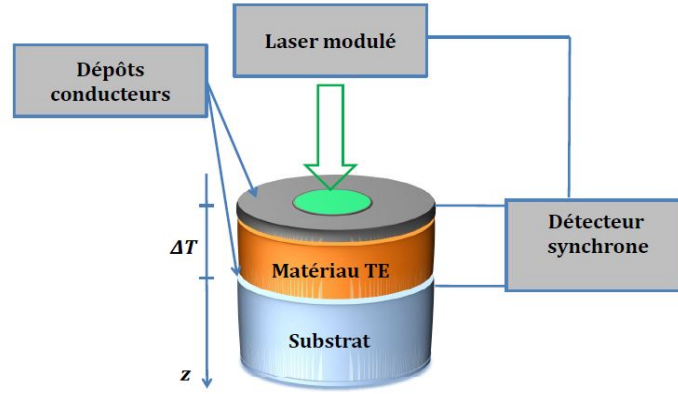


FIGURE 2.3 – Principe de mesure des paramètres thermiques des matériaux thermo-électriques par la technique PTE [7].

où, l est l'épaisseur de l'échantillon et S définit le coefficient Seebeck.

La configuration de la figure 2.3 est utilisée pour établir l'expression de la distribution de la température dans l'échantillon : l'échantillon thermoélectrique (milieu 1) est situé entre deux milieux thermiquement semi-infinis : Air (milieu 0) et substrat (milieu 2). L'équation de la variation de la température en fonction de la fréquence de modulation f et de la coordonnée z est donnée par la relation suivante :

$$T_1(z, \omega) = \frac{F_0}{2\kappa_1 M_1 (1 + b_{01})} \left[\frac{1 + \gamma_{12} \exp(-2M_1 (L_1 - z))}{1 - \gamma_{10} \gamma_{12} \exp(-2M_1 L_1)} \right] \exp(-M_1 z) \quad (2.8)$$

avec γ_{ij} est le coefficient de réflexion des ondes thermiques :

$$\gamma_{ij} = \frac{b_{ij} - 1}{b_{ij} + 1}, b_{ij} = \frac{e_i}{e_j}$$

où e_i et e_j sont les effusivités thermiques du milieu i et j respectivement. M_1 est le nombre d'onde thermique : $M_1 = (1 + i)\sqrt{\pi f / \alpha_1}$, avec α_1 la diffusivité thermique de l'échantillon.

En utilisant l'équation [2.7](#), nous pouvons calculer la différence de potentiel entre les bornes de l'échantillon d'épaisseur L_1 :

$$\Delta V(f) = V(z = 0, f) - V(z = L_1, f) = -S_1 [T_1(z = 0, f) - T_1(z = L_1, f)] \quad (2.9)$$

En insérant l'expression de la température (Eq. [2.8](#)) dans l'équation [2.9](#), on obtient :

$$\Delta V(f) = \frac{-S_1 F_0}{2\kappa_1 M_1 (1 + b_{01})} \left(\frac{1 + \gamma_{12} \exp(-2M_1 L_1) - (1 + \gamma_{12}) \exp(-M_1 L_1)}{1 - \gamma_{10} \gamma_{12} \exp(-2M_1 L_1)} \right) \quad (2.10)$$

Dans le but d'éliminer les termes difficiles à quantifier tels que la fonction de transfert électronique de la chaîne de mesure ou la densité de puissance du faisceau lumineux, le signal est normalisé en effectuant le rapport du signal obtenu avec substrat par celui obtenu sans substrat [\[140\]](#) :

$$\Delta V_n(f) = \frac{\Delta V(f)}{\Delta V_0(f)} = 1 + \frac{(1 - \gamma_{12}) \exp(-M_1 L_1)}{1 - \gamma_{12} \exp(-2M_1 L_1)} \quad (2.11)$$

Cette expression dépend seulement des paramètres thermiques des trois milieux (matériau, air, et substrat). La résolution numérique ou analytique de l'équation [2.11](#) permet de déterminer les paramètres thermiques (l'effusivité et la diffusivité thermique) du matériau et par conséquent sa conductivité thermique.

2.2.4 Méthode "Hot Disk"

Cette technique permet de mesurer les paramètres thermiques (la conductivité et la diffusivité thermique) de matériaux de différentes nature comme les métaux, les alliages, les céramiques, les poudres, et les liquides, etc [141][142]. Son principe consiste à utiliser une source plane de chaleur en régime temporel. La source de chaleur est placée entre les deux échantillons du même matériau ou entre l'échantillon à caractériser et un autre matériau dont les paramètres thermiques sont connus (Fig. 2.4).

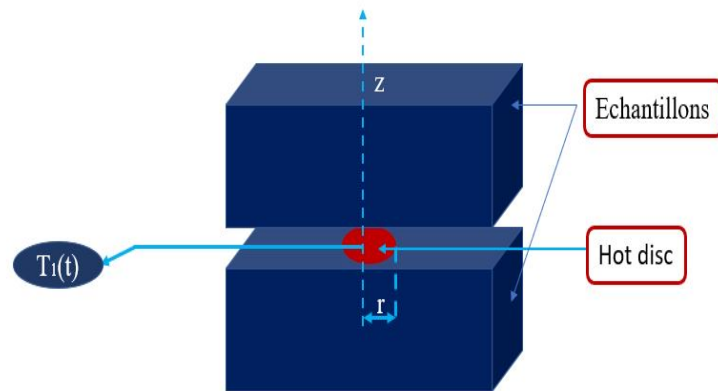


FIGURE 2.4 – Schéma de principe de la méthode Hot Disc.

Les dimensions des échantillons doivent être suffisamment grandes devant celles du disque pour que l'hypothèse du milieu semi-infini soit valable. Le disque joue deux rôles, l'un est de servir de source de chaleur, à l'origine de la hausse de température de l'échantillon, l'autre est de mesurer et d'enregistrer l'élévation cette même température. La température est déterminée par la résolution de l'équation de diffusion de la chaleur suivante :

$$\alpha \nabla^2 T + \frac{Q}{\rho C_p} = \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (2.12)$$

où Q est la puissance thermique volumique (W.m^{-3}).

La résolution de l'équation 2.12 donne l'expression de l'évolution de la température à la surface de la sonde en fonction du temps. En utilisant la résistance électrique $R(t)$ de la sonde, on peut déterminer l'élévation de la température (ΔT) [141, 142] :

$$R(t) = R_0[1 + \Lambda \Delta \bar{T}(t)], \quad (2.13)$$

avec R_0 est la résistance initiale de la sonde (à $t = 0$), Λ est un coefficient de proportionnalité (coefficient de conversion température / résistance) relié à la nature de la sonde. L'évolution de $R(t)$ en fonction du temps et son ajustement à l'aide du modèle dérivée de l'équation 2.12, permet d'obtenir les valeurs de la conductivité et la diffusivité thermique du matériau.

2.3 Techniques de mesure de la conductivité électrique

2.3.1 Méthode des quatre pointes

La méthode des quatre pointes constitue une technique non-destructive et rapide. Elle fut utilisée la première fois par Valdès en 1954 [143]. Ensuite, elle a été améliorée par Smits [144] en utilisant des facteurs de correction qui tiennent compte de la forme des échantillons et de la disposition des pointes. Le principe de mesure, schématisé à la figure 2.5 repose sur une configuration composée de quatre pointes métalliques alignées sur un échantillon.

Le principe de cette technique consiste à injecter un courant électrique I dans les deux pointes externes et ensuite à mesurer la différence de potentiel V entre les deux pointes internes. Pour la détermination de la conductivité électrique de l'échantillon, il faut tenir compte de la géométrie de l'échantillon [145]. Par

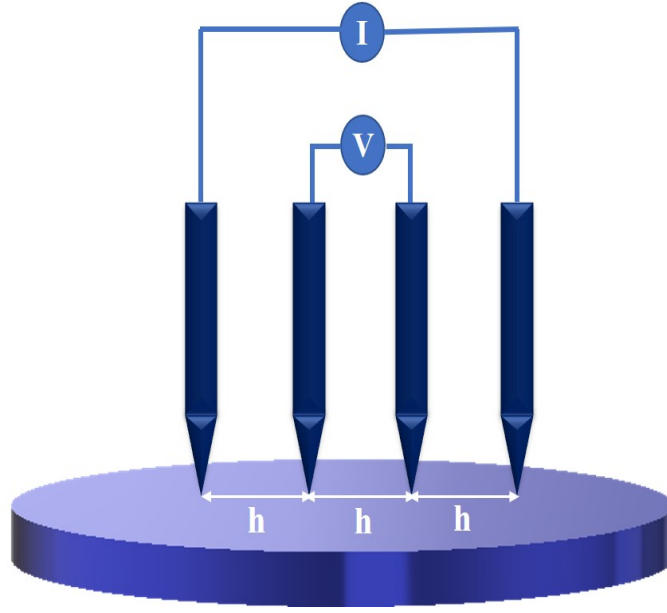


FIGURE 2.5 – Représentation schématique de la sonde à 4 pointes [8].

exemple, dans les cas des échantillons sous forme de pastilles avec des pointes alignées, la conductivité électrique est donnée par la relation suivante :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = 2\pi h F \frac{V}{I}, \quad (2.14)$$

où ρ représente la résistivité électrique, σ la conductivité électrique, h l'espacement entre deux pointes successives, F un facteur géométrique de correction, V la tension mesurée entre les deux pointes intérieures et I le courant mesurée entre les deux pointes extérieures.

La valeur du facteur géométrique F dépend du diamètre D et de l'épaisseur L de l'échantillon, dans le cas où $L \ll h$, le facteur géométrique est donnée par [144] :

$$F = \frac{\ln(2)}{\ln(2) + \ln\left(\frac{\left(\frac{D}{h}\right)^2 + 3}{\left(\frac{D}{h}\right)^2 - 3}\right)}, \quad (2.15)$$

Par injection de différentes intensités de courant dans les pointes extérieures et en mesurant la tension on obtient une évolution linéaire de V en fonction de

$I : V(I) = aI$. De la relation [2.14](#), nous pouvons donc déterminer la conductivité électrique :

$$\sigma = \frac{1}{a} \frac{\ln(2) + \ln\left(\frac{(D/h)^2+3}{(D/h)^2-3}\right)}{2\pi h \ln(2)} \quad (2.16)$$

2.3.2 Mesure par spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une technique non-destructive utilisée notamment pour la détermination de la permittivité diélectrique des matériaux. Cette technique peut aussi être utilisée pour la mesure de la conductivité électrique. L'échantillon à analyser est placé entre deux électrodes métalliques (Fig. [2.6](#)). Une tension alternative de fréquence f est appliquée entre ces deux électrodes, un courant de même fréquence traverse alors l'échantillon. L'analyse du courant mesuré permet ainsi la détermination simultanée de la capacitance C (farads) et de la conductance G (Siemens) de l'échantillon. Le système (échantillon + les deux électrodes) peut être assimilé à un circuit composé d'une résistance et d'une capacité montées en parallèle et reliées à l'appareil de mesure (Fig [2.7](#)) [\[146\]](#).

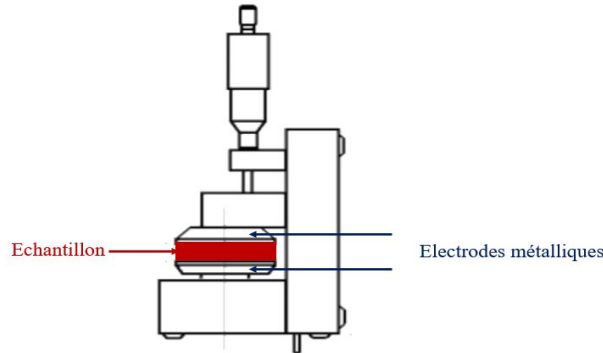


FIGURE 2.6 – Schéma du dispositif porte échantillon utilisé en spectroscopie d'impédance.

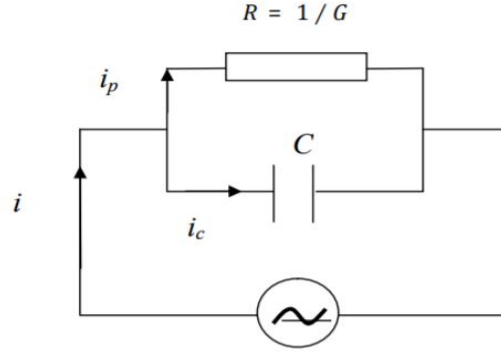


FIGURE 2.7 – Circuit électrique équivalent de l'échantillon utilisé en spectroscopie d'impédance.

Détermination de la composante continue de la conductivité électrique

σ_{dc}

La conductivité électrique en régime alternatif σ_{ac} est calculée à partir de la valeur mesurée de la conductance G en utilisant la relation suivante :

$$\sigma_{ac}(f) = \frac{G(f) e}{A}, \quad (2.17)$$

avec e est l'épaisseur de l'échantillon et A sa surface. La conductivité électrique en régime alternatif σ_{ac} d'un matériau diélectrique se subdivise en deux types comme montré par Jonscher [147], une composante continue σ_{dc} et une composante dite de polarisation σ_{pol} dépendante de la fréquence :

$$\sigma_{ac}(f) = \sigma_{dc} + \sigma_{pol}(f). \quad (2.18)$$

Deux zones dans l'allure de la conductivité électrique peuvent être notées. Une première zone est observée aux basses fréquences où la conductivité électrique change peu et une seconde zone, où la conductivité électrique augmente très fortement avec la fréquence [148]. La conductivité électrique à courant continu que l'on cherche à déterminer $\sigma_{dc} = \sigma$ peut être obtenue par une extrapolation de la pre-

mière zone de la courbe de l'évolution de σ_{ac} selon la fréquence jusqu'à l'ordonnée à l'origine en $f=0$.

Un exemple d'évolution de la conductivité électrique en fonction de la fréquence σ_{ac} est représenté à la figure 2.8 :

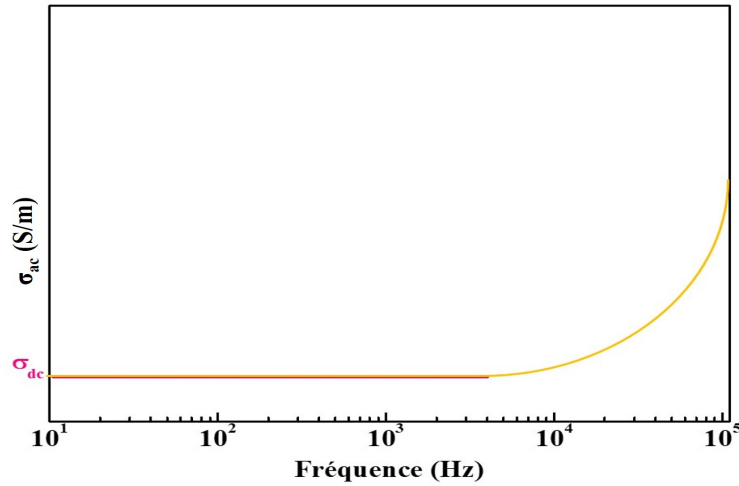


FIGURE 2.8 – Exemple d'évolution de σ_{ac} en fonction de la fréquence. La composante continue de la conductivité électrique est obtenue en extrapolant la zone basse fréquence de la courbe jusqu'à $f \rightarrow 0$.

2.4 Méthodes de mesure du Coefficient Seebeck

Dans cette partie, nous décrivons les techniques de mesure du coefficient Seebeck les plus couramment utilisées. Dans son principe, la mesure du coefficient Seebeck pour les matériaux massifs est relativement simple. Il suffit d'imposer une différence de température entre les deux faces d'un échantillon et d'y mesurer la tension. La figure 2.9 montre la géométrie de mesure idéale où deux sondes entrent en contact ponctuel avec le matériau. Les sondes, en général des thermocouples, servent de capteurs de température mais également d'électrodes pour recueillir le potentiel électrique au même point où la mesure de température est effectuée.

Les conditions optimales d'une telle mesure sont les suivantes : (a) le système est en régime permanent pendant la mesure de la température et de la tension, et les deux mesures ont lieu simultanément, (b) la réponse en tension au gradient de température est linéaire, et (c) les mesures de la température et de la tension ont lieu au même endroit sur l'échantillon. Vu que ces conditions ne peuvent pas être parfaitement remplies [149], des erreurs de mesures non-négligeables peuvent parfois apparaître.

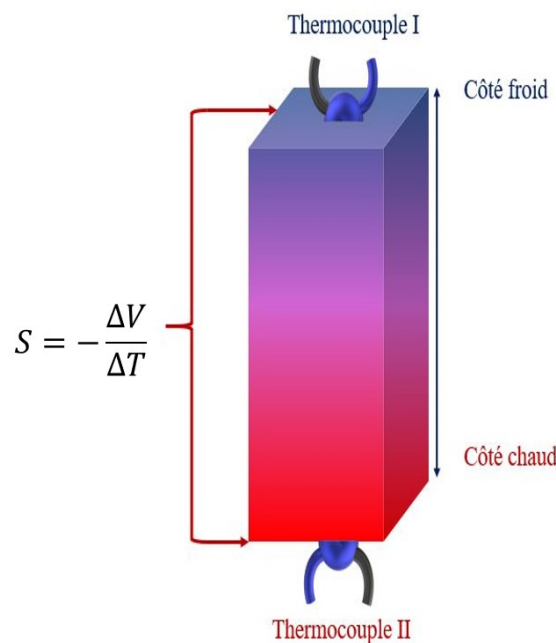


FIGURE 2.9 – Configuration de mesure du coefficient Seebeck, avec des thermocouples utilisés pour les mesures simultanées des températures et des potentiels électriques.

Bien que toutes les configurations de mesure s'écartent des conditions idéales, certaines sont moins susceptibles à l'erreur que d'autres. Il existe deux géométries dominantes pour la mesure, comme illustré dans les figures 2.10a et 2.10b.

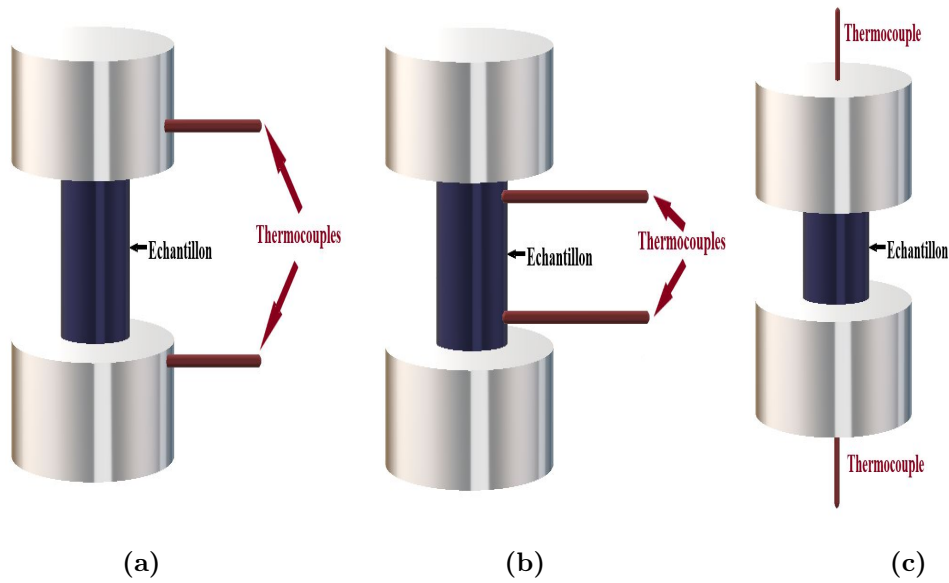


FIGURE 2.10 – Différentes géométries pour la mesure du coefficient de Seebeck : (a) géométrie à 2 points où les thermocouples sont encastrés dans des blocs chauffants, (b) méthode à 4 points hors axe où les thermocouples entrent en contact avec le côté de l'échantillon, et (c) Méthode à 4 points uniaxe proposée par Iwanaga *et al.* [9].

Dans la première géométrie (Fig. 2.10a), un échantillon massif est placé entre deux blocs de métal qui servent de source chaude et de source froide. Dans cette configuration, les thermocouples sont encastrés dans les blocs métalliques plutôt que d'entrer directement en contact avec l'échantillon. Cette configuration présente l'avantage d'éviter les réactions chimiques entre l'échantillon et le matériau des thermocouples. Toutefois, ce système présente intrinsèquement une résistance de contact thermique et électrique dans ses blocs métalliques ainsi qu'aux interfaces entre l'échantillon et ces mêmes blocs métalliques. En particulier, les résistances de contact thermiques peuvent entraîner un décalage de la température mesurée.

Dans la deuxième configuration, illustrée dans la figure 2.10b, l'échantillon sous forme de barre est placé entre la source de chaleur et la source froide. L'amélio-

ration de la géométrie de la figure 2.10b par rapport celle de la figure 2.10a peut être comprise, par analogie aux mesures de résistance électrique, en comparant la configuration à deux pointes à celle à quatre pointes. Lors de la mesure de matériaux à faible impédance électrique, les mesures à 4 pointes sont nécessaires pour éliminer les erreurs des résistances de contact. De même ici, la présence de 4 points de mesure permet de diminuer l'effet des résistances thermiques de contact sur cette même mesure.

Le troisième cas (Fig. 2.10c) concerne une géométrie simplifiée dont les principaux avantages sont les suivants : (1) les thermocouples sont en contact direct avec la surface de l'échantillon, (2) les jonctions des thermocouples sont en contact avec une surface à température isotherme, et (3) la conception uniaxiale permet aux thermocouples d'exercer des forces plus importantes sur la surface de l'échantillon, ce qui contribue à minimiser les résistances de contact thermique et électrique [9].

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté, de manière non-exhaustive, les différentes techniques qui peuvent être utilisées pour déterminer les paramètres thermoélectriques c'est-à-dire la conductivité thermique κ , la conductivité électrique σ et le coefficient Seebeck S . Dans le chapitre suivant nous allons discuter des lois de la théorie des milieux effectifs appliquée à l'étude de ces différents paramètres de transport ainsi qu'au facteur de mérite thermoélectrique ZT .

Chapitre 3

Paramètres de transport thermoélectriques dans les matériaux composites

3.1 Introduction

Les propriétés des matériaux composites sont la résultante des différentes propriétés de chacun des constituants. La modélisation de ces propriétés physiques, notamment celle des comportements thermique et électrique, est un sujet en développement depuis plusieurs années. L'application de la théorie des milieux effectifs (TME) permet de modéliser les paramètres de transport effectifs des systèmes composites [150]. A l'origine, elle a été introduite par Bruggmann [151] pour la modélisation des propriétés diélectriques des composites. Cette théorie a été aussi appliquée avec succès par Landauer pour la modélisation de la conductivité électrique [152] puis appliquée à la conductivité thermique par Odelevskii [153]. Mclachlan *et al.* [154] ont généralisé la théorie des milieux effectifs en la combinant avec la théorie de percolation pour l'étude de la conductivité électrique dans les composites. En 2006, Joachim Sonntag a proposé un modèle pour l'évolution du coefficient Seebeck avec la charge en inclusion, dans un milieu composé de phases métalliques [155, 156]. Une version généralisée à tout type de composites a été proposé en 2009 par le même auteur [157]. D'autres modèles ont été développés pour l'étude du coefficient Seebeck, mais ils ne sont valables que pour certains systèmes spécifiques [158, 159]. Nous avons utilisé les différents modèles proposés pour la conductivité électrique, la conductivité thermique et le coefficient Seebeck pour prédire le facteur de mérite thermoélectrique effectif de composites à partir des paramètres de transport intrinsèques des éléments entrant dans leurs compositions.

3.2 Approches théoriques

3.2.1 Phénomènes de percolation

Les modèles de percolation décrivent la connectivité des particules microscopiques au sein d'une structure de réseau et les effets de cette connectivité sur les propriétés du système à l'échelle macroscopique. L'un des principaux objectifs des modèles de percolation est l'étude des phénomènes critiques. Cette théorie est caractérisée par une transition brutale à une valeur critique, appelée seuil de percolation. Elle décrit dans le comportement d'un système hétérogène (formé de plusieurs phases) lors de la formation d'une structure de réseau [160]. Des modèles de percolation ont été appliqués avec succès pour décrire le comportement électrique dans les systèmes composites dans lesquels on observe généralement une transition isolant-conducteur nette avec une fraction de charge croissante. Il a été établi à la fois expérimentalement et théoriquement que la conductivité électrique (σ) des composites suit une loi de puissance prédite par la théorie de percolation pour les concentrations de charge, φ , suffisamment proche du seuil de percolation φ_c :

$$\sigma \approx \sigma_0 (\varphi - \varphi_c)^t, \quad (3.1)$$

avec σ_0 un facteur pré-exponentiel qui dépend de la conductivité des inclusions, de leur résistance de contact et de la topologie du réseau. L'exposant critique (t) dépend de la connectivité du système et décrit sa dimensionnalité. Cette loi d'échelle de Kirkpatrick prévoit un exposant critique t universel proche de 2, donné par la théorie du champ moyen pour un système 3D et ne décrit aucune interaction entre la matrice et l'inclusion. Le phénomène observé est lié uniquement à la connexion des inclusions à une valeur critique, appelée seuil de percolation. L'expérience montre que t peut prendre des valeurs supérieures à 2, cassant ainsi son

universalité. C'est pour cela d'autres modèles ont été développés par la suite, tenant en compte l'interaction entre charge et matrice et permettant des valeurs de t supérieures.

3.2.2 Théorie des milieux effectifs

La théorie des milieux effectifs regroupe plusieurs modèles qui permettent d'estimer les propriétés effectives d'un milieu en fonction des caractéristiques locales de chaque composant et de la concentration de chaque phase. Plusieurs modèles ont été introduits par Bruggeman [151], Maxwell-Garnett [161], Landauer [152], etc. Ces modèles sont basés sur une approximation selon laquelle chaque grain de l'une des phases est immergé dans un milieu effectif composé de toutes les autres phases, disposées de manière aléatoire et auxquelles sont attribués des coefficients de transport. Les propriétés macroscopiques du système inhomogène sont approximées par celles d'un système homogène effectif dont les propriétés proviennent des constituants composites et leurs fractions relatives selon l'équation générale suivante :

$$\sum_i \varphi_i \frac{\chi_i - \chi_e}{\chi_i + (n-1)\chi_e} = 0, \quad (3.2)$$

χ_i et χ_e représentent respectivement le paramètre de transport associé à la phase i et au milieu effectif; φ_i la fraction volumique de la phase i et n la dimensionnalité du système qui tient compte de l'anisotropie et de l'arrangement aléatoire des inclusions [162, 163]. Landauer *et al.* [152] et Odelevskii *et al.* [153] ont utilisés l'équation générale [3.2] pour l'évaluation de la conductivité électrique effective (σ_e) et la conductivité thermique effective (κ_e) d'un composite, selon respectivement les deux équations suivantes :

$$\sum_i \varphi_i \frac{\sigma_i - \sigma_e}{\sigma_i + 2\sigma_e} = 0, \quad (3.3)$$

$$\sum_i \varphi_i \frac{\kappa_i - \kappa_e}{\kappa_i + 2\kappa_e} = 0, \quad (3.4)$$

où σ_i et κ_i , représentent respectivement la conductivité électrique et la conductivité thermique de la phase i .

Une forme plus généralisée de ces équations a été développée par Mclachlan qui introduit des éléments de la théorie de percolation [154] et aboutit aux équations suivantes qui décrivent respectivement l'évolution de la conductivité électrique effective (σ_e) et celle de la conductivité thermique effective (κ_e) en fonction de la concentration volumique des inclusions :

$$\sum_i \varphi_i \frac{\sigma_i^{1/t_\sigma} - \sigma_e^{1/t_\sigma}}{\sigma_i^{1/t_\sigma} + A_\sigma \cdot \sigma_e^{1/t_\sigma}} = 0, \quad (3.5)$$

$$\sum_i \varphi_i \frac{\kappa_i^{1/t_\kappa} - \kappa_e^{1/t_\kappa}}{\kappa_i^{1/t_\kappa} + A_\kappa \cdot \kappa_e^{1/t_\kappa}} = 0, \quad (3.6)$$

où $A_\kappa = \frac{1-\varphi_\kappa}{\varphi_\kappa}$ est une grandeur qui dépend du seuil de percolation φ_κ pour la conductivité thermique ; $A_\sigma = \frac{1-\varphi_\sigma}{\varphi_\sigma}$ est une grandeur qui dépend du seuil de percolation φ_σ pour la conductivité électrique et t l'exposant critique lié à la dimensionnalité du système.

3.2.3 Coefficient Seebeck dans les milieux effectifs

Afin de décrire les phénomènes thermoélectriques dans les composites, il est nécessaire d'utiliser les équations couplées dérivées de la théorie d'Onsager. Au lieu d'utiliser le flux de chaleur, il est préférable d'utiliser le flux d'entropie $\vec{J}_S = \vec{J}_Q/T$, cette dernière formulation possédant une plus grande généralité [164]. Les équations couplées locales de la thermoélectricité s'écrivent alors selon Harman et Honig [164] :

$$\vec{J}_{ei} = -\sigma_i S_i \vec{\nabla}(T) + \sigma_i \vec{\nabla}(\mu_i/e), \quad (3.7)$$

$$\vec{J}_{Si} = -(\sigma S_i^2 + \kappa_i/T) \vec{\nabla}(T) + \sigma_i S_i \vec{\nabla}(\mu_i/e), \quad (3.8)$$

où $\vec{J}_{ei}$ représente la densité de flux électrique, $\vec{J}_{Si}$ la densité de flux d'entropie, $\vec{\nabla}(\mu_i)$ le gradient de potentiel électrochimique, $\vec{\nabla}(T)$ le gradient de température, e la charge élémentaire, S_i le coefficient Seebeck κ_i la conductivité thermique totale et σ_i la conductivité électrique, au sein de la phase i .

À partir de ces équations, Joachim Sonntag a développé un modèle pour l'estimation du coefficient Seebeck effectif [157]. Pour cela, il a considéré un matériau en circuit ouvert tel que : $\vec{J}_e = \vec{0}$. Dans ce cas, en manipulant les équations (3.7) et (3.8), on obtient le flux d'entropie dans le composite :

$$\vec{J}_S = -\frac{\kappa_e}{TS} \vec{\nabla}(\mu/e), \quad (3.9)$$

et le flux d'entropie local dans la phase i :

$$\vec{J}_{Si} = -\frac{\kappa_i}{TS_i} \vec{\nabla}(\mu_i/e), \quad (3.10)$$

En posant que la densité du flux d'entropie global est égale à la densité moyenne des flux d'entropie locaux et que le gradient de potentiel électrochimique global est égal à la moyenne des gradients de potentiel électrochimique locaux :

$$\begin{aligned} \vec{J}_S &= \langle \vec{J}_{Si} \rangle, \\ \vec{\nabla}(\mu) &= \langle \vec{\nabla}(\mu_i) \rangle, \end{aligned} \quad (3.11)$$

il a alors obtenu dans le cas d'un milieu composite l'évolution du rapport effectif κ_e/S_e selon la fraction et les valeurs κ_i/S_i de chacun de ses constituants :

$$\sum_i \varphi_i \frac{\frac{\kappa_i}{S_i} - \frac{\kappa_e}{S_e}}{\frac{\kappa_i}{S_i} + 2 \frac{\kappa_e}{S_e}} = 0. \quad (3.12)$$

La combinaison de ce modèle de Sonntag avec celui de la percolation (Eqs. [3.5](#) et [3.6](#)) comme proposé par Vaney *et al.* [165](#) conduit à l'équation suivante :

$$\sum_i \varphi_i \frac{\left(\frac{\kappa_i}{S_i}\right)^{1/t_S} - \left(\frac{\kappa_e}{S_e}\right)^{1/t_S}}{\left(\frac{\kappa_i}{S_i}\right)^{1/t_S} + A_{\kappa/S} \left(\frac{\kappa_e}{S_e}\right)^{1/t_S}} = 0, \quad (3.13)$$

avec $A_{\kappa/S} = \frac{1-\varphi_{\kappa/S}}{\varphi_{\kappa/S}}$ ($\varphi_{\kappa/S}$ est le seuil de percolation) et t_S l'exposant critique qui dépend de l'asymétrie de la microstructure.

3.2.4 Notes sur la forme de la formule de Sonntag

J. Sonntag a publié un article en 2006 [156](#) où il a proposé une loi de milieu effectif pour le coefficient Seebeck de composites à base de *phases métalliques (ou isolantes)*. Le développement théorique qui y est exposé avait permis de montrer que le coefficient Seebeck pouvait être modélisé par la formule suivante :

$$\sum_i \varphi_i \frac{\frac{\sigma_i}{S_i} - \frac{\sigma_e}{S_e}}{\frac{\sigma_i}{S_i} + 2 \frac{\sigma_e}{S_e}} = 0. \quad (3.14)$$

où σ_i et S_i sont respectivement la conductivité électrique et le coefficient Seebeck de la phase i . σ_e , et S_e sont respectivement la conductivité électrique effective et le coefficient Seebeck effectif du milieu considéré.

J. Sonntag a par la suite développé une expression plus générale permettant de modéliser le comportement du coefficient Seebeck effectif dans un composite possédant des *phases métalliques ou/et semiconductrices* [157](#) en suivant la démarche décrite à la section [3.2.3](#). La loi de milieu effectif est alors exprimée par la relation [\(3.12\)](#).

Or, en 2016, dans une réponse à un article de Vaney *et al.* [165], qui relatait la difficulté à prédire l'évolution du coefficient Seebeck observée expérimentalement en utilisant la relation (3.12), J. Sonntag [166] indique que pour surmonter cette difficulté il faudrait utiliser la conductivité thermique d'origine électronique (que nous appellerons κ') à la place de la conductivité thermique totale κ qui apparaît dans cette relation. Il justifie cela en écrivant :

« *This failure is caused by the fact that in the original work, ref. 2¹, κ and κ_i had been interpreted as the total thermal conductivities. This is, however, only an approximation for composites with phases for which the electrical conductivities are not too small as studied in ref. 2* ». Plus loin, il écrit encore « *The origin of the incorrect formula, eqn (1)² comes from the fact that in J_S [formula (1.17.1a) in ref. 3³] which was applied in ref. 2 for the derivation of eqn (1), κ appears. However, only the electronic contribution to κ is to be taken into account* ».

Dans un article plus récent, Sonntag *et al.* [167] ont réaffirmé que le paramètre de transport pertinent pour modéliser le coefficient Seebeck en théorie des milieux effectifs était κ'/S et non κ/S . Ainsi, au lieu d'utiliser l'équation couplée (3.8), l'équation suivante devrait être utilisée :

$$\vec{J}_{Si} = -(\sigma S_i^2 + \kappa'_i/T) \vec{\nabla}(T) + \sigma_i S_i \vec{\nabla}(\mu_i/e), \quad (3.15)$$

Une démarche similaire à celle décrite au paragraphe 3.2.3 permet d'obtenir, à partir des équations couplées (3.7) et (3.15), la loi du milieu effectif :

-
1. La référence 2 correspond à la généralisation du modèle par J. Sonntag en 2009 à l'ensemble des composites [157].
 2. C'est à dire l'éq. (3.12) de ce manuscrit
 3. C'est à dire la relation (3.8) de ce manuscrit, la référence 3 correspond au livre de T.C Harman et J.M. Honig [164]

$$\sum_i \varphi_i \frac{\frac{\kappa'_i}{S_i} - \frac{\kappa'_e}{S_e}}{\frac{\kappa'_i}{S_i} + 2 \frac{\kappa'_e}{S_e}} = 0. \quad (3.16)$$

En pratique, il n'existe pas de moyen expérimental pour mesurer κ' , J. Sonntag propose alors d'utiliser la relation de Wiedmann-Franz qui relie la conductivité thermique d'origine électronique κ' à la conductivité électrique σ , cette dernière étant accessible par l'expérience :

$$\kappa'_i = L_i \sigma_i T, \quad (3.17)$$

$$\kappa'_e = L_e \sigma_e T, \quad (3.18)$$

avec $L_i \approx L_e \approx L$, le nombre de Lorenz. L'équation (3.16) peut alors être approximée par :

$$\sum_i \varphi_i \frac{\frac{\sigma_i}{S_i} - \frac{\sigma_e}{S_e}}{\frac{\sigma_i}{S_i} + 2 \frac{\sigma_e}{S_e}} \approx 0. \quad (3.19)$$

3.2.5 Discussion sur l'expression de la loi régissant le coefficient Seebeck effectif dans les composites

Dans ce manuscrit, il est soutenu que l'équation (3.12) (ou (3.13) en présence de percolation) est l'expression correcte permettant de modéliser le coefficient Seebeck dans les composites à base de phases semi-conductrices ou isolantes et que les lois de milieu effectif données par les équations éq. (3.16) et eq. (3.19) en sont des approximations seulement valides pour les composites à base de phases métalliques. Nous exposerons dans ce qui suit les arguments permettant de soutenir cette affirmation.

Erreur d'interprétation

L'usage de κ' au lieu de κ par Sonntag [166] et Sonntag *et al.* [167] pour modéliser le coefficient Seebeck par la théorie des milieux effectifs provient d'une mésinterprétation d'une remarque de Harman et Honig [164]. Dans la réponse à l'article de Vaney *et al.*, J. Sonntag fait appel, pour justifier l'usage de κ' au lieu de κ pour modéliser le coefficient Seebeck par la théorie des milieux effectifs, à un livre de référence intitulé *Thermoelectric and thermomagnetic effects and applications* de T.C. Harman et J.M. Honig publié en 1967 [164]. À la suite de la dernière phrase en anglais citée au paragraphe 3.2.4, J. Sonntag ajoute [166] : « *This corresponds to the comment in ref. 3, after formula (1.17.1b) that J_e and J_S ... apply equally well to one-band or to multiband models, depending on κ (or more accurately, κ') ...* » ; ($\kappa' = \kappa_{\text{electronic}}$). Hence, eqn (1) [5] is to be replaced by the correct formula eqn (2) [6] ». Autrement dit, l'usage de κ' au lieu de κ dans le modèle de milieu effectif serait donc justifié par la remarque de Harman et Honig p. 40 qui auraient écrit, toujours selon J. Sonntag, que dans la formule donnant J_S , il faudrait plus précisément y voir la conductivité thermique d'origine électronique κ' en lieu et place de la conductivité thermique totale κ . Il s'agit là d'un contresens sur la signification de la remarque, consécutive à une citation incomplète de celle-ci.

La citation complète de Harman et Honig p.40 est la suivante : « ... expressions for J_S and J_e involve functional relations that do not depend on the number of band involved in thermoelectric processes. Thus the results

$$\vec{J} = -\sigma S \vec{\nabla}(T) + \sigma \vec{\nabla}(\mu/e), \quad (3.20)$$

4. c.-à-d J_e dans ce manuscrit

5. c.-à-d formule (3.12) de ce manuscrit

6. c.-à-d formule (3.16) de ce manuscrit

7. c.-à-d. J_e dans ce manuscrit

$$\vec{J}_S = -(\sigma S^2 + \kappa/T) \vec{\nabla}(T) + \sigma S \vec{\nabla}(\mu/e), \quad (3.21)$$

*apply equally well to one-band or multiband models, depending on whether κ (or more accurately κ'), S ^[8], σ are taken to represent one-band or total coefficients », ce qui a une toute autre signification que celle donnée par J. Sonntag ! Cela signifie bien que les relations couplées sont valides quelque soit le nombre de bandes de conduction impliquées, mais surtout, les expressions théoriques et valeurs des paramètres de transport κ' , S et σ vont dépendre du nombre de bandes de conduction. L'expression de la conductivité thermique totale κ est donnée, également p. 40, à la section 1.16, *Thermodynamics of Transport Processes in Multiband Solids*, par :*

$$\kappa = \kappa_L + \kappa' + \kappa_{amb}, \quad (3.22)$$

avec κ_L la conductivité thermique du réseau (*lattice*) et κ_{amb} la conductivité thermique dite ambipolaire. La contribution électronique à la conductivité thermique κ' associée aux porteurs de charge de chacune des bandes d'énergie j ^[9] est donnée par :

$$\kappa' = \sum_j^l \kappa'_j, \quad (3.23)$$

avec l'indice $j = 1, 2, 3, \dots, l$ où l est le nombre de niveaux d'énergie des porteurs de charge participant au processus de conduction électronique. La conductivité thermique ambipolaire κ_{amb} est donnée par :

$$\kappa_{amb} = \sum_j^l [-T \sigma_j S_j (S - S_j)], \quad (3.24)$$

8. Harman et Honig utilisent α au lieu de S pour le coefficient Seebeck

9. Harman et Honig utilisent l'indice i pour le nombre de bandes de conduction. Nous utilisons ici l'indice j pour éviter toute confusion avec la phase i .

avec σ_j la contribution de la bande j à la conductivité électrique ($\sigma = \sum_j^l \sigma_j$) et S_j la contribution de la bande j au coefficient Seebeck S où :

$$S = \frac{1}{\sigma} \sum_j^l \sigma_j S_j. \quad (3.25)$$

Les bandes de conduction électroniques influenceront sur les densités de flux J_e et J_S au travers des coefficients κ' , σ et S . L'expression de chacun de ces coefficients dépendra du nombre de bandes associées au processus de conduction électronique. Le nombre de bandes impactera la conductivité thermique totale κ par l'intermédiaire de ces paramètres comme l'indique les relations [3.22](#), [3.23](#), [3.24](#) et [3.25](#). Puisque la conductivité thermique du réseau κ_L est supposée indépendante du nombre de bandes de conduction électronique, il est plus juste de dire que le nombre de bandes électroniques influe sur la conductivité thermique électronique κ' que sur la conductivité thermique totale κ . C'est ainsi que doit se comprendre la remarque « *apply equally well to one-band or multiband models, depending on whether κ (or more accurately κ'), S , σ are taken to represent one-band or total coefficients* ». Il n'est donc aucunement question de remplacer κ par κ' ¹⁰.

La référence au livre de Harman et Honig par J. Sonntag est le seul argument en faveur de l'usage de κ' au lieu de κ dans son modèle. Avoir montré qu'il s'agissait d'un contresens devrait définitivement clore le débat en faveur de l'usage de κ/S dans la modélisation du coefficient Seebeck par la théorie des milieux effectifs. Le lecteur exigeant pourrait demander plus de faisceaux de preuves en faveur de l'usage de κ/S au lieu de κ'/S , c'est ce que nous effectuerons dans les lignes suivantes.

10. On ne comprend d'ailleurs pas pourquoi Harman et Honig auraient noté κ dans la formule [3.21](#) pour écrire deux lignes plus loin qu'utiliser κ' au lieu de κ dans cette même expression serait plus exact.

Le modèle simple

Une configuration géométrique simple permet de montrer indubitablement que κ/S est le paramètre de transport pertinent pour modéliser le coefficient Seebeck S par une loi du milieu effectif.

Soit l'assemblage de deux matériaux le plus simple que l'on puisse concevoir, un empilement de deux couches thermoélectriques comme montré figure 3.1. La première couche possède une conductivité thermique κ_1 et la seconde une conductivité thermique κ_2 . Chaque couche génère par effet Seebeck une tension électrique $\Delta V = -S_i \Delta T$, avec S_i le coefficient Seebeck de la couche i .

En l'absence d'un courant électrique $J_e = 0$, la densité de flux de chaleur J_Q est régi par la loi de Fourier :

$$\vec{J}_Q = -\kappa \vec{\nabla}(T). \quad (3.26)$$

On nomme T_0 la température sur la face avant du matériau 1, T_1 la température à l'interface 1-2, T_2 la température sur la face arrière du matériau 2. Considérons un transfert de chaleur unidimensionnel. En transfert thermique unidimensionnel, la densité de flux q dans chacune des couches i selon s'écrivent alors :

$$q = \kappa_1 \frac{T_0 - T_1}{l_1}, \quad (3.27)$$

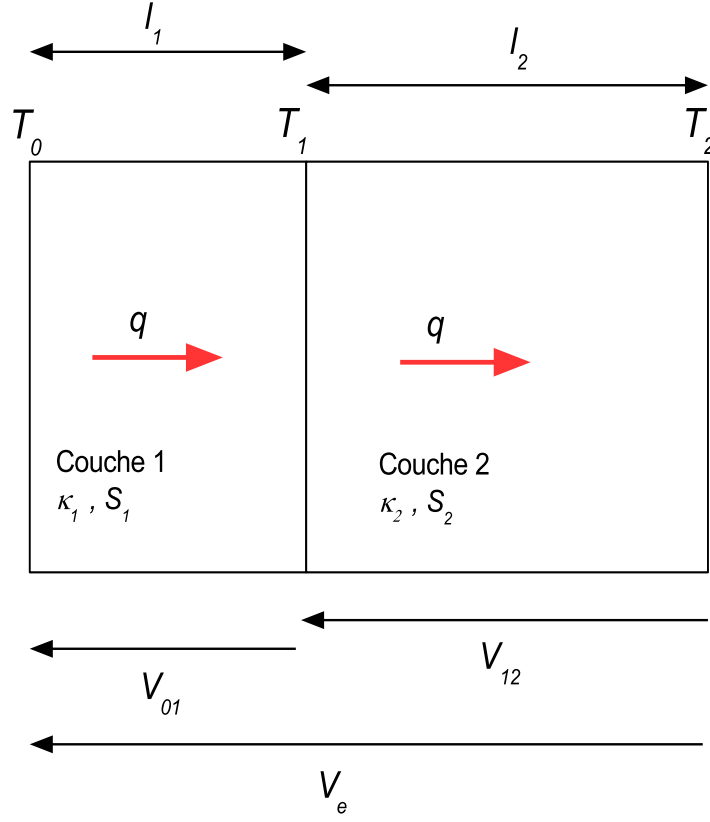
$$q = \kappa_2 \frac{T_1 - T_2}{l_2}, \quad (3.28)$$

avec l_1 et l_2 respectivement l'épaisseur des couches 1 et 2.

La relation donnant la conductivité thermique effective κ_e s'exprime par :

$$q = \kappa_e \frac{T_0 - T_2}{l}, \quad (3.29)$$

avec l l'épaisseur totale du système $l = l_1 + l_2$. L'ensemble des couches se comporte comme un seul matériau d'épaisseur l de conductivité thermique effective



dr

FIGURE 3.1 – Représentation de l’empilement de 2 couches thermoélectriques à l’origine de la tension Seebeck effective V_e sous l’action de la différence de température $T_0 - T_2$.

κ_e dont le but est de trouver l’expression. En posant :

$$(T_0 - T_2) = (T_0 - T_1) + (T_1 - T_2), \quad (3.30)$$

on obtient facilement :

$$\frac{l}{\kappa_e} = \frac{l_1}{\kappa_1} + \frac{l_2}{\kappa_2}. \quad (3.31)$$

On retrouve la loi du milieu effectif bien connue de la conductivité thermique

effective pour un système de 2 couches en série [168]. Qu'en est-il concernant le coefficient Seebeck ?

La loi des mailles implique que :

$$\Delta V_e = \Delta V_{01} + \Delta V_{12}, \quad (3.32)$$

avec ΔV_e la tension effective entre le point 0 et le point 2, ΔV_{01} est la tension entre les points 0 et 1 et ΔV_{12} la tension entre 1 et 2. On peut écrire :

$$\begin{aligned} \Delta V_e &= -S_e(T_0 - T_2), \\ \Delta V_{01} &= -S_1(T_0 - T_1), \\ \Delta V_{12} &= -S_2(T_1 - T_2). \end{aligned} \quad (3.33)$$

En combinant les relations [3.27], [3.28], [3.29], [3.32] et [3.33], on obtient :

$$\frac{l}{\kappa_e/S_e} = \frac{l_1}{\kappa_1/S_1} + \frac{l_2}{\kappa_2/S_2}. \quad (3.34)$$

Le coefficient de transport pertinent dans cette géométrie simple est le rapport κ/S , pourquoi en serait-il autrement sur des systèmes géométriques plus complexes comme les composites ?

Principe de non contradiction et conservation de l'énergie

Considérer κ' au lieu de κ dans l'expression du flux de chaleur enfreint le principe de non contradiction et la conservation de l'énergie.

Dans Sonntag *et al.* (2019) [167], les auteurs considèrent les expressions de la densité de flux thermique totale J'_Q et locale J'_{Qi} d'origines électroniques :

$$\vec{J}'_Q = -\kappa'_e \vec{\nabla}(T), \quad (3.35)$$

$$\vec{J}'_{Qi} = -\kappa'_i \vec{\nabla}(T). \quad (3.36)$$

Par la combinaison de ces deux relations, les auteurs établissent la loi de milieu effectif dans les composites suivante :

$$\sum_i \varphi_i \frac{\kappa'_i - \kappa'_e}{\kappa'_i + 2\kappa'_e} = 0. \quad (3.37)$$

Par analogie à cette expression, ils établissent une formule pour la conductivité thermique totale donnée par :

$$\sum_i \varphi_i \frac{\kappa_i - \kappa_e}{\kappa_i + 2\kappa_e} = 0. \quad (3.38)$$

Cependant, il s'agit d'une fausse analogie, les expressions [3.37](#) et [3.38](#) ne peuvent être vraies simultanément pour des non métaux. La difficulté réside dans le fait que les auteurs refusent l'usage de κ en lieu et place de κ' dans l'expression du flux de chaleur J_Q quand $J_e = 0$. La démonstration correcte consisterait à poser la loi de Fourier sur le flux de chaleur total et local :

$$\vec{J}_Q = -\kappa_e \vec{\nabla}(T), \quad (3.39)$$

$$\vec{J}_{Qi} = -\kappa_i \vec{\nabla}(T), \quad (3.40)$$

ce qui conduirait à la relation [3.38](#). La relation [3.37](#) est alors un cas particulier de la relation [3.38](#) quand $\kappa \approx \kappa'$, c'est à dire quand $\kappa' \gg \kappa_L$, ce qui correspond au cas des métaux.

Pour illustrer notre propos, et dans un souci de clarté, considérons de nouveau le système de 2 matériaux superposés (non nécessairement thermoélectriques ou à courant nul pour des thermoélectriques). Considérer les relations [3.35](#) et [3.36](#) dans

ce système implique que le flux thermique d'origine électronique q' y est alors le même dans les deux couches. Cela conduit au schéma de la figure 3.2.

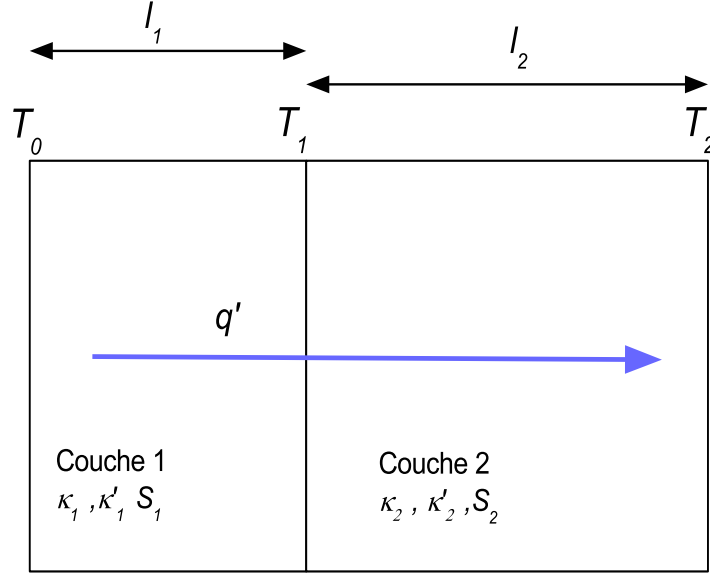


FIGURE 3.2 – Représentation d'un l'empilement de 2 couches. Le gradient de température est à l'origine d'un flux thermique. La composante électronique du flux de chaleur q' y est tracée telle que prévue par les équations 3.35 et 3.36.

Ce schéma contraste avec celui correspondant aux équations 3.39 et 3.40 donné figure 3.3. Ici, une fraction du flux thermique q_L transporté par les phonons (*lattice*) dans une couche peut être transporté par les charges électriques dans l'autre couche et vis-versa. Seul le flux total combinant les contributions du réseau et des charges est constant dans les deux couches. On voit distinctement en comparant

les figures 3.2 et 3.3 que les situations qui y sont exposées ne peuvent être simultanément vraies. Ignorer la contribution du réseau au transport thermique comme dans l'équation 3.15 conduit donc à un bilan énergétique erroné. Il en va de même dans les composites où une fraction de la chaleur pouvant être transportée par les phonons dans une des phases peut y être transportée par les charges électriques dans l'autre phase. Ce point justifie l'usage de l'équation 3.8 au lieu de l'équation 3.15 pour les composites non métalliques.

La photothermoélectricité : une évidence expérimentale

La technique photothermoélectrique permet de montrer expérimentalement que la tension Seebeck délivrée par un matériau, y compris des composites, dépend de la conductivité thermique totale κ et non uniquement de la conductivité thermique électronique κ' .

La technique photothermoélectrique dont le principe a été exposé au paragraphe 2.3 consiste à illuminer un matériau thermoélectrique avec un faisceau lumineux modulé en intensité à une fréquence f . La tension générée à cette même fréquence aux bornes du matériau par effet Seebeck est alors analysée. L'exploitation de ce signal permet de déterminer la conductivité thermique κ . Cette technique a été utilisée pour la première fois sur des composites Polyaniline/nanotubes de carbone [169] où leurs conductivités thermiques totales effectives κ_e a pu être déterminée. Ce résultat a pu être corroboré par d'autres techniques comme la radiométrie infrarouge. Les équations de base permettant de déterminer l'expression théorique du signal à laquelle les mesures sont confrontées sont les équations couplées d'Onsager-Callen-DeGroot (eq. 3.7 et eq. 3.8) [170]. En conséquence, si l'équation 3.15 était l'équation de la densité de flux entropique J_{S_i} permettant de décrire correctement les phénomènes thermoélectriques dans les composites non métalliques, la technique PTE aurait permis de déterminer la conductivité ther-

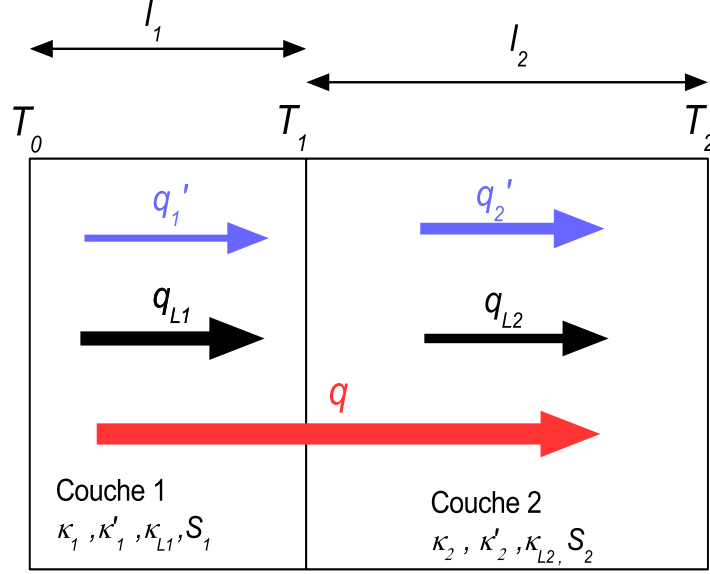


FIGURE 3.3 – Représentation d'un l'empilement de 2 couches. Le gradient de température est à l'origine d'un flux thermique. Les contributions des phonons q_{Li} et des charges q'_i au flux thermique diffèrent en valeur selon la couche i considérée. La somme de ces contributions donnant le flux de chaleur total q est constante dans les différentes couches. Le flux de chaleur q y est représenté tel que prévu par les équations [3.39](#) et [3.40](#).

mique électronique effective κ'_e [\[11\]](#), ce qui n'est pas le cas. D'autres auteurs ont par ailleurs pu mesurer la conductivité thermique totale de divers systèmes thermo-électriques à l'aide de cette technique [\[7, 171, 172\]](#).

11. La photothermoélectricité aurait alors été la seule technique permettant de mesurer la composante électronique de la conductivité thermique κ' , ce n'est malheureusement pas le cas.

Le facteur de mérite

L'expression du facteur de mérite dépend de κ et non de κ' . Le facteur de mérite ZT est parfois considéré comme un simple indicateur technique commode, image de l'efficacité de conversion thermoélectrique d'un matériau. Sa signification est pourtant plus profonde et reliée aux fondements de la thermodynamique. Nous avons vu au paragraphe [1.2.3](#) que l'expression du ZT pouvait être déduite à partir de l'expression du flux de chaleur (ou du flux d'entropie) (eq. [1.9](#)) en considérant le rapport de la conductivité thermique en circuit fermé κ_E et en circuit ouvert κ_J . Si à la place de κ se trouvait κ' dans l'expression [1.9](#) alors ZT s'écrirait :

$$ZT = \frac{\sigma ST}{\kappa'}, \quad (3.41)$$

en lieu et place de la formule correcte :

$$ZT = \frac{\sigma ST}{\kappa}. \quad (3.42)$$

La loi de Wiedmann-Franz

La loi de Wiedmann-Franz est valide uniquement pour les métaux. Puisqu'il n'existe pas de dispositif pour mesurer κ' , Sonntag [\[166\]](#) et Sonntag *et al.* [\[167\]](#) proposent d'appliquer la loi de Wiedmann-Franz pour exprimer la loi de milieu effectif décrivant le coefficient Seebeck. Ainsi, la relation [3.16](#) est réduite à l'expression [3.19](#) en application de la loi de Wiedmann-Franz (relations [3.17](#) et [3.18](#)). Cependant, la relation de Wiedmann-Franz a été dérivée pour des systèmes où une part importante de la conduction électrique est due à une population de porteurs de charge occupant une bande unique, c'est à dire des métaux. Wiedmann et Franz ont observé en 1853 que le rapport des conductivités électrique et thermique *des métaux* était une constante. Il aura fallu attendre l'avènement de

la physique quantique pour démontrer théoriquement la loi de Wiedmann-Franz à partir de la théorie du transport dans les métaux établie par Sommerfeld. Harman et Honig écrivent (p 142- 143) à propos de cette théorie : « *The theory originally developed by Sommerfeld pertains to a material whose electrical conductivity is attributed to an appreciable population in a single band of standard form. ... It is therefore dubious that the simple model contemplated here is useful in the description of experimental results, since there are few, if any, metals with this simple band structure* ». Plus loin, toujours Herman et Honig dérivent à partir de cette théorie les expressions des coefficients de transport σ , α et enfin de κ' ; cette dernière quantité est donnée par la relation de *Wiedmann-Franz pour les métaux*^[12] :

$$\frac{\kappa'}{T\sigma} = \frac{k_B^2 \pi^2}{3e^2} = L, \quad (3.43)$$

avec L une constante universelle appelée nombre de Lorenz et k_B la constante de Boltzmann. Ils ajoutent plus loin : « *Again it is to be emphasized that all the above results are of very limited applicability, since the initial assumptions are quite unrealistic* ». Si l'intérêt pratique de la relation de Wiedmann et Franz est déjà discutable dans les métaux pour lesquels elle a été dérivée, que penser alors de son usage dans les composites à base d'isolants ou de semiconducteurs ?

Généralisation contre modèle restreint

Deux hypothèses différentes ne peuvent conduire à une même formule. En 2006, J. Sonntag a d'abord publié un article où il considérait uniquement des phases métalliques [156], il a ainsi obtenu la relation de milieu effectif [3.14]. Une généralisation de ce modèle aux composites à tout type de phases conduit selon Sonntag *et al.* [167] à l'expression [3.19]. Ces deux relations sont identiques. Comment un modèle généralisé pourrait-il conduire à la même formule que sa version restreinte ?

12. En italique dans le livre de Harman et Honig.

Conclusion sur la forme de la théorie du milieu effectif appliquée au coefficient Seebeck

La relation [3.12](#) (ou [3.13](#) en présence de percolation) est la loi correcte pour modéliser le coefficient Seebeck effectif S_e dans les composites pour des phases de tout type (isolantes, semiconductrices ou métalliques). Elle dérive directement des relations [3.7](#) et [3.8](#) où dans cette dernière la conductivité thermique totale κ est considérée. L'usage de ces deux relations conduit également à la loi permettant de modéliser la conductivité thermique totale effective κ_e dans les composites. Dans le cas des métaux, la conductivité thermique d'origine électronique outrepassa largement la conductivité thermique due au réseau ($\kappa' \gg \kappa_L$). La relation [3.8](#) peut alors être remplacée par la formule [3.15](#). L'application des hypothèses de la théorie de milieu effectif dans les composites à base de phases métalliques conduit aux relations [3.16](#) pour le coefficient Seebeck et [3.37](#) pour la conductivité thermique. Pour des métaux, la relation [3.16](#) se réduit par l'application de la loi de Wiedemann-Franz à l'équation [3.14](#), ce qui correspond à la formulation restreinte de la loi de milieu effectif donnée par J. Sonntag en 2006 pour les composites métalliques. Les relations [3.16](#) et [3.37](#) *ne peuvent pas*, en toute rigueur, être utilisées pour modéliser le comportement des composites possédant au moins une phase semiconductrice ou isolante.

3.3 Évolution théorique des paramètres de transport thermoélectriques

Dans cette partie, les lois de milieux effectifs vont être appliquées pour simuler l'évolution des paramètres de transports effectifs en fonction des paramètres de transport de chacune des phases et de leurs fractions. Dans cette partie, nous

considérons un système bisphasique composé d’une matrice et d’inclusions. Sans autres précisions, les paramètres de transport utilisés dans ces simulations sont données au tableau 3.1 suivant :

TABLE 3.1 – Valeurs des paramètres physiques utilisés dans le calcul des propriétés de transport effectives de ce chapitre.

Paramètres	Valeurs
$\sigma_m(\text{S.m}^{-1})$	10^{-5}
$\sigma_f(\text{S.m}^{-1})$	500
$\kappa_m(\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$	0,63
$\kappa_f(\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$	32
$S_m(\mu\text{V.K}^{-1})$	5500
$S_f(\mu\text{V.K}^{-1})$	26

3.3.1 Conductivité électrique

La conductivité électrique effective d’un composite dépend d’une part de la fraction volumique des composants (matrice, inclusion) et d’autre part de la morphologie des inclusions [173, 174]. À l’aide de l’équation 3.5, nous avons simulé l’évolution de la conductivité électrique effective en fonction de la conductivité électrique de l’inclusion, la conductivité électrique de la matrice, ou encore le facteur A_σ . La figure 3.4 montre l’évolution de la conductivité électrique effective en fonction de ces différents paramètres. On observe deux domaines d’évolution ; le premier en dessous d’un seuil de percolation et le second au-dessus de ce seuil. Dans la région en dessous du seuil de percolation, la conductivité électrique effective est équivalente à la conductivité électrique de la matrice pour de faibles charges de

remplissage, car les particules de remplissage sont dispersées sans développer le réseau conducteur dans tout le composite. La percolation apparaît lorsque un réseau conducteur est constitué à travers la matrice. Pour les fractions volumiques supérieures au seuil de percolation (φ_σ), la conductivité électrique effective est déterminée dans une large mesure par celle de l'inclusion dont la conductivité est plus grande que celle de la matrice.

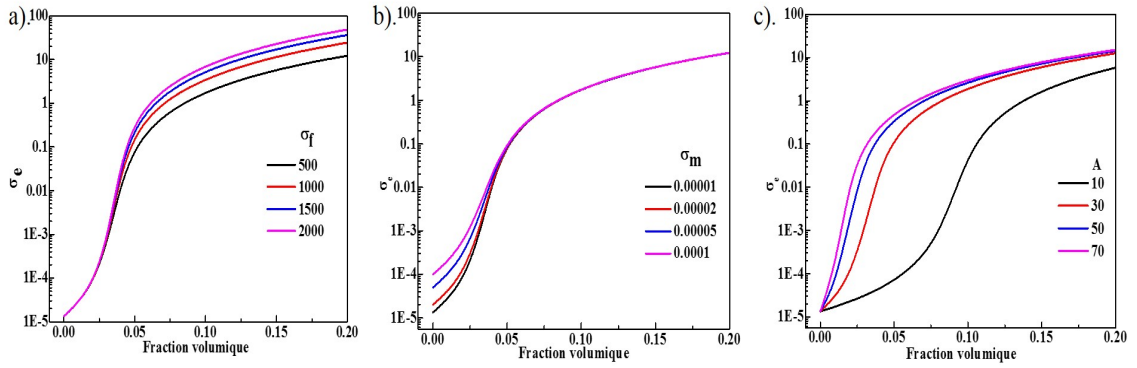


FIGURE 3.4 – Évolution de la conductivité électrique en fonction de la fraction volumique de l'inclusion pour différentes valeurs de : a) la conductivité électrique de l'inclusion σ_f , b) la conductivité électrique de la matrice σ_m et c) du facteur $A_\sigma = \frac{1-\varphi_\sigma}{\varphi_\sigma}$. Les paramètres utilisés dans ces simulations sont égales à : $\sigma_m=10^{-5}$ S.m⁻¹, $A_\sigma=30$, et $\sigma_f=500$ S.m⁻¹.

La figure 3.4c montre la courbe d'évolution de la conductivité électrique effective en fonction du paramètre A_σ . Lorsque le seuil de percolation augmente, le facteur $A_\sigma = \frac{1-\varphi_\sigma}{\varphi_\sigma}$ diminue, et cela se traduit évidemment par un décalage de cette courbe vers les hautes concentrations, mais aussi par un changement de son allure qui montre une évolution moins rapide de σ_e .

3.3.2 Conductivité thermique

Dans la littérature, très peu de travaux montrent l'existence d'un phénomène de percolation dans l'évolution de la conductivité thermique dans les composites [175, 176]. Pour cette raison, nous avons utilisé le modèle de Landauer (Eq. 3.4) au lieu de l'équation 3.6 qui tient compte du phénomène de percolation. La figure 3.5 présente l'évolution théorique de la conductivité thermique effective en fonction de la variation de la conductivité thermique de la matrice (κ_m) ou celle de l'inclusion (κ_f). On observe que la conductivité thermique effective est déterminée dans une large mesure par celle de la matrice et que la conductivité thermique ne présente pas de discontinuité dans son évolution.

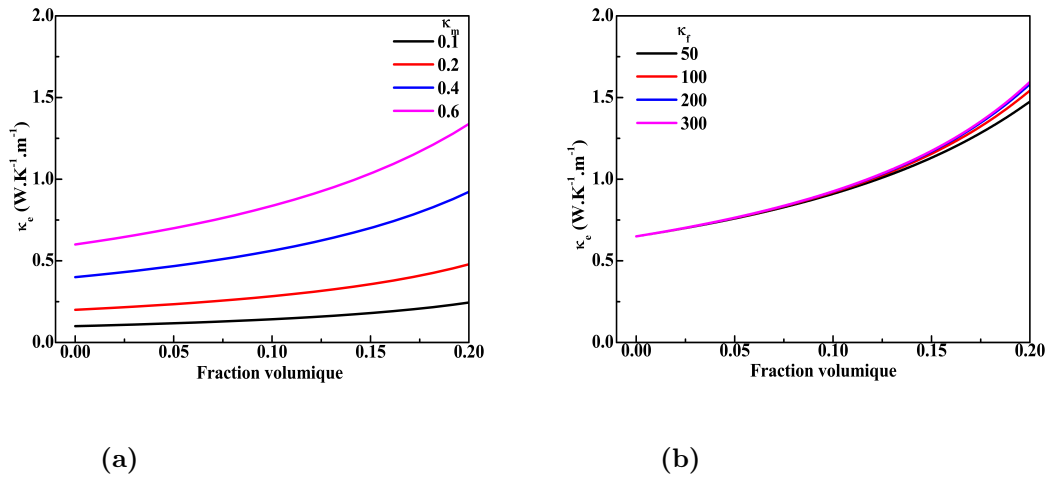


FIGURE 3.5 – Évolution théorique de la conductivité thermique effective en fonction de la fraction volumique de l'inclusion pour différentes valeurs de la conductivité thermique (a) de la matrice (κ_m) et (b) de l'inclusion (κ_f). Les valeurs des paramètres constants sont : $\kappa_m=0,65 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $\kappa_f=38 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

3.3.3 Évolution théorique du rapport S_e/κ_e dans les composites

Dans cette section, nous nous intéressons à l'évolution du rapport S_e/κ_e effectif en fonction de la concentration volumique de l'inclusion. Il est à noter que pour obtenir de bonnes performances thermoélectriques, c'est à dire une valeur élevée du facteur de mérite ZT , il est nécessaire que ce rapport soit le plus grand possible. La figure 3.6a montre l'évolution de ce rapport en fonction de la fraction volumique de l'inclusion φ_f . On observe que lorsque la concentration augmente, ce rapport diminue. La figure 3.6b montre l'évolution de ce paramètre pour différentes valeurs du facteur de percolation $A_{S/\kappa}$. Nous verrons dans la section suivante comment cela se traduit dans l'évolution du facteur de mérite.

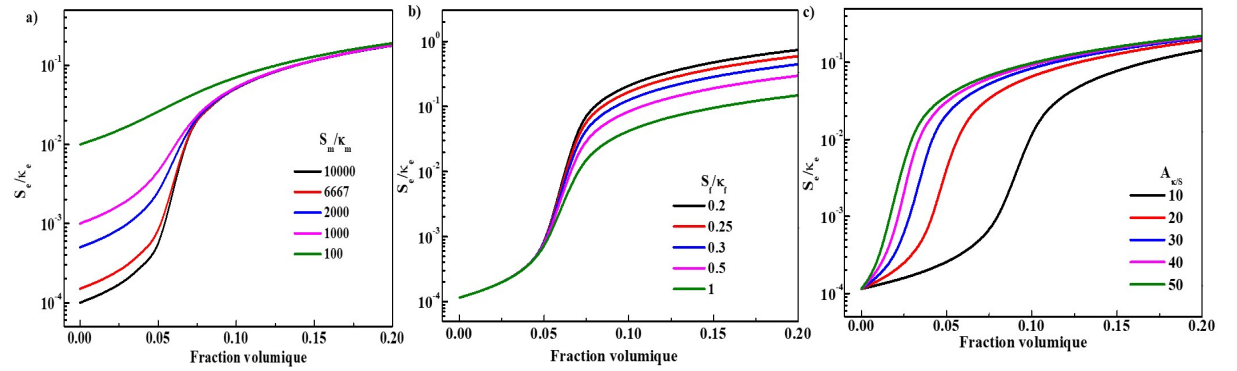


FIGURE 3.6 – Évolution du facteur S_e/κ_e effectif en fonction de la fraction volumique de l'inclusion pour différentes valeurs : a). du facteur S_m/κ_m , b). du facteur S_f/κ_f et c). du facteur $A_{\kappa/S} = \frac{1-\varphi\kappa/S}{\varphi\kappa/S}$. Les valeurs des paramètres utilisés dans la simulation sont : $S_f/\kappa_f=0,83 \text{ m.V.W}^{-1}$, $S_m/\kappa_m=10^4 \text{ m.V.W}^{-1}$, et $A_{\kappa/S} = 15$.

3.4 Facteur de mérite ZT

Dans la section 1.2.3, nous avons montré que le facteur de mérite thermoélectrique ZT est une grandeur adimensionnelle qui rend compte de la performance thermoélectrique d'un matériau. Elle dépend, pour un matériau composite, de la conductivité thermique effective (κ_e), la conductivité électrique effective (σ_e), et le coefficient Seebeck effectif (S_e) du matériau et de la température absolue T :

$$ZT_e = \frac{\sigma_e S_e^2 T}{\kappa_e}. \quad (3.44)$$

À partir de l'évolution de ces trois grandeurs effectives que nous venons de voir dans la section précédente, il est possible de calculer le facteur de mérite effectif ZT_e et son évolution en fonction de la fraction volumique de l'inclusion dans le composite. La figure 3.7 représente cette variation en fonction de la fraction volumique de l'inclusion. Dans cette même figure sont aussi représentées l'évolution de la conductivité électrique effective (σ_e) et celle du rapport S_e^2/κ_e . Le facteur de mérite effectif est obtenu à partir du produit de ces deux dernières courbes, multiplié par la température absolue. On observe que l'incorporation d'inclusions améliore la conductivité électrique du matériau, mais dégrade fortement le coefficient Seebeck ce qui se traduit par une diminution importante de la quantité S_e^2/κ_e . Ainsi, le gain escompté pour le facteur de mérite au vue de l'augmentation de la conductivité électrique est annihilé par la dégradation du coefficient Seebeck. Cela se traduit malgré tout par une augmentation du facteur de mérite dans un premier temps jusqu'à un maximum suivi par une diminution pour les concentrations volumiques les plus élevées. La valeur de ce maximum dépend des propriétés électriques, thermiques et des coefficients Seebeck de chacune des phases (matrice, inclusions). La figure 3.8 montre l'évolution de ZT_e en fonction de la fraction volumique de l'inclusion pour différentes valeurs de la conductivité électrique de l'inclusion (Fig. 3.8a) et différentes valeurs de celle de la matrice (Fig. 3.8b). On observe que le ZT_e est

plus sensible aux propriétés électriques des inclusions qu'à celle de la matrice.

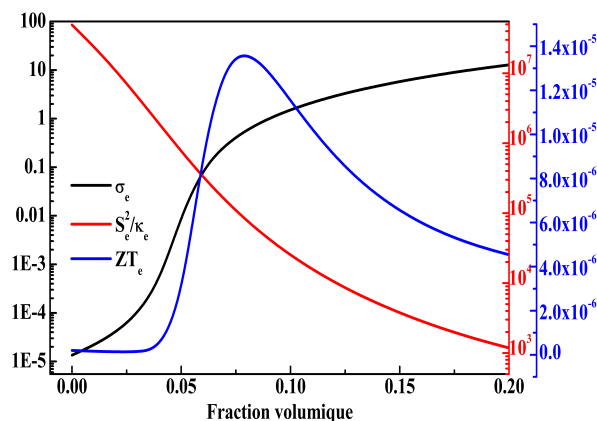


FIGURE 3.7 – Variation du facteur de mérite effectif ZT_e , de la conductivité électrique effective σ_e et du rapport S_e^2/κ_e effectif en fonction de la fraction volumique en inclusion.

La figure 3.9 représente l'évolution de ZT_e en fonction de la fraction volumique de l'inclusion pour différentes valeurs du rapport S_m/κ_m (Fig. 3.9.b) de la matrice et celui de l'inclusion S_f/κ_f (Fig. 3.9.a). On observe que le facteur de mérite effectif peut être amélioré de manière équivalente soit en modifiant sur le rapport S_m/κ_m de la matrice ou celui de l'inclusion S_f/κ_f .

3.5 Décalage des seuils de percolation

Dans la section précédente, nous avons étudié l'évolution du facteur de mérite effectif ZT_e en fonction des paramètres effectifs du composite que sont la conductivité électrique σ_e , la conductivité thermique κ_e et le coefficient Seebeck effectif S_e . Dans notre étude théorique, nous avons considéré que le seuil de percolation est le même pour les deux grandeurs σ_e et κ_e/S_e . Dans la littérature, il n'a jamais été rapporté à notre connaissance de décalage entre les seuils de percolation du

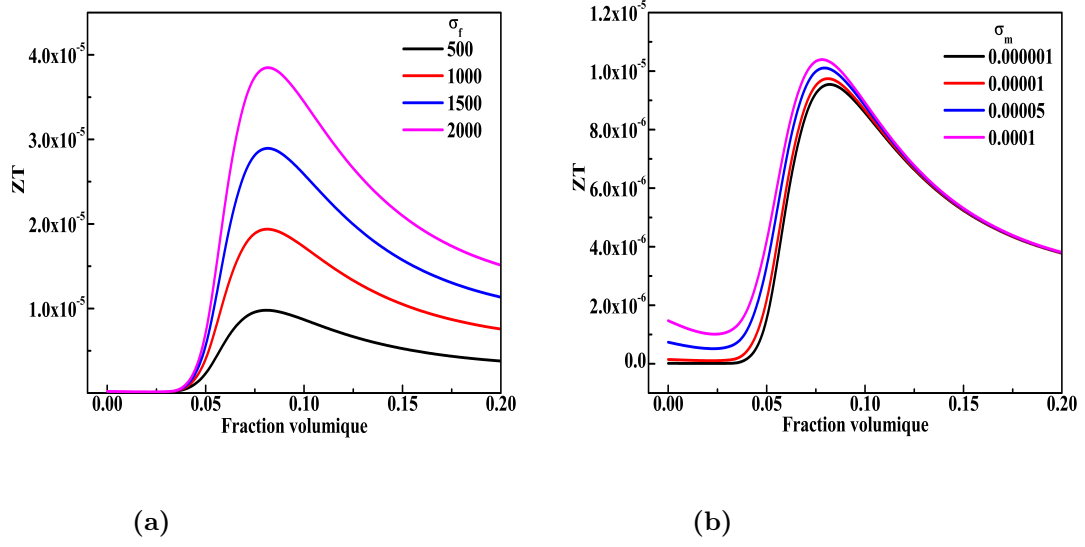


FIGURE 3.8 – Évolution théorique de ZT_e en fonction de la fraction volumique φ_f de l'inclusion pour différentes valeurs de la conductivité électrique de la matrice et de celle de l'inclusion.

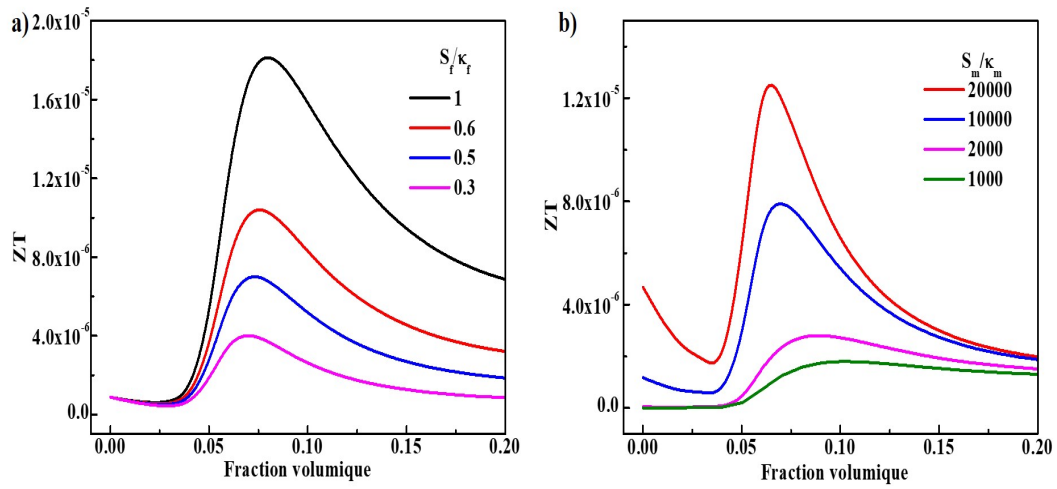


FIGURE 3.9 – Evolution de ZT_e en fonction de la fraction volumique pour différentes valeurs du ratio S/κ de la matrice et de l'inclusion.

coefficient Seebeck et de la conductivité électrique effectifs. Dans cette section, nous souhaitons étudier l'impact d'un tel décalage sur l'évolution du facteur de mérite. Afin de mieux visualiser ce décalage des seuils de percolation, nous considérons l'évolution du rapport κ_e/S_e au lieu du rapport S_e/κ_e comme nous l'avons fait dans la section précédente. La figure 3.10 compare l'évolution de κ_e/S_e et σ_e , en fonction de la fraction volumique de l'inclusion, dans le cas de deux seuils de percolation différents, c'est-à-dire que nous avons considéré que les paramètres φ_σ et $\varphi_{\kappa/S}$ qui apparaissent respectivement dans les expressions (3.5) et (3.12) sont différents.

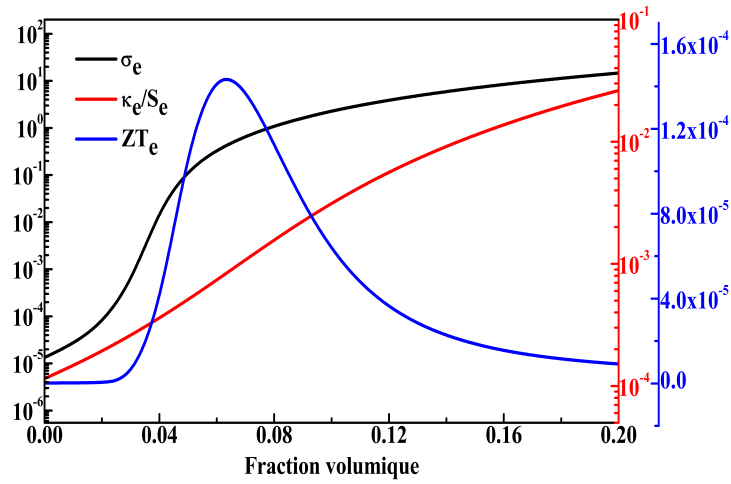


FIGURE 3.10 – Évolution de κ_e/S_e , σ_e et ZT_e en fonction de la fraction volumique de l'inclusion en appliquant un décalage $\Delta\varphi = 4\%$.

Afin d'estimer l'impact du décalage, $\Delta\varphi = \varphi_{\kappa/S} - \varphi_\sigma$, entre le seuil de percolation de la conductivité électrique (φ_σ) et celui du coefficient Seebeck ($\varphi_{\kappa/S}$), nous avons calculer ZT_e en fonction de la fraction volumique de l'inclusion pour différentes valeurs de $\Delta\varphi$ (Fig. 3.11). On observe que le facteur de mérite effectif

présente un maximum dont la valeur augmente avec le décalage du seuil de percolation. Ainsi, si l'on compare le maximum obtenu en l'absence de décalage du seuil de percolation ($\Delta\varphi = 0$) avec celui obtenu pour $\Delta\varphi = 0.06$, on observe une amélioration du facteur de mérite dans un rapport de 20. La figure 3.12 montre

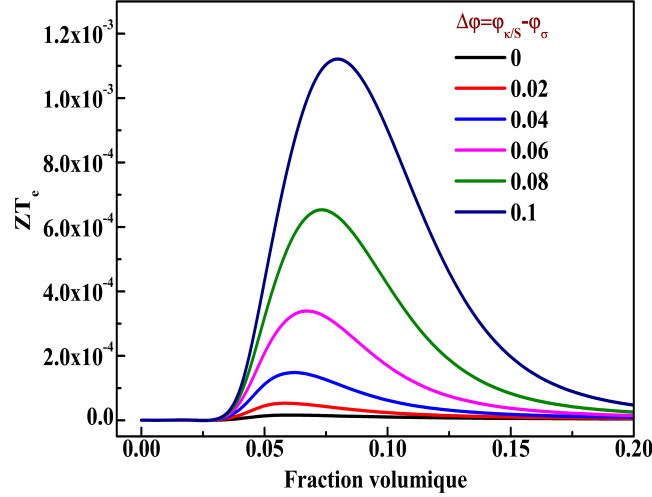


FIGURE 3.11 – Évolution du facteur de mérite effectif en fonction de la fraction volumique de l'inclusion pour différentes valeurs de $\Delta\varphi$.

l'évolution du rapport $\frac{ZT_e(\Delta\varphi)}{ZT_e(\Delta\varphi=0)}$ en fonction de $\Delta\varphi$. On observe que ce rapport augmente avec l'écart entre les deux seuils de percolation ($\Delta\varphi$). Ce rapport peut aller jusqu'à environ 70 si $\Delta\varphi = 0.1$.

Comme nous l'avons vu dans la section précédente, la valeur de ZT_e peut varier en fonction des différentes valeurs du rapport S_m/κ_m de la matrice et celui de l'inclusion S_f/κ_f . Nous nous sommes intéressés à l'impact de ces paramètres sur la valeur maximale $ZT_{e_{max}}$ que peut atteindre ZT_e en fonction de $\Delta\varphi$. La figure 3.13 représente l'évolution de $ZT_{e_{max}}$ en fonction de $\Delta\varphi$ pour différentes valeur du rapport S_m/κ_m de la matrice (Fig. 3.13a) et celui de l'inclusion S_f/κ_f (Fig. 3.13b).

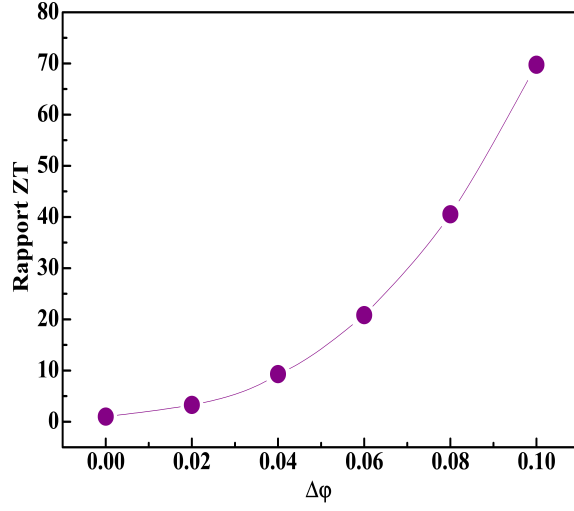


FIGURE 3.12 – Evolution du rapport $\frac{ZT_e(\Delta\varphi)}{ZT_e(\Delta\varphi=0)}$ en fonction du $\Delta\varphi$.

On remarque que plus la valeur de S_m/κ_m est grande, plus la valeur de $ZT_{e_{max}}$ est importante et plus sensible aux variations de $\Delta\varphi$, mais pour des valeurs faibles de S_m/κ_m on ne voit pas une grande influence de $\Delta\varphi$ sur la valeur maximale de ZT_e . L'effet du paramètre S_f/κ_f sur $ZT_{e_{max}}$ est moindre. La sensibilité à $\Delta\varphi$ ne change pas beaucoup lorsque l'on augmente la valeur du rapport S_f/κ_f .

La figure 3.14 qui montre l'évolution de $ZT_{e_{max}}$ en fonction de $\Delta\varphi$ pour différentes valeurs de la conductivité électrique (σ_m) de la matrice (Fig. 3.14a) et celle de l'inclusion (σ_f) (Fig. 3.14b). La même analyse que pour la figure 3.13 montre que les propriétés électriques des inclusions amplifient la sensibilité du facteur de mérite aux variations de $\Delta\varphi$.

Nous pouvons donc constater, à la lecture des figures 3.13 et 3.14, que le décalage des seuils de percolation induit une augmentation importante du facteur de mérite lorsque le coefficient Seebeck de la matrice est élevé ou bien lorsque la conductivité électrique de l'inclusion augmente.

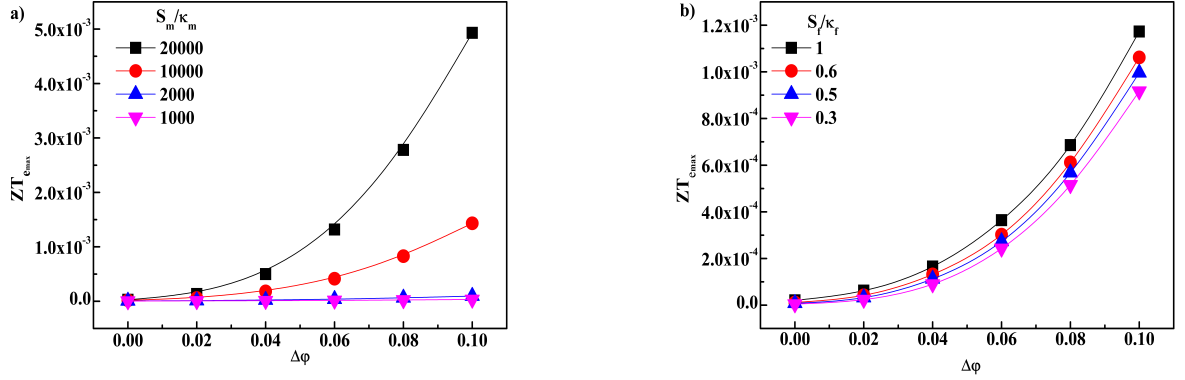


FIGURE 3.13 – Représentation des valeurs maximales de ZT_e en fonction de $\Delta\varphi$ pour différentes valeurs de : (a) S_m/κ_m , (b) S_f/κ_f .

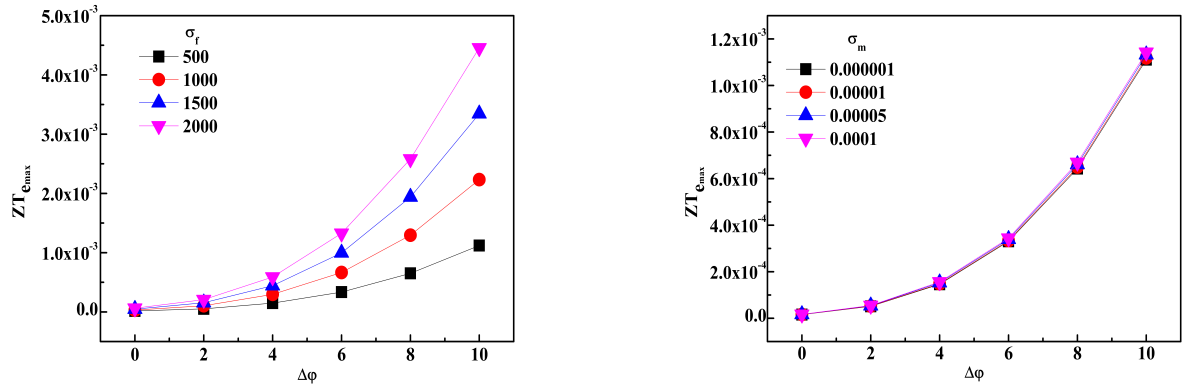


FIGURE 3.14 – Représentation des valeurs maximales de ZT en fonction de $\Delta\varphi$ pour différentes valeurs de : (a) σ_m , (b) σ_f .

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents modèles de la théorie des milieux effectifs pour le calcul des paramètres de transport thermoélectriques effectifs des composites. Cela, nous a permis de calculer le facteur de mérite thermoélectrique effectif et d'analyser l'impact de chacun de ces paramètres sur sa valeur en

fonction de la fraction volumique de l'inclusion. On en déduit que l'effet de σ_f est plus important sur le ZT_e par rapport à σ_m . De même, nous avons étudié l'impact du rapport S/κ de la matrice et celui de l'inclusion, dans ce cas nous avons remarqué que le rapport S_m/κ_m de la matrice a plus d'influence sur la valeur de ZT_e par rapport à celui de l'inclusion.

L'étude de décalage des deux seuils de percolation de la conductivité électrique σ_e et du rapport κ_e/S_e a montré que pour un décalage de $\Delta\varphi = 0.1$ montre une augmentation de trois ordres de grandeur pour le ZT_e par rapport au cas où le décalage est inexistant $\Delta\varphi = 0$.

Étude expérimentale des propriétés
thermoélectriques des composites
verre de phosphate de zinc/graphite

4.1 Introduction

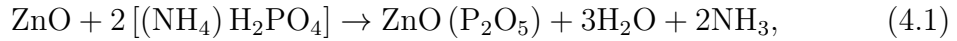
Dans ce chapitre, nous présenterons une étude sur les résultats obtenus pour les composites verre de phosphate de zinc/graphite. Nous allons, dans un premier temps, exposer la méthode d'élaboration de ces composites. Ensuite, les paramètres de transport thermoélectrique de ces matériaux tels que le coefficient Seebeck S , la conductivité thermique κ , la conductivité électrique σ , le facteur de puissance thermoélectrique $PF = \sigma S^2$ et le facteur de mérite thermoélectrique $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ ont été mesurés et seront donnés en fonction de la fraction volumique en graphite. L'évolution des paramètres de transport effectifs expérimentaux avec la charge en graphite sera interprétée à l'aune de la théorie des milieux effectifs exposée au chapitre précédent (Chap. 3) afin d'extraire les grandeurs physiques de chaque phase constituant le composite. Les résultats expérimentaux concernant l'évolution du facteur de mérite thermoélectrique en fonction de la fraction volumique du graphite seront comparés aux prédictions de la théorie des milieux effectifs réalisées à partir de la valeur des paramètres de transports extraits des ajustements réalisés par la théorie des milieux effectifs.

4.2 Élaboration des matériaux

4.2.1 Préparation du verre de phosphate de zinc

Le verre de phosphate de zinc (ZPG) est préparé par la méthode conventionnelle de trempe par fusion telle que décrite dans la littérature [126, 177]. Des poudres de dihydrogénophosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ de (Type Panreac, pureté $\geq 98\%$) et d'oxyde de zinc (ZnO de type Panreac, pureté $\geq 99\%$) sont mélangées dans une proportion molaire adéquate au système binaire ($45\% \text{ZnO}$ - $55\% \text{P}_2\text{O}_5$). Le mélange ainsi obtenu est mis dans un creuset en alumine et chauffé dans un

four à 170 °C pendant 1 h, puis cette température est progressivement augmentée jusqu'à 300 °C et maintenue pendant 12 h afin d'éliminer les traces de gaz NH₃ et H₂O. Ensuite, la température est progressivement portée à 950 °C pendant une demi-heure seulement, pour éviter la volatilisation du P₂O₅. La vitesse de chauffage du four est d'environ 15 °C.min⁻¹. Le verre de phosphate de zinc est enfin obtenu par une trempe dans l'air à température ambiante. L'équation suivante régit la formation du verre :



il convient de mentionner que nous avons choisi la composition (45 % mol.ZnO-55 % molP₂O₅) car elle est connue comme étant la composition chimique la plus stable du verre [177].

La fraction massique de (NH₄)H₂PO₄ ($w_{(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4}$) à utiliser dans le mélange initial pour obtenir les fractions molaires de P₂O₅ et de ZnO souhaitées dans le verre de phosphate de zinc obtenu est donnée par :

$$w_{(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4} = \frac{2(1-x) \times M[(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4]}{2(1-x) \times M[(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4] + x \times M[\text{ZnO}]}, \quad (4.2)$$

avec :

$M[(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4]$: la masse molaire de (NH₄)H₂PO₄ (115 g.mol⁻¹).

$M[\text{ZnO}]$: la masse molaire de ZnO (81 g.mol⁻¹).

Les fractions molaires x et $(1-x)$ correspondent respectivement à celles du ZnO et à celles du P₂O₅ du système binaire [$x\text{ZnO}-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$]. Dans le cas des échantillons préparés dans le cadre de cette thèse, la valeur de x est égale à 0,45.

4.2.2 Préparation des composites ZPG/Gr

Le graphite (Gr) fourni par Quimipur (Arganda del Rey, Espagne) a été utilisé comme inclusions pour la préparation des composites ZPG/Gr. Sa masse volumique est de 2,25 g.cm⁻³ et la taille des agrégats est inférieure à 40 µm. Les

composites ZPG/ Gr sont préparés en mélangeant la poudre de verre de phosphate de zinc avec les inclusions de graphite au moyen d'un pilon et d'un mortier jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Ce mélange est ensuite pressé à l'aide d'une presse hydraulique uniaxiale ($10 \text{ tonnes.cm}^{-2}$) pendant 1 min pour obtenir une pastille sous forme d'un disque de 13 mm de diamètre et d'une épaisseur de 4 à 5 mm environ. Les composites ont été préparés avec différentes fractions volumiques de la charge en graphite (0,5%; 1%; 5%; 3%; 8%; 10% et 12%). Les échantillons sont stockés dans un dessiccateur pour éviter toute absorption d'eau. La figure 4.1 représente les différentes étapes de la procédure de fabrication des composites ZPG/Gr.

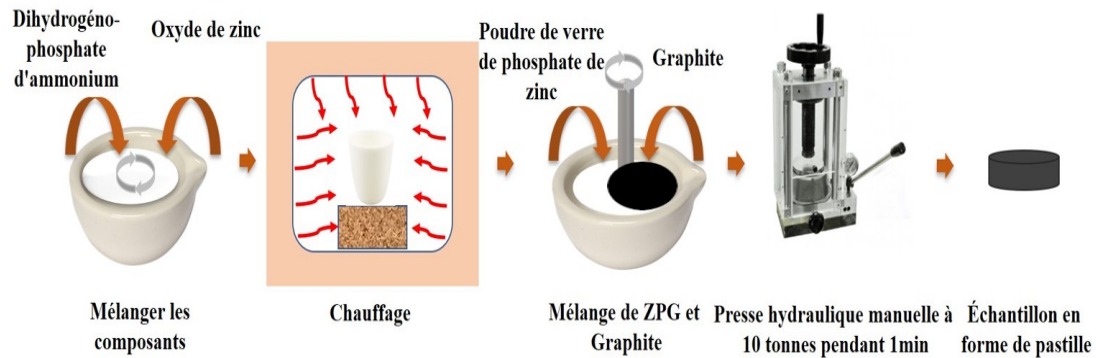


FIGURE 4.1 – Étapes de fabrication des composites ZPG/Gr.

4.3 Caractérisation structurale des composites ZPG/Gr

Les propriétés structurales ont été analysées à l'aide de différentes techniques : la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier rapide (FTIR) et la microscopie électronique à balayage.

4.3.1 Diffraction des rayons X

Les mesures XRD ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre 'Brüker D8 Advance' équipé d'une anode en cuivre émettant un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$). Les intensités de diffusion ont été mesurées dans la zone angulaire $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ avec une graduation de $\Delta(2\theta) = 0,02^\circ$ et un temps de réponse de 4 s par pas.

Ce dispositif a été utilisé pour étudier l'effet de l'inclusion du graphite sur la structure des composites des verres de phosphates de zinc. La figure 4.2 montre les diagrammes de diffraction des rayons X de la matrice pure et des composites ZPG/Gr avec des fractions volumiques allant de 3 et 12 % vol en graphite. La structure amorphe de la matrice pure de verre de phosphate de zinc est confirmée

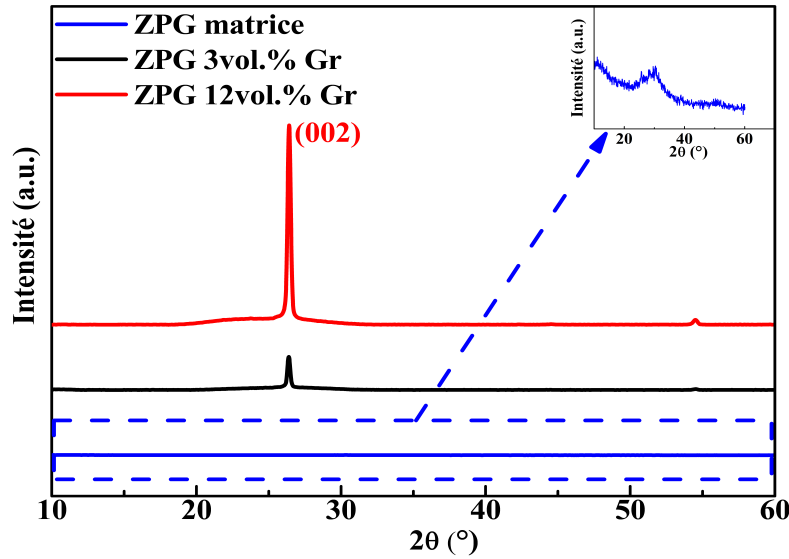


FIGURE 4.2 – Spectres de diffraction des rayons X pour la matrice pure et pour les composites ZPG/Gr à 3%vol. et à 12%vol. de graphite. L'encart en trait pointillés correspond au modèle [JCPDS n°75-1621].

comme cela est visible sur la figure 4.2. Dans le cas des composites ZPG/Gr, on observe un pic intense à $26,38^\circ$ (sur l'échelle 2θ) s'apparentant au plan (002) du graphite [conforme au fichier JCPDS standard n° 75-1621] 178. Ce pic correspond à un espacement inter-atomes D de 3,37 Å et caractérise le graphite pur 179. L'intensité des pics augmente avec la teneur en inclusion du graphite. Les diffractogrammes expérimentaux ont été ajustés par le modèle du système cristallin hexagonal du graphite à l'aide du logiciel XPowder. Un bon accord a été trouvé entre le spectre expérimental et ce modèle. Il est important de remarquer que la phase vitreuse du phosphate de zinc n'est pas influencée par l'incorporation des particules de graphite. L'interaction entre l'inclusion et la matrice est faible et aucune réaction chimique n'a été détectée. Cette interaction est donc purement physique. En outre, aucun autre pic attribuable à la présence d'impuretés n'a été détecté 179.

4.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse par spectroscopie FTIR a été réalisée à l'aide du spectromètre Perkin-Elmer Spectrum BXII dans un intervalle compris entre 500 et 4000 cm^{-1} . Un seul balayage a été effectué par échantillon et les données sont collectées par le logiciel Spectrum. La figure 4.3 montre les spectres FTIR de la matrice pure et des composites ZPG/Gr à 3vol.% et 12vol.%.

Les spectres FTIR des composites ZPG/Gr sont semblables à ceux du verre pur, ce qui indique que l'incorporation de particules de graphite ne produit pas de modifications chimiques importantes dans la matrice de verre. Les bandes de vibration d'étirement de la liaison O – H à $3\,333\text{ cm}^{-1}$ et les bandes de flexion de la liaison O – H aux alentours de $1\,600\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées à la présence de la molécule H_2O indiquant ainsi l'hygroscopicité du verre élaboré 180. On observe que les fréquences associées à la présence d'eau diminuent avec l'augmentation de

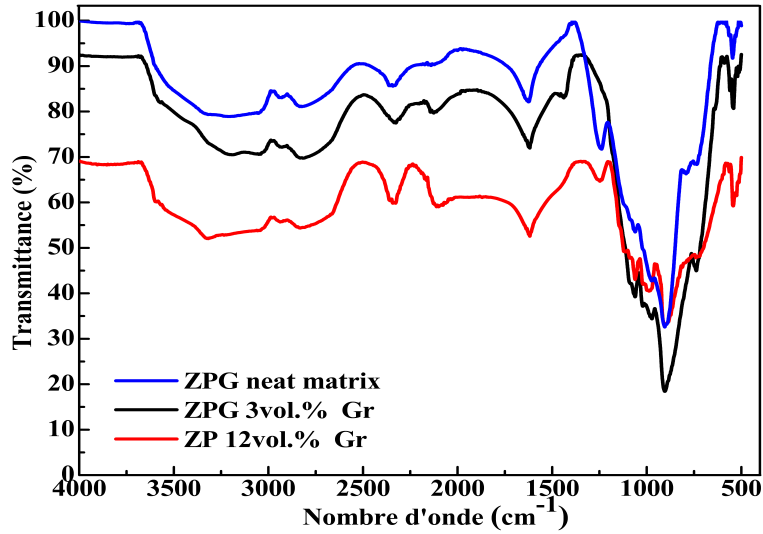


FIGURE 4.3 – Les spectres FTIR de la matrice ZPG et des composites à différentes fractions volumiques.

la fraction volumique de l'inclusion, cela indique que l'ajout du graphite diminue l'hygroscopicité du composite [180, 181].

Il est ainsi possible qu'à travers les spectres FTIR, nous pouvons avoir des informations, sur l'hygroscopicité des composés, utiles pour déterminer la durabilité chimique du verre de phosphate, comme l'ont établi Dayanand *et al.* [181].

La distribution des spectres dans la région entre $1\,400\text{ cm}^{-1}$ à 400 cm^{-1} indique l'existence de six bandes d'absorption à 1245 , 1061 , 974 , 901 , 738 et 544 cm^{-1} comme la montre la figure 4.4. Dans des études antérieures de spectroscopie infrarouge sur les verres de phosphate, dont les résultats sont synthétisés dans la table 4.1, la bande à $1\,245\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration d'étirement asymétrique des atomes d'oxygène sans pontage (NBO) liés aux atomes de phosphore PO_2 (unités structurales Q^2) [182]. Les bandes autour de 1061 et 974 cm^{-1} sont attribuées respectivement à l'étirement asymétrique et symétrique des groupes PO_3 caracté-

ristiques des unités structurales Q^1 (groupe en extrémité de la chaîne). La bande de 901 cm^{-1} est attribuée à l'étirement asymétrique des ponts P-O-P [183], tandis que la bande de 738 cm^{-1} est due à l'étirement symétrique des ponts O-P-O [102]. La bande autour de 544 cm^{-1} est attribuée aux modes de déformation des groupes $P - O^- (\delta PO_4^{3-})$ [184].

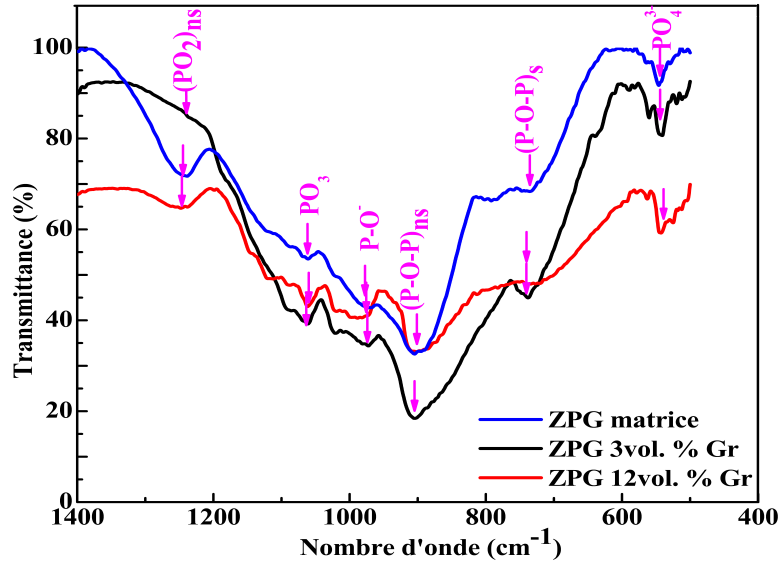


FIGURE 4.4 – Attribution des bandes des spectres FTIR dans la zone de $[1\,400\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}]$ de la matrice ZPG et ses composites à base de graphite à différentes fractions volumiques.

En conclusion de cette partie, il apparaît que le léger déplacement de bandes par l'introduction de la charge du graphite n'entraîne pas de modifications importantes de la structure des composites [178]. On peut dire finalement que l'interaction chimique entre la matrice et l'inclusion est relativement faible et n'a pas d'impact significatif sur les propriétés physiques des matériaux obtenus.

TABLE 4.1 – Attribution des bandes aux vibrations moléculaires.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Bande chimique correspondante
3333	Étirement du liaison O-H
1600	Bandes de flexion O-H
1245	Bande de vibration d'étirement asymétrique des NBOs
1061	Étirement asymétrique des groupes PO_3
974	Étirement symétrique des groupes PO_3
901	Étirement symétrique des ponts P-O-P
738	Étirement symétrique des ponts O-P-O
544	Déformation des groupes $\text{P} - \text{O}^-$ (δPO_4^{3-})

4.3.3 Microscope électronique à balayage

Des observations microstructurales ont été effectuées à la surface des échantillons à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB, JOEL JSM-7100F) sous une tension de fonctionnement de 10 kV. L'échantillon sous forme de pastille est maintenu sur le porte-échantillon du MEB à l'aide d'un adhésif en carbone. Le relevé de la microstructure des échantillons est accompagné par l'analyse aux rayons X à dispersion d'énergie.

La figure [4.5](#) montre une microstructure des particules de graphite sous forme de lamelles.

L'observation des images, obtenues par MEB, pour la matrice pure et les composites ZPG/Gr à 3vol.% et 12vol.% (Fig. [4.6](#)), montre que la distribution des inclusions du graphite dans la matrice du verre est presque homogène. Ces inclusions s'insèrent dans les joints de grains de la matrice au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en graphite. L'analyse MEB est accompagnée de l'analyse EDX qui confirme la présence des constituants chimiques dans le com-

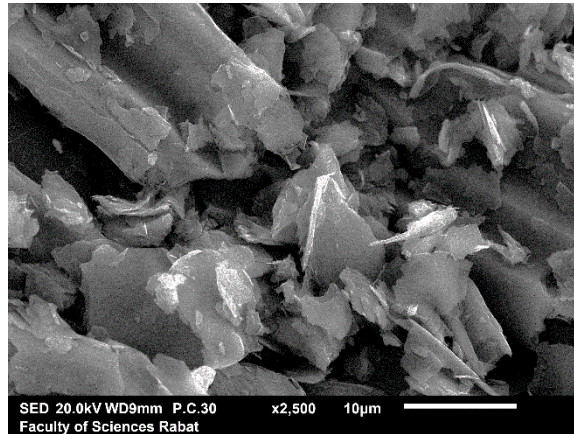


FIGURE 4.5 – Micrographie MEB de particules de graphite ($\times 2500$).

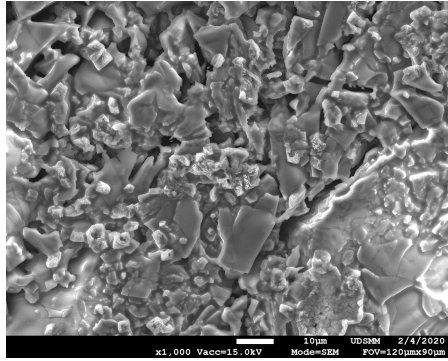
posite comme indiqué dans le tableau 4.2

TABLE 4.2 – Résultats de l'analyse élémentaire MEB-EDX des composites ZPG/Gr.

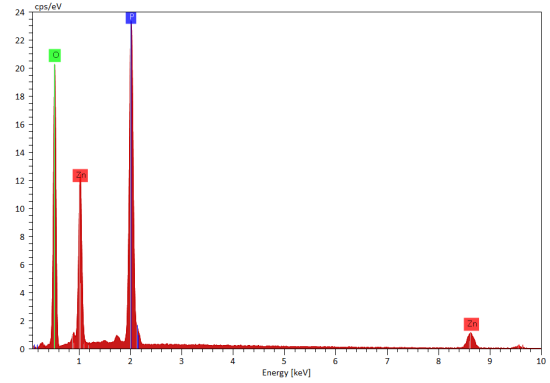
	ZPG pure		ZPG/ 3vol.% Gr		ZPG/ 12vol.% Gr	
Elément	Massique	Atomique	Massique	Atomique	Massique	Atomique
	%	%	%	%	%	%
Carbon	0	0	15,48	26,97	63,73	75,81
Oxygène	42,38	65,4	38,1	49,84	23,83	21,28
Zinc	27,03	10,21	22,97	7,35	11,64	2,54
Phosphore	30,59	24,39	23,44	15,84	0,8	0,37
Totale	100%	100%	100%	100%	100%	100%

Les pics observés (Figs 4.6.b, 4.6.d, et 4.6.f) correspondent aux éléments suivants : carbone, C ; oxygène, O ; zinc, Zn ; phosphore, P [178].

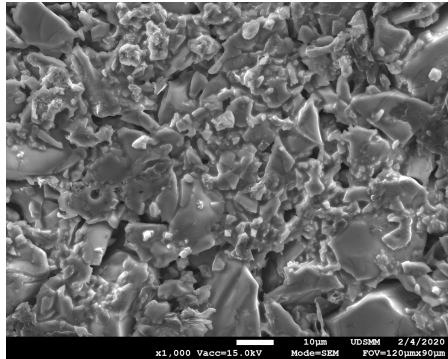
Ces éléments apparaissent dans les sens des énergies décroissantes. Le premier pic coïncide avec le carbone qui correspond à une énergie de 0,27 keV [185], le second correspond à l'oxygène avec une énergie de 0,53 keV [185], le troisième re-



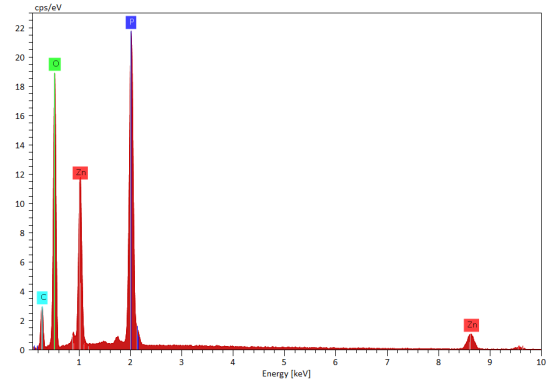
(a) Matrice pure



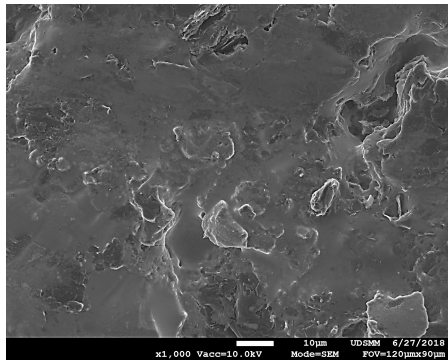
(b) EDX pour la matrice pure



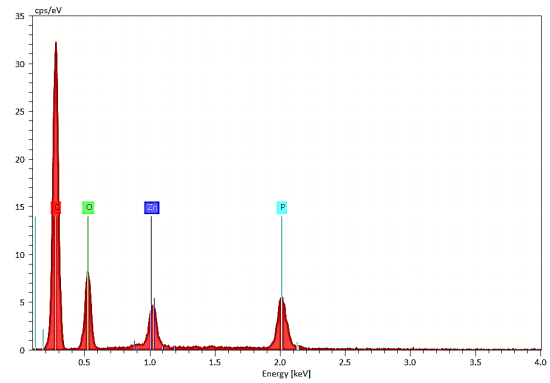
(c) Composite ZPG/3Vol.%Gr



(d) EDX pour le composite ZPG/3Vol.%Gr



(e) Composite ZPG/12Vol.%Gr



(f) EDX pour le composite ZPG/12Vol.%Gr

FIGURE 4.6 – Micrographies MEB de composites ZPG/Gr ($\times 1000$) (a) matrice pure, (c) ZPG/Gr 3% vol., (e) ZPG/Gr 12% vol. avec les analyse EDX correspondantes respectivement (b), (d) et (f).

présente l'élément zinc avec une énergie de 1 keV [186], et le dernier représente l'élément phosphore avec une énergie de 2 keV [187]. Ces composants, détectés par EDX, correspondent bien aux éléments rentrant dans la composition des composites élaborés.

Cartographie élémentaire

Afin de visualiser la manière selon laquelle les phases sont réparties au sein des composites ZPG/Gr, nous avons choisi de réaliser une cartographie X élémentaire. Nous avons choisi d'analyser trois composites à différentes fractions volumiques.

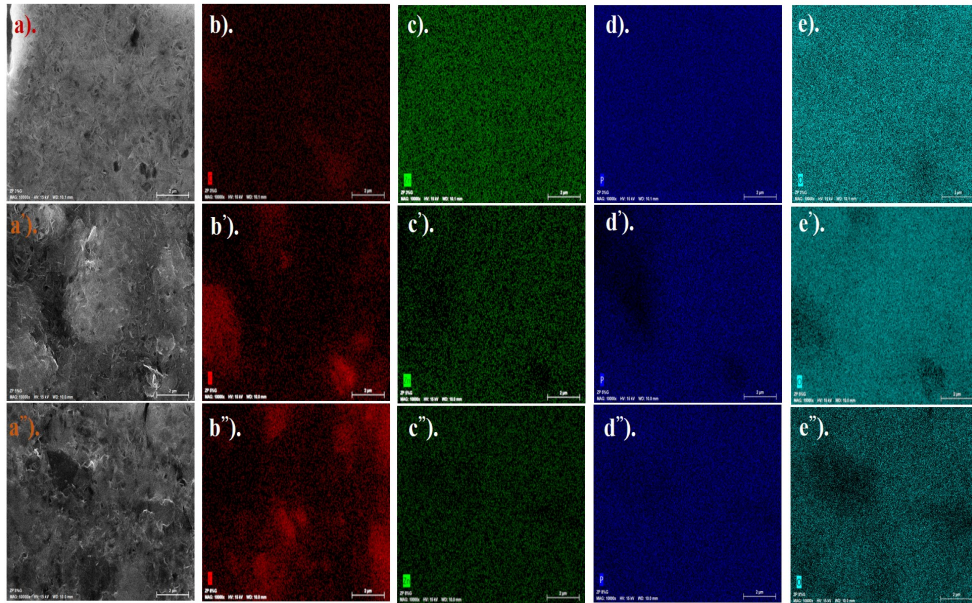


FIGURE 4.7 – Images de microscopie électronique à balayage (MEB) pour : a) ZPG/3Vol.%, a') ZPG/5Vol.% et a'') ZPG/8Vol.% avec mapping par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDX) pour : b), b'), b'') pour la répartition du carbone, c), c'), c'') pour la répartition du zinc, d), d'), d'') pour la répartition des phosphate et e), e'), e'') pour la répartition de l'oxygène.

La structure morphologique de ces composites est présentée dans les figures 4.7a, 4.7a' et 4.7a'' pour des fractions en graphite de respectivement 3vol.%, 5vol.%

et 8vol.%. On observe que les éléments zinc, phosphate, et oxygène sont distribués de façon aléatoire dans le composite alors que le carbone tend à s'agglomérer dans certaines zones où il forme un réseau continu. La formation d'un tel réseau dépend de la concentration de l'inclusion dans le composite.

4.4 Étude des propriétés thermiques des composites ZPG/Gr

4.4.1 Dispositif expérimental

La mesure de la conductivité thermique des composites ZPG/Gr a été réalisée à l'aide de la technique de radiométrie photothermique infrarouge (PTR) que nous avons décrite dans la section [2.2.1](#). La source laser modulé qui a été utilisée pour illuminer la surface des échantillons, afin d'induire un gradient de température au sein de l'échantillon, est le modèle PSU-III-LED fourni par la société "cnilaser", d'une longueur d'onde de 532 nm et d'une puissance de 0,5 W. Le signal photothermique obtenu est analysé à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone (7225 DSP LOCK-IN Amplifier). Afin de s'affranchir des paramètres expérimentaux, difficilement quantifiables, le signal photothermique est normalisé en effectuant le rapport du signal obtenu avec un substrat (glycérol) par le signal obtenu en l'absence de substrat. L'ajustement des données expérimentales de la phase normalisée, par le modèle unidimensionnel de transport de chaleur dans un système à trois couches (milieu avant, échantillon opaque et substrat) décrit par l'équation [2.4](#), permet de déterminer simultanément la diffusivité thermique et l'effusivité thermique de l'échantillon et par suite de calculer la conductivité thermique.

4.4.2 Résultats

Les évolutions expérimentales de la phase du signal normalisé en fonction de la fréquence de modulation, pour la matrice et les composites ZPG/3vol.% Gr et ZPG/12vol.% Gr, sont représentées dans la figure 4.8. Les paramètres thermiques que sont l'effusivité, la diffusivité et la conductivité thermiques sont obtenus par ajustement numérique de la phase du signal normalisé expérimental. Seule la phase du signal a été ajustée car elle est plus sensible aux paramètres thermiques et moins sensible aux bruits de mesure que l'amplitude. Il est ainsi largement admis que l'exploitation de la phase du signal seule donne de meilleurs résultats que l'utilisation de l'amplitude [135]. Les paramètres thermiques des composites ZPG/Gr obtenus sont présentés dans le tableau 4.3. La conductivité thermique est calculée à partir de l'effusivité thermique et de la diffusivité thermique, directement mesurée, en utilisant la relation $\kappa = e\sqrt{\alpha}$.

TABLE 4.3 – Paramètres thermiques pour la matrice ZPG et ses composites à 3% vol. et 12% vol. Gr.

	Effusivité thermique (W. s ^{1/2} .m ⁻² .K ⁻¹)	Diffusivité thermique (m ² .s ⁻¹)	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
ZPG pure	1236 ± 41	2,49 ± 0,04	0,61 ± 0,03
ZPG/3vol.% Gr	1716 ± 80	2,34 ± 0,08	0,830 ± 0,064
ZPG/12vol.% Gr	1962 ± 38	8,6 ± 0,2	1,82 ± 0,08

Les paramètres thermiques ont été mesurés trois fois pour chaque échantillon, les valeurs moyennes obtenues sont présentées dans le tableau 4.3. L'incertitude est estimée par le calcul de la variance de ces trois valeurs. Les valeurs de conductivités thermiques obtenues sont conformes à celles attendues pour un composite

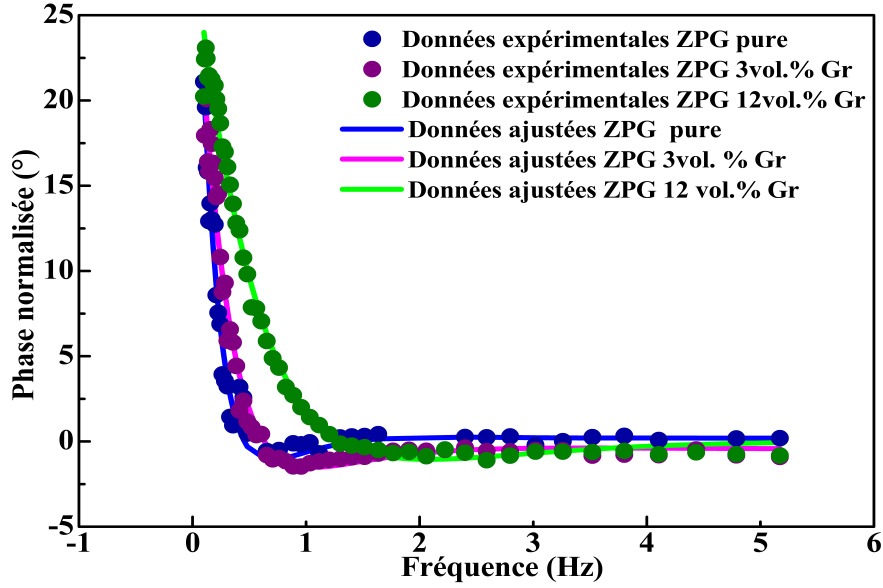


FIGURE 4.8 – Évolution expérimentale de la phase normalisée de différents composites ZPG/Gr. Les traits continus représentent les meilleurs ajustements numériques.

(verre/graphite) car comprises entre la conductivité thermique d'un verre classique ($1,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et la conductivité thermique du graphite ($25\text{-}470 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). On remarque que la conductivité thermique de la matrice et de ses composites est relativement faible. Cela peut donner des opportunités d'applications de ces matériaux dans le domaine de la thermoélectricité. D'autre part, afin de déterminer le comportement thermique du composite en fonction de la teneur en charge, des mesures ont été effectuées pour d'autres concentrations en utilisant la même procédure que nous venons d'exposer. La figure [4.9](#) montre l'évolution de la conductivité thermique des composites ZPG/Gr en fonction de la fraction volumique de l'inclusion. Les valeurs mesurées de la conductivité thermique des composites ZPG/Gr de 0 ; 0,5 ; 1 ; 3 ; 5 ; 8 ; 10 à 12 % en volume sont respectivement de $0,61 \pm 0,03$; $0,67 \pm 0,03$; $0,7 \pm 0,09$; $0,82 \pm 0,06$; $1,11 \pm 0,06$; $1,44 \pm 0,05$; $1,65 \pm 0,07$ et

$1,81 \pm 0,08$ ($\text{W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). On observe que la conductivité thermique augmente avec l'augmentation de la teneur en inclusions. Cette évolution est favorisée par l'incorporation du graphite qui a une plus grande conductivité thermique que le verre [188]. La conductivité thermique a été multipliée par 3 à température ambiante, passant de 0,61 pour la matrice pure à 1,81 ($\text{W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) à 12vol.% en graphite.

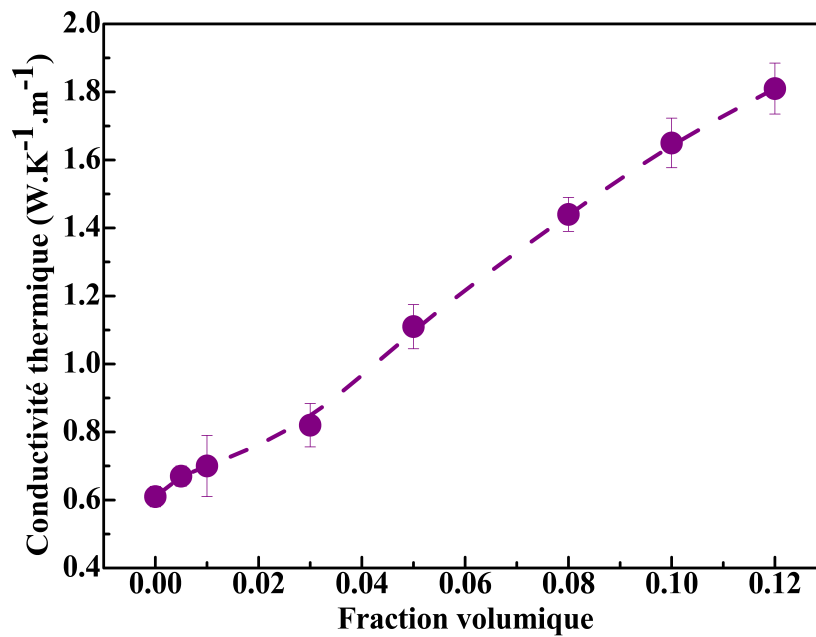


FIGURE 4.9 – Évolution de la conductivité thermique en fonction de la fraction volumique en inclusions. Les tirets représentent un guide pour les yeux.

4.4.3 Modélisation du comportement thermique

Plusieurs modèles ont été développés dans le but de prédire ou de rendre compte de l'évolution en concentration de la conductivité thermique effective d'un compo-

site [189,190]. Dans cette partie, les modèles de Nan et de Landauer sont utilisés. Ils constituent, parmi les différents modèles testés, ceux qui rendent le mieux compte de l'évolution expérimentale de la conductivité thermique du composite avec la concentration en graphite.

Le modèle de Nan, construit dans le cadre de la théorie des milieux effectifs, est ici introduit pour estimer la conductivité thermique effective de composites constitués d'inclusion de formes arbitraires avec la présence d'une résistance thermique interfaciale, dite de Kapitza, entre les inclusions et la matrice [191]. Comme les particules de graphite se présentent sous forme de lamelles, nous avons considéré qu'elles peuvent être assimilées à des ellipsoïdes aléatoirement orientées [178]. Dans ce cas, la conductivité thermique effective du composite donnée par le modèle de Nan est :

$$\kappa_{eff} = \kappa_m \frac{3 + \varphi_f (2\beta_{11} (1 - L_{11}) + \beta_{33} (1 - L_{33}))}{3 - \varphi_f (2\beta_{11} L_{11} + \beta_{33} L_{33})} \quad (4.3)$$

Les paramètres β_{ii} et L_{ii} sont donnés par les formules mathématiques suivantes :

$$\begin{aligned} \beta_{ii} &= \frac{\kappa_{ii}^c - \kappa_m}{\kappa_m + L_{ii} (\kappa_{ii}^c - \kappa_m)}, \\ \kappa_{ii}^c &= \frac{\kappa_f}{\left(1 + \frac{\gamma L_{ii} \kappa_f}{x_m}\right)} \gamma = \left(2 + \frac{1}{p}\right) \frac{a_\kappa}{a_1} a_k = R_{Bd} \kappa_m, \\ L_{11} = L_{22} &= \frac{p^2}{2(p^2 - 1)} - \frac{p}{2(p^2 - 1)^{3/2}} \cos^{-1}(p) \text{ pour } p = \frac{a_3}{a_1} > 1, \\ \text{et } L_{33} &= 1 - 2L_{11}, \end{aligned}$$

avec φ_f représente la fraction volumique en inclusion. R_{Bd} est la résistance de Kapitza [192]. κ_f et κ_m sont la conductivité thermique de l'inclusion et de la matrice respectivement. a_3 et a_1 sont les dimensions ellipsoïdales de l'inclusion.

La figure 4.10 présente les ajustements numériques effectués à l'aide de ce

modèle. Les variables ajustées sont R_{Bd} , κ_m , κ_f , a_1 et a_3 . Les résultats de l'ajustement sont : $\kappa_f = 32,7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\kappa_m = 0,6 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$, $a_1 = a_2 = 0,38 \text{ }\mu\text{m}$, $a_3 = 0,57 \text{ }\mu\text{m}$ et $R_{Bd} = 1,15 \times 10^{-10} \text{ K.m}^2. \text{W}^{-1}$. D'après ces résultats, nous pouvons conclure que la résistance thermique interfaciale entre les inclusions et le verre au phosphate de zinc est négligeable. Cela confirme bien l'analyse DRX et les observations de la microscopie électronique qui montrent que l'interaction entre la matrice et la charge est relativement faible et de type physique.

Malgré la formation d'un réseau de particules de graphite géométriquement connectés, aucune signature d'un phénomène de percolation n'a été observée dans l'évolution de la conductivité thermique. Cela est confirmé par le modèle de Landauer (équ. 3.4) qui a été décrit dans le chapitre précédent qui ne tient pas compte du modèle de percolation et que nous avons utilisé pour ajuster les données expérimentales. Ici, un simple modèle à 2 phases (matrice + inclusion) a été considéré. On remarque donc sur la figure 4.10 un bon accord de la courbe ajustée avec l'évolution de la conductivité thermique expérimentale. Les conductivités thermiques ajustées suivantes sont alors obtenues : $\kappa_m = 0,63 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ et $\kappa_f = 31,2 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$.

4.5 Etude du comportement électrique des composites ZPG/Gr

4.5.1 Dispositif de mesure

La conductivité électrique à température ambiante a été mesurée en utilisant la spectroscopie d'impédance. Les différents échantillons (matrice pure ZPG et composites) ont été métallisés avec de l'or à l'aide de l'instrument de dépôt Cressington Sputter pour assurer un bon contact entre les électrodes et les surfaces de l'échantillon. L'analyseur d'impédance "HP Hewlett Packard 4284 A" a été

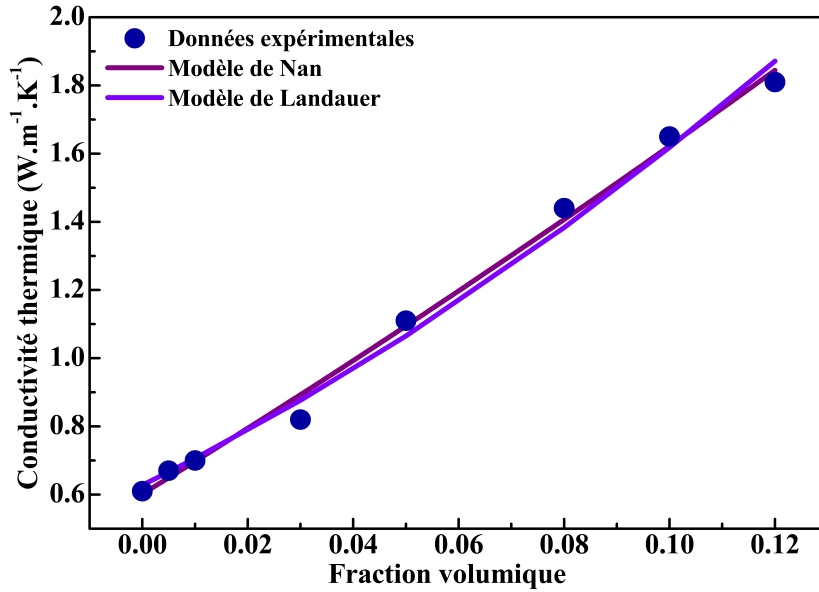


FIGURE 4.10 – Ajustements numériques de la conductivité thermique expérimentale par les modèles de Nan et de Landauer.

utilisé pour la mesure de la conductivité électrique des matériaux étudiés. Chaque échantillon sous forme de pastille est inséré entre deux électrodes métalliques dans la cellule de mesure. Avant de procéder aux mesures, des corrections en circuit ouvert et en court-circuit ont été effectuées pour corriger certaines sources d'erreur dont notamment celles introduites par l'impédance non nulle des câbles de mesure. L'appareil mesure simultanément la conductance et la capacité en fonction de la fréquence dans la gamme de 20 Hz à 1 MHz à température ambiante. La méthode de détermination de la conductivité électrique à partir de la réponse fréquentielle de l'échantillon a été décrite en détail à la section [2.3.2](#).

4.5.2 Résultats

La figure 4.11 montre l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la fraction volumique du graphite. On observe qu'elle augmente en fonction de la concentration en inclusion. Elle passe de $1,34 \times 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$ pour la matrice sans inclusions à $0,165 \text{ S.m}^{-1}$ pour le composite chargé à 12vol.% en graphite. Cette évolution de la conductivité électrique en forme de S, en échelle logarithmique, est la signature typique d'un phénomène de percolation [193–195]. Ce comportement se matérialise par une forte et brusque augmentation de plusieurs ordres de grandeur de la conductivité électrique à partir d'une concentration seuil.

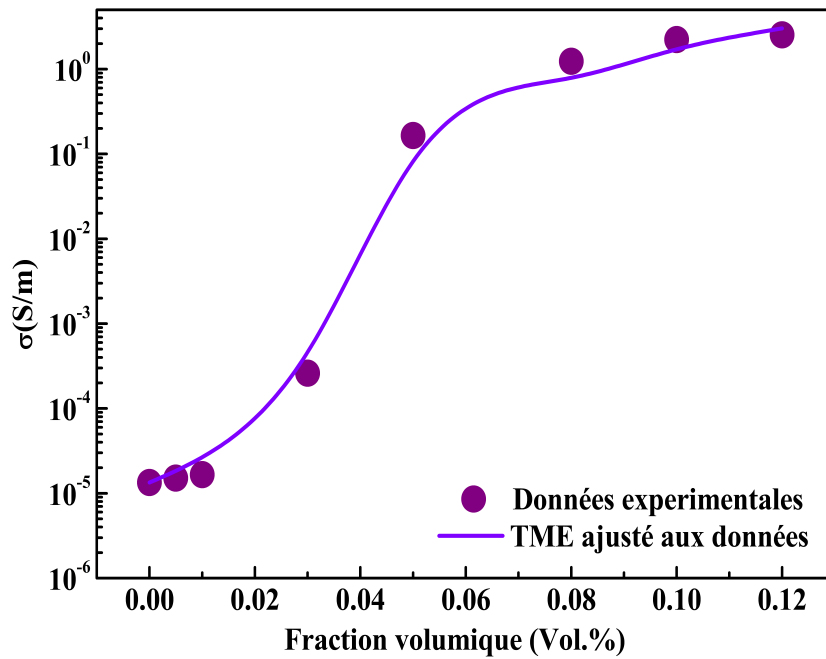


FIGURE 4.11 – Conductivité électrique en fonction de la fraction volumique des particules de graphite. Les lignes pleines et les cercles pleins présentent respectivement l'ajustement numérique par la théorie du milieu effectif et l'évolution expérimentale de la conductivité électrique des composites ZPG/Gr.

Nous avons utilisé le modèle TME généralisé (eq. 3.5), toujours pour un système à 2 phases (matrice + inclusion), pour l'ajustement des données expérimentales obtenues. On observe une bonne concordance entre ces données et le modèle. Cela démontre la pertinence de la théorie des milieux effectifs TME généralisée pour décrire le comportement électrique des composites. Les résultats de l'ajustement des différents paramètres sont les suivants : conductivité électrique de la matrice ZPG : $\sigma_m = 1,34 \times 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$; conductivité électrique de l'inclusion : $\sigma_f = 500,07 \text{ S.m}^{-1}$; seuil de percolation : $\varphi_\sigma = 0,035$; paramètre géométrique : $t_\sigma = 2,1$. La valeur de ce dernier paramètre autour de 2 indique que le réseau de la percolation électrique est tridimensionnel. Les résultats de l'ajustement sont conformes aux données réelles de la conductivité électrique de l'inclusion et de la matrice.

4.6 Mesure du coefficient Seebeck

4.6.1 Développement et mise au point d'un banc de mesure

Dans le second chapitre (Chap. 2), nous avons présenté à la section 2.4 les différentes configurations possibles pour la mesure du coefficient Seebeck. Dans cette partie, nous présentons celle développée dans le cadre de cette thèse. Il s'agit d'une configuration à deux pointes où des thermocouples sont utilisés comme sondes pour mesurer, au même endroit, la température et le potentiel électrique comme indiqué sur la figure 4.12. Le coefficient Seebeck est déterminé à partir de la relation suivante :

$$S = \frac{-\Delta V}{\Delta T} \quad (4.4)$$

avec ΔV la différence de potentiel électrique et ΔT la différence de température entre le côté froid et le côté chaud de l'échantillon.

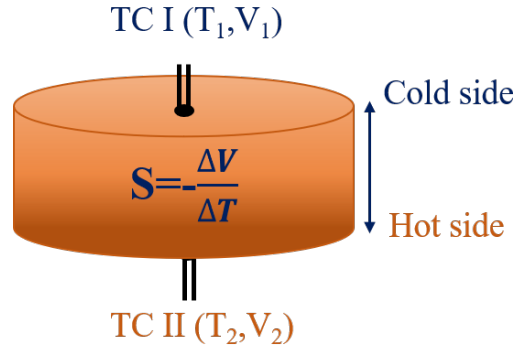


FIGURE 4.12 – Géométrie du dispositif de mesure du coefficient Seebeck. Les thermocouples positionnés sur chacune des faces, permettent à la fois la mesure de la température et du potentiel électrique en un même point.

La figure [4.13a](#) montre la cellule utilisée pour la mesure du coefficient Seebeck. Dans cette cellule, des thermocouples, en cuivre/constantan ($\text{Cu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}$), sont insérés à l'intérieur de deux cylindres métalliques (I et II). Les têtes des thermocouples sont placées en contact direct avec les surfaces de de l'échantillon, côté froid et côté chaud. La température des thermocouples et la tension qu'ils délivrent sont collectées à l'aides d'un multiplexeur (Agilent 34970A) et traitées via un programme d'acquisition développé sous le logiciel Labview. Chaque cylindre est entouré d'une résistance chauffante qui maintient une différence de température entre les deux côtés de l'échantillon. Ces résistances sont alimentées par des générateurs électriques (KEYSIGHT E3645A et TTI PLH120-P). L'alimentation est réglée à l'aide d'un régulateur PID également développé sous le logiciel LabVIEW. Des sondes Pt 1000, dédiés uniquement à la régulation de température, sont encastrées dans les extrémités des cylindres au plus proche de l'échantillon. Pour évaluer la précision de cet instrument, nous avons mesuré le coefficient Seebeck de différents matériaux étudiés dans la littérature et dont la valeur de ce coefficient est connue. Nous avons ainsi relevé pour des échantillons de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$,

à température ambiante, une valeur du coefficient Seebeck égale à $124 \mu\text{V.K}^{-1}$, cela correspond à une différence de 11 % par rapport à la valeur mesurée dans une étude précédente ($140 \mu\text{V.K}^{-1}$) [196]. Des mesures ont été effectuées sur un autre matériau : le $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$. La valeur du coefficient de Seebeck trouvée est de $165,5 \mu\text{V.K}^{-1}$, ce qui représente une différence de 5% par rapport à la valeur ($170 \mu\text{V.K}^{-1}$) trouvée par Madre *et al.* [197].

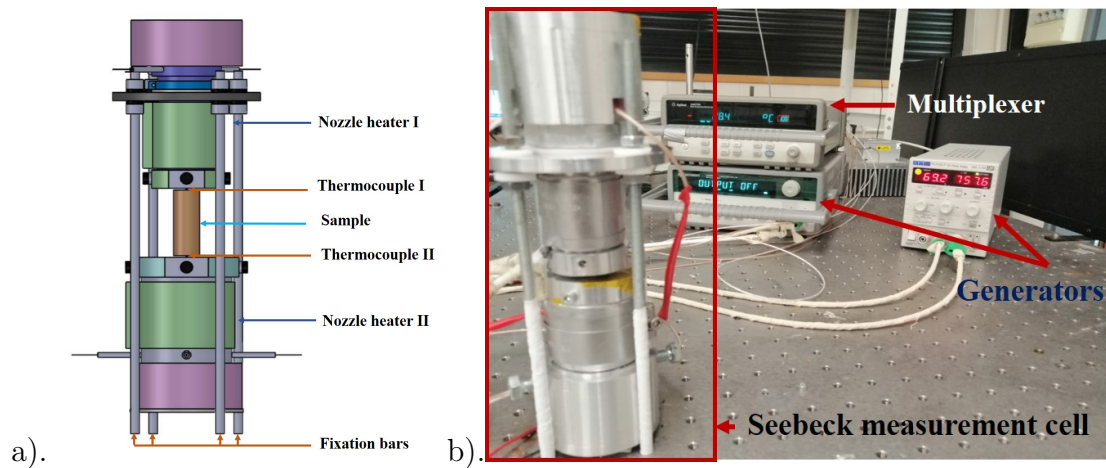


FIGURE 4.13 – a) Représentation schématique de l'instrument Seebeck uniaxial à 2-points et b) la mise en œuvre de l'installation.

4.6.2 Résultats

Le coefficient Seebeck des composites ZPG/Gr a été mesuré pour des concentrations volumiques en graphite de 0%; 0,5%; 1%; 3%; 5%; 8%; 10% et 12%. Ce coefficient ($S = -\Delta V / \Delta T$) est obtenu en mesurant la différence de tension ΔV entre les extrémités de l'échantillon lorsqu'une différence de température de $\Delta T = 5^\circ\text{C}$ lui est imposée entre ces points. L'évolution du coefficient Seebeck en fonction de la concentration en inclusions est représentée dans la figure 4.14. On remarque que la valeur du coefficient Seebeck diminue de $5\,276 \mu\text{V.K}^{-1}$ pour la

matrice pure jusqu'à $21 \mu\text{V.K}^{-1}$ à 12%vol. de graphite [198]. Les valeurs obtenues pour les composites sont positives, ce qui indique que ce sont des matériaux de type p . Il est à noter que le coefficient Seebeck diminue avec l'augmentation de la fraction en graphite. Ce comportement peut s'expliquer par l'augmentation de la teneur en graphite qui forme de plus en plus de chemins électriquement conducteurs, ce qui a pour effet d'augmenter la densité de porteurs de charge et par conséquent de dégrader fortement le coefficient Seebeck. Cette évolution du paramètre S inversement à la concentration en inclusions a également été observée dans les matériaux thermoélectriques à base de semi-conducteurs [199-201]. À l'instar de la conductivité électrique, on observe pour le coefficient Seebeck un comportement critique de type percolation avec une diminution soudaine de sa valeur à partir d'une certaine concentration critique d'environ 6% que l'on peut attribuer à la formation d'un réseau connecté d'amas de graphite.

4.6.3 Modélisation du coefficient Seebeck

Après avoir mesuré la conductivité thermique κ et le coefficient Seebeck S , nous avons utilisé l'équation 3.13 pour un système à 2 phases (matrice + inclusion) présenté au chapitre précédent pour ajuster les résultats expérimentaux obtenus pour le ratio κ_e/S_e en fonction de la fraction volumique du graphite. La figure 4.15 montre l'évolution de κ/S en fonction de la fraction volumique en graphite. On y observe un bon accord entre le modèle et les données expérimentales. L'ajustement des données expérimentales donne les résultats suivants : le rapport $\kappa_f/S_f=1,2 \text{ W.m}^{-1}.\mu\text{V}^{-1}$ pour la matrice , celui pour l'inclusion $\kappa_m/S_m=1,15 \times 10^{-4} \text{ W.m}^{-1}.\mu\text{V}^{-1}$, et le seuil de percolation $\varphi_{\kappa/S} = 0,06$.

On peut calculer le coefficient Seebeck de la matrice et de l'inclusion à partir des valeurs ajustées précédentes. On obtient : $S_m=5\,478,26 \mu\text{V/K}$ et $S_f=26 \mu\text{V/K}$.

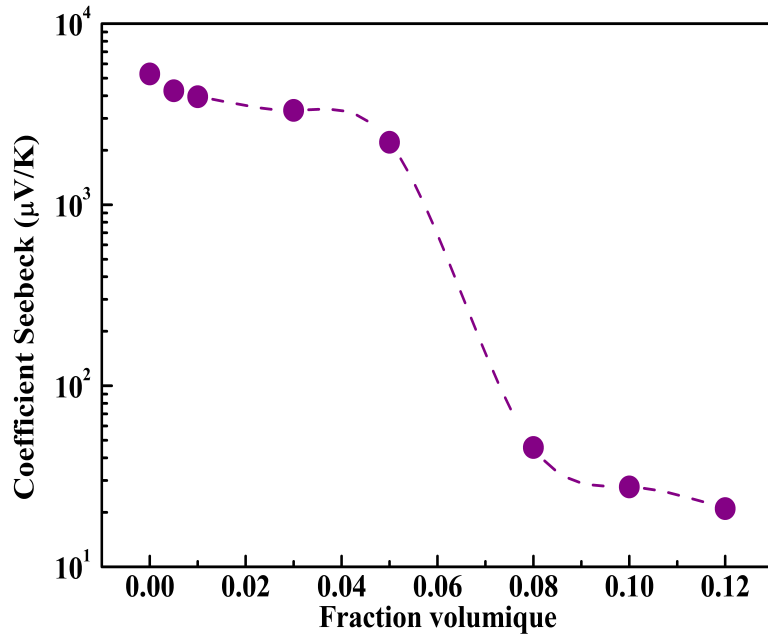


FIGURE 4.14 – Évolution du coefficient Seebeck en fonction de la fraction volumique du graphite.

4.7 Étude du comportement thermoélectrique des composites ZPG/Gr

4.7.1 Facteur de puissance thermoélectrique

La performance thermoélectrique des composites étudiés peut être évaluée par le facteur de puissance défini par $PF = \sigma \times S^2$ où σ est la conductivité électrique et S le coefficient Seebeck. La figure [4.16](#) représente l'évolution du facteur de puissance en fonction de la fraction volumique en graphite. On observe un maximum à 5 vol.%. Dans les composites dont la teneur en graphite est supérieure à 5 vol.%, le facteur de puissance diminue en raison du faible coefficient Seebeck du graphite.

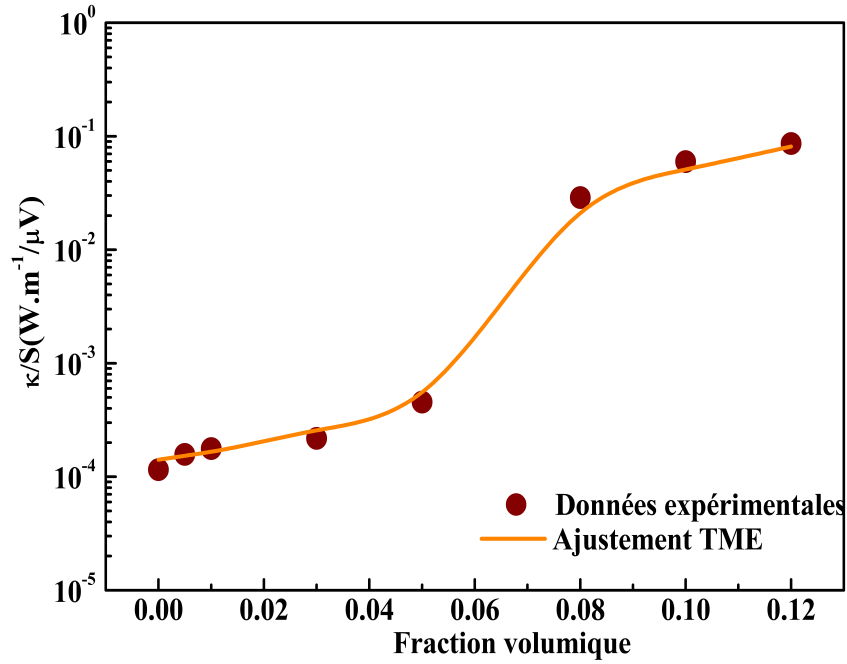


FIGURE 4.15 – Ajustement des données expérimentales du paramètre κ/S avec la TME.

4.7.2 Facteur de mérite thermoélectrique du composite

La mesure de la conductivité électrique, de la conductivité thermique et du coefficient Seebeck, en fonction de la concentration en graphite dans les composites, nous permet de déterminer la valeur du facteur de mérite effectif ZT et son évolution en fonction de la concentration en graphite. La figure 4.17 montre cette évolution. On observe qu'elle est non monotone avec une forte augmentation, entre la matrice pure et le composite ZPG/Gr 5% , de trois ordres de grandeur, passant de $1,83 \times 10^{-7}$ à $2,64 \times 10^{-4}$. Après ce maximum, les valeurs de ZT diminuent jusqu'à une valeur de $1,84 \times 10^{-7}$ à 12% en volume de graphite.

Le facteur de mérite de la matrice phosphate de zinc pure se situe aux alentours de $ZT = 2 \times 10^{-7}$. Cette valeur s'accroît avec la charge en graphite jusqu'à

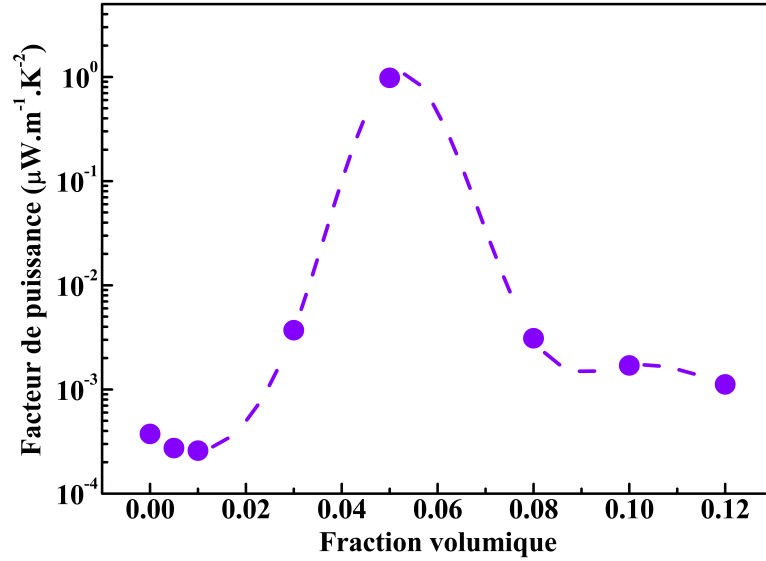


FIGURE 4.16 – Évolution du facteur de puissance en fonction de la fraction volumique en graphite. Les tirets représentent un guide pour les yeux.

une concentration volumique optimale de $\varphi_{opt}=5\%$ où une valeur maximale de $ZT=2,64 \times 10^{-4}$ est atteinte. Cette valeur, bien qu'encore faible pour la réalisation d'applications pratiques, correspond à un accroissement remarquable de trois ordres de grandeur. Au-delà de cette concentration de 5% vol, le facteur de mérite du composite décroît pour tendre vers celui du graphite, avec une valeur de $ZT=2 \times 10^{-7}$ à 12 % en volume.

Nous avons reporté sur la figure [4.18](#), en ligne continue, les valeurs théoriques de ZT calculées à partir des modèles TME du coefficient Seebeck, de la conductivité électrique et thermique. Les valeurs d'entrée utilisées dans ce calcul sont celles obtenues par ajustement numérique de ces paramètres de transports déterminées dans les sections [4.5.2](#) et [4.6.3](#). On note un bon accord entre les valeurs expérimentales de ZT et les valeurs théoriques ainsi calculées [\[198\]](#).

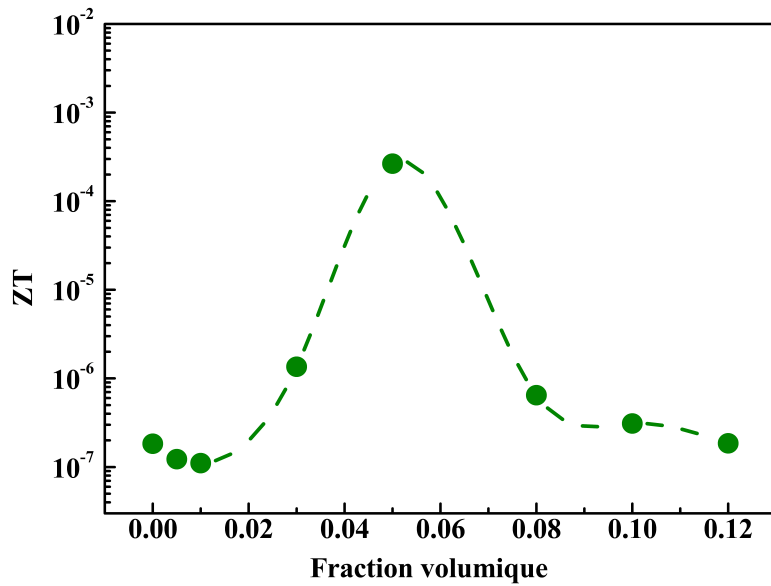


FIGURE 4.17 – Évolution du facteur de mérite en fonction de la fraction volumique de l’inclusion.

4.8 Étude des propriétés de transport en tenant compte de la porosité des composites

Les résultats des ajustements des différents paramètres de transport thermo-électriques ont été préalablement obtenus en considérant uniquement deux phases dans le composite : la matrice et l’inclusion. Une évolution atypique non monotone du facteur de mérite a été observée. Afin de s’assurer que la porosité ne pouvait être une explication plausible à cette évolution inhabituelle, nous avons entrepris de mesurer cette quantité et d’en tenir compte dans la modélisation des paramètres de transport. Nous allons donc présenter ci-après l’ajustement des différents paramètres de transport en tenant compte d’une troisième phase qui est la porosité. Avant d’évaluer l’impact de cette porosité sur les paramètres de transport, il faut

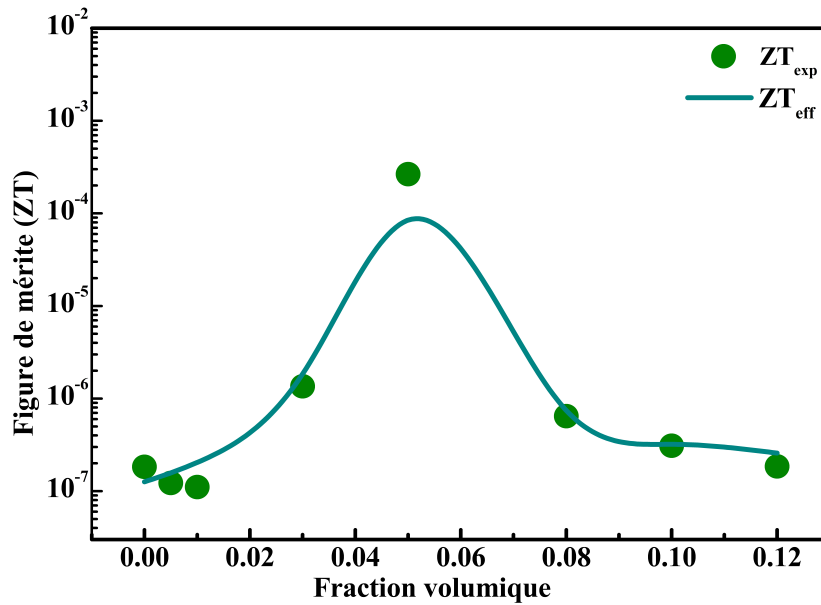


FIGURE 4.18 – Évolution de la valeur du facteur de mérite expérimental et effectif en fonction de la fraction volumique de l'inclusion.

d'abord l'estimer. C'est ce qui sera présenté ci-après.

4.8.1 Détermination de la masse volumique des composites ZPG/Gr et de leur porosité

Technique de mesure

La masse volumique des composites ZPG/Gr a été mesurée en utilisant la méthode de la poussée hydrostatique "méthode d'Archimède". Le principe de la poussée hydrostatique consiste à déterminer le volume d'un échantillon par la force ascensionnelle qu'il subit lorsqu'il est immergé dans un fluide. Ce dernier ne doit pas réagir chimiquement avec l'échantillon. Dans cette étude, nous avons utilisé la solution de phtalate de diéthyle de Panreac. Le schéma de principe de ce dispositif

est montré à la figure 4.19.

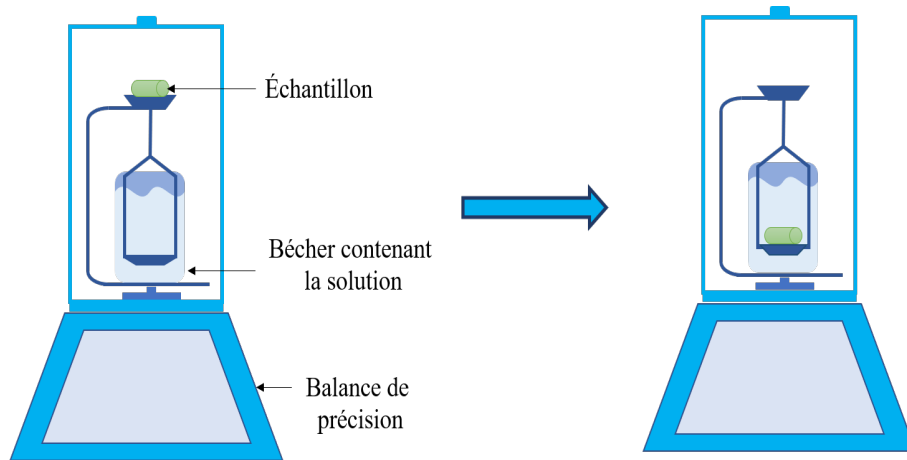


FIGURE 4.19 – Représentation schématique du montage de mesure de la masse volumique selon le principe de la poussée d’Archimède.

La formule pour calculer la densité est donnée par la relation suivante :

$$\rho_{\text{exp}} = m_0 \cdot \rho_{\text{sol}} / (m_0 - m_1), \quad (4.5)$$

avec :

- m_0 , la masse de l’échantillon mesurée dans l’air ;
- m_1 , la masse de l’échantillon mesurée dans le solvant ;
- ρ_{sol} , la masse volumique du solvant (le phtalate de diéthyle $d=1,118 \text{ g/cm}^3$).

La densité théorique de la matrice (45%mol. ZnO - 55%mol. P₂O₅) est calculée à partir de la relation suivante :

$$\rho_m = \frac{\sum x_i M_i}{(\sum x_i M_i / \rho_i)}, \quad (4.6)$$

avec x_i , M_i , et ρ_i qui représentent respectivement la fraction molaire, la masse molaire et la masse volumique de l'oxyde i constituant la matrice. La valeur théorique de la masse volumique de la matrice de verre de Phosphate de Zinc (ZPG) ρ_m est 2,91 g/cm³.

Résultats des mesures

La densité théorique d'un composite constitué d'une matrice et d'une inclusion est donnée par la relation suivante :

$$\rho_{th} = (1 - \varphi)\rho_m + \varphi\rho_f, \quad (4.7)$$

avec φ , ρ_m et ρ_f qui représentent respectivement la fraction volumique, la masse volumique de la matrice et la masse volumique de l'inclusion.

Les résultats des densités théorique et expérimentale en fonction de la fraction volumique sont représentés à la figure 4.20. On remarque que la densité diminue en fonction de la fraction volumique en graphite car la densité du graphite est inférieure à celle de la matrice. L'évolution de la densité déterminée expérimentalement est légèrement inférieure par rapport à l'évolution de la densité théorique calculée. Cette différence s'explique par l'existence de vides et de pores dans le matériau composite élaboré.

Détermination de la porosité

Le taux τ de la porosité dans le matériau peut être calculée à partir des valeurs des masses volumiques expérimentale et théorique en utilisant la relation suivante :

$$\tau(\%) = 100 \frac{(\rho_{th} - \rho_{exp})}{\rho_{th}}, \quad (4.8)$$

avec ρ_{th} et ρ_{exp} qui représentent respectivement la masse volumique théorique et expérimentale du matériau considéré.

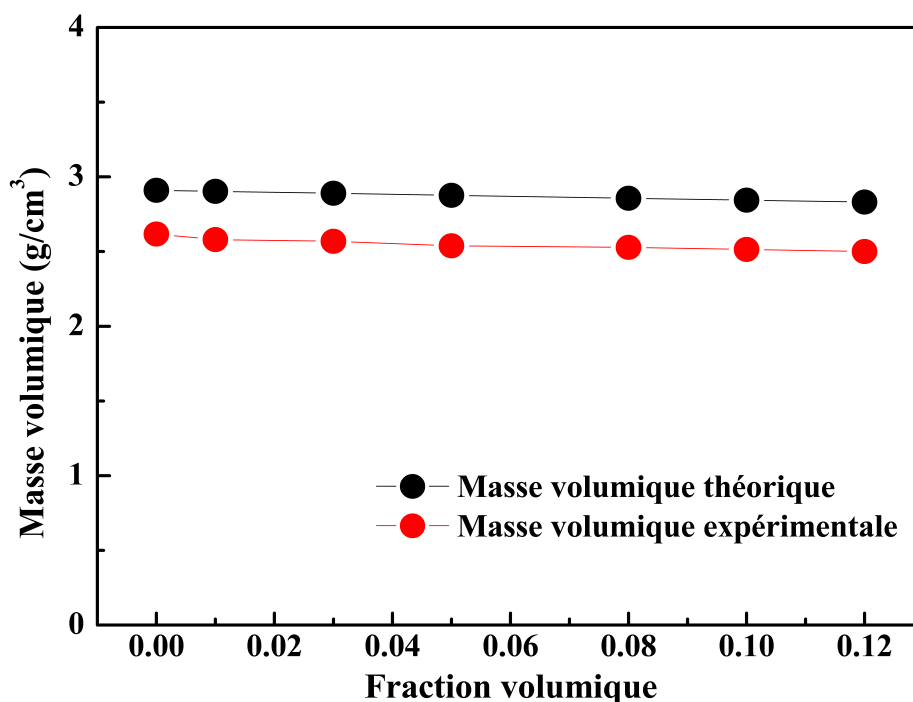


FIGURE 4.20 – Variation de la densité théorique et expérimentale en fonction de la fraction volumique

Le taux de porosité calculé en fonction de la fraction volumique en graphite¹ est représenté par la figure 4.21. Le taux de porosité varie pour la matrice de 10% pour la matrice jusqu'à un peu près de 12% pour le composite à 5%vol. en graphite. On peut donc considérer aux erreurs de mesure près que le taux de porosité reste approximativement constant, autour de 10 %, avec l'évolution de la fraction volumique en graphite. Les fractions volumiques des composites ont été recalculées pour tenir compte de la porosité, constituant ainsi une troisième phase dans le composite, comme illustré dans le tableau 4.4.

1. Fraction volumique déterminée en considérant initialement deux phases , la matrice et l'inclusion.

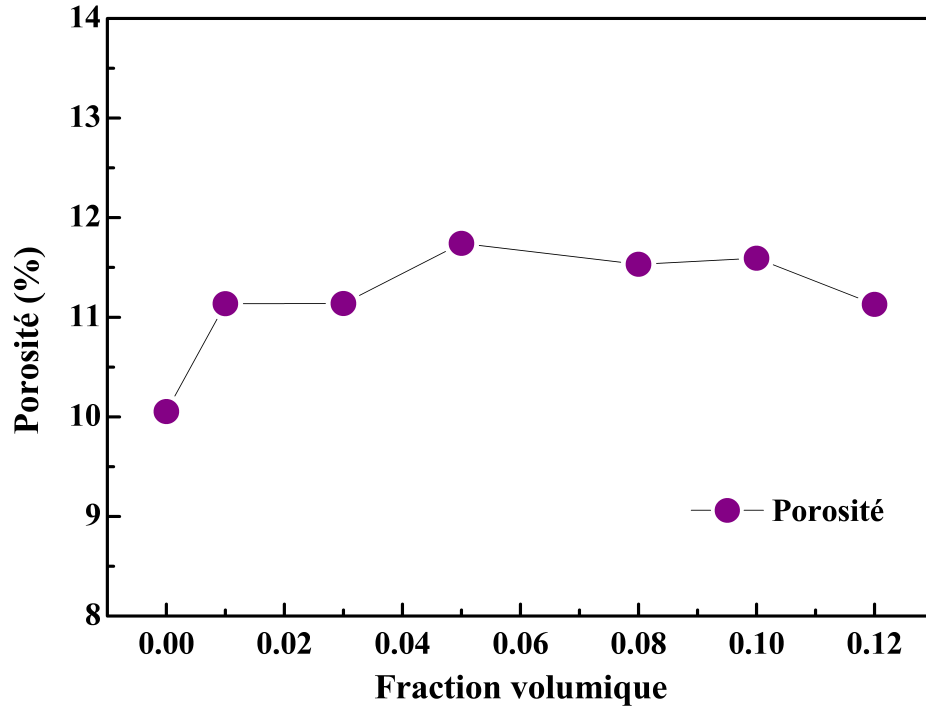


FIGURE 4.21 – Variation de la porosité en fonction de la fraction volumique en grahite

4.8.2 Modèle du milieu effectif pour un composite à trois phases

Nous avons vu au chapitre 3 que la théorie des milieux effectifs décrivant l'évolution d'un paramètre de transport χ pour des phases aléatoirement distribuées au sein d'un composite s'exprimait dans le cas général par la formule [3.2](#):

Pour un système à trois phases, cette équation s'écrit alors :

$$\varphi_m \frac{\chi_m^{1/t} - \chi_e^{1/t}}{\chi_m^{1/t} + A\chi_e^{1/t}} + \varphi_g \frac{\chi_g^{1/t} - \chi_e^{1/t}}{\chi_g^{1/t} + A\chi_e^{1/t}} + \varphi_p \frac{\chi_p^{1/t} - \chi_e^{1/t}}{\chi_p^{1/t} + A\chi_e^{1/t}} = 0, \quad (4.9)$$

les indices m , g et p représentent respectivement la matrice, le graphite et la porosité. Il n'existe pas de solution analytique évidente à l'équation [4.9](#), ainsi nous

TABLE 4.4 – Calcul de la nouvelle fraction volumique en graphite qui tient compte de la porosité des composites. La valeur de la porosité de l'échantillon à 0,5 %vol, n'ayant pas été mesurée, a été déterminée par interpolation.

Fractions volumiques système à deux phases	Nouvelles fractions volumiques système à trois phases
0	0
0,005	0,00447
0,01	0,00889
0,03	0,02666
0,05	0,04413
0,08	0,07077
0,1	0,08841
0,12	0,10664

avons utilisé une approche numérique. Cette dernière consiste à trouver la valeur de χ_e qui annule l'équation 4.9 à l'aide d'un algorithme utilisant la fonction fzero de Matlab.

Ajustement numérique de la conductivité thermique

Les résultats de la conductivité thermique ont été ajustés en fonction de la fraction volumique en graphite en utilisant le modèle de la théorie des milieux effectifs de l'équation 3.6 appliquée pour un système à trois phases. La figure 4.22 présente les résultats d'ajustements des données expérimentales en fonction de la fraction volumique en graphite tout en tenant compte du taux de porosité. Cette figure montre une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et le modèle théorique. Dans cet ajustement, la conductivité thermique de la phase

poreuse est prise comme paramètre fixe est égale à $\kappa_p=0,024 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

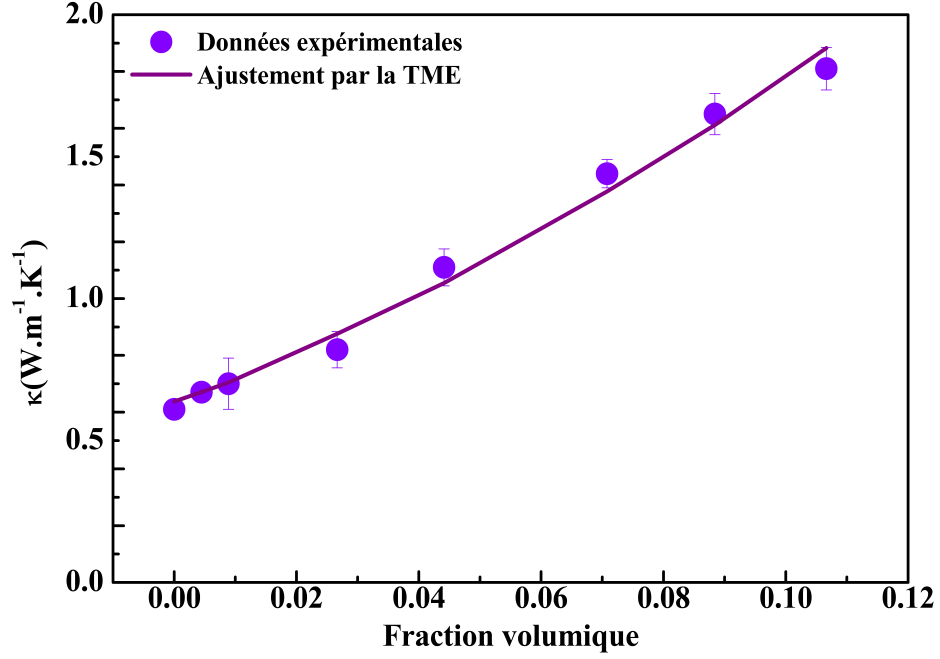


FIGURE 4.22 – Conductivité thermique expérimentale des composites verre de phosphate de zinc/graphite. Le trait continu représente l'ajustement numérique par l'intermédiaire de la théorie des milieux effectifs pour un système à trois phases.

Les valeurs des paramètres ajustés obtenues sont la conductivité thermique de la matrice $\kappa_m = 0,76 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et la conductivité thermique de l'inclusion $\kappa_f = 39,96 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. La valeur ajustée de la conductivité thermique du graphite est comme attendue comprise entre la conductivité thermique normale au plan du graphite $\kappa_{\perp} = 4,77 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et la conductivité thermique dans le plan du graphite $\kappa_{\parallel} = 486 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [202]. Ces résultats obtenus révèlent une faible différence par rapport aux résultats trouvés précédemment par le système à deux phases ($\kappa_m = 0,63 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $\kappa_f = 31,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Ces nouvelles valeurs sont légèrement supérieures à celles données par le système biphasé. Il est logique pour une même

conductivité thermique effective que les composants devraient avoir une conductivité thermique plus élevée pour compenser la faible conductivité thermique des pores.

Ajustement numérique de la conductivité électrique

Les résultats de l'ajustement des données expérimentales de la conductivité électrique au modèle théorique de l'équation [3.5](#) pour trois phases sont représentés dans la figure [4.23](#).

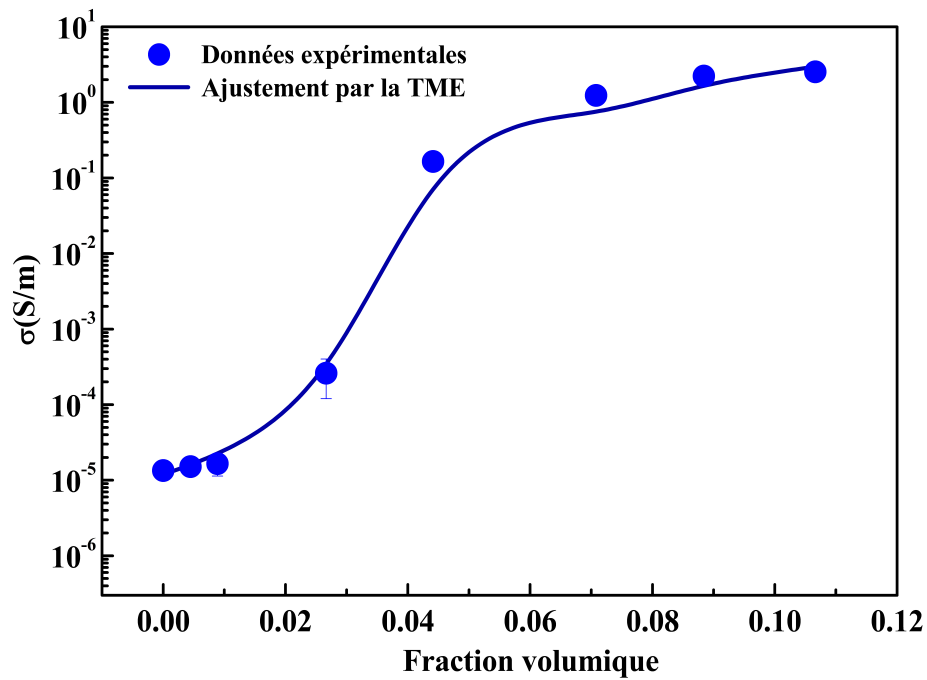


FIGURE 4.23 – conductivité électrique expérimentale des composites verre de phosphate de zinc/graphite. Le trait continu représente l'ajustement numérique par l'intermédiaire de la théorie des milieux effectifs pour un système à trois phases.

Cet ajustement a été effectué en prenant une valeur nulle de la conductivité

électrique des pores (la conductivité électrique de l'air est négligée), $\sigma_p = 0 \text{ S.m}^{-1}$.

L'ajustement des résultats expérimentaux s'accorde bien avec le modèle comme montré à la figure 4.23. Les résultats d'ajustement obtenus pour les différentes valeurs de la conductivité électrique sont : $\sigma_m = 1,5 \times 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$ pour la matrice en accord avec la valeur rapportée par Oabi *et al* [125] et $\sigma_f = 522 \text{ S.m}^{-1}$ pour l'inclusion. Le graphite est fortement anisotrope avec une valeur de conductivité électrique dans le plan du graphite $\sigma_{\parallel}$ plus de 10 000 fois supérieure à la conductivité électrique normale au plan $\sigma_{\perp}$. La valeur de conductivité électrique du graphite obtenue ($\sigma_f = 522 \text{ S.m}^{-1}$) se situe bien entre $\sigma_{\perp} = 30 \text{ S.m}^{-1}$ et $\sigma_{\parallel} = 1 \times 10^6 \text{ S.m}^{-1}$ [203] comme on pouvait s'y attendre pour des inclusions aléatoirement dispersées. Un exposant critique $t = 2$, et un seuil de percolation de $\varphi_c = 3,4\%$ en fraction volumique ont également été obtenus par cette procédure.

Ajustement numérique du coefficient Seebeck

Le coefficient Seebeck effectif S_e a été estimé à partir de l'évolution du rapport κ/S de la formule en considérant trois phases.

Les résultats de l'ajustement des données expérimentales au modèle théorique explicité par l'équation 3.13 sont représentés à la figure 4.24. Pour effectuer cet ajustement, une valeur nulle de $\kappa_p/S_p = 0$ a été appliquée comme proposé par Kyratsi *et al.* [204].

Les résultats d'ajustement des données expérimentales par ce modèle sont représentés à la figure 4.24. Les valeurs ajustées obtenues sont les suivantes :

- $\frac{\kappa_m}{S_m} = 1,5 \times 10^{-4} \text{ W.m}^{-1}.\mu\text{V}^{-1}$ pour la matrice ;
- $\frac{\kappa_f}{S_f} = 2,98 \text{ W.m}^{-1}.\mu\text{V}^{-1}$ pour l'inclusion ;
- un exposant critique $t_{\frac{\kappa}{S}} = 1,2$;
- un seuil de percolation $\varphi_{\frac{\kappa}{S}} = 5,9\% \text{ vol.}$

Cette figure montre que les résultats expérimentaux s'accordent bien avec le

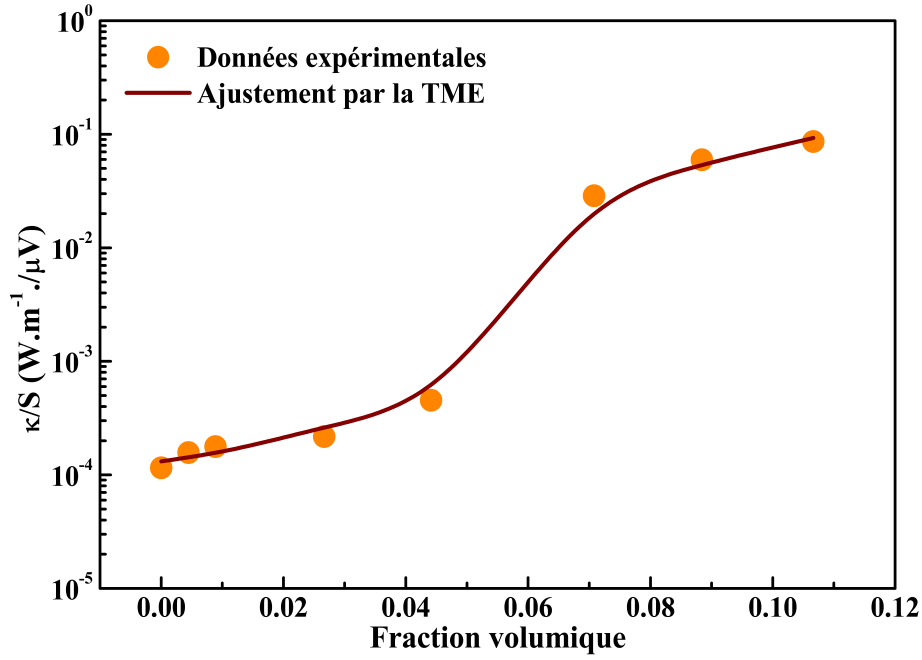


FIGURE 4.24 – Évolution du rapport κ/S expérimental des composites verre de phosphate de zinc/graphite. Le trait continu représente l’ajustement numérique par l’intermédiaire de la théorie des milieux effectifs pour un système à trois phases.

modèle à 3 phases proposé (eq. 3.13). Les valeurs des paramètres ajustés obtenus sont proches de celles trouvées pour un système à deux phases. Les faibles différences observées sont attribuables à l’existence de porosités dans les composites élaborés.

À partir des valeurs ajustées précédentes de la conductivité thermique et du rapport κ/S , on peut calculer la valeur du coefficient Seebeck de la matrice et de l’inclusion. On obtient ainsi : $S_m = 5\,067 \text{ } \mu\text{V/K}$ et $S_f = 13,5 \text{ } \mu\text{V/K}$. La valeur du coefficient Seebeck de la matrice est proche de la valeur déterminée par Ouabi *et al.*, [125]. La valeur du coefficient Seebeck des inclusions de graphite est proche de celle donnée par Li *et al.* [205] ($\approx 9 \text{ } \mu\text{V/K}$) pour des composites Polythiophène/Graphite

lorque la concentration en graphite est de 100 %.

Calcul du facteur de mérite ZT effectif

En tenant compte du taux de la porosité dans les composites ZPG/Gr, le facteur de mérite ZT_e est ici calculé pour un système à trois phases à partir des valeurs des paramètres ajustés précédemment . Ce facteur de mérite calculé peut ensuite être comparé au facteur de mérite déterminé à partir des valeurs des paramètres de transport expérimentaux. Le résultat est montré à la figure 4.25 L'analyse de

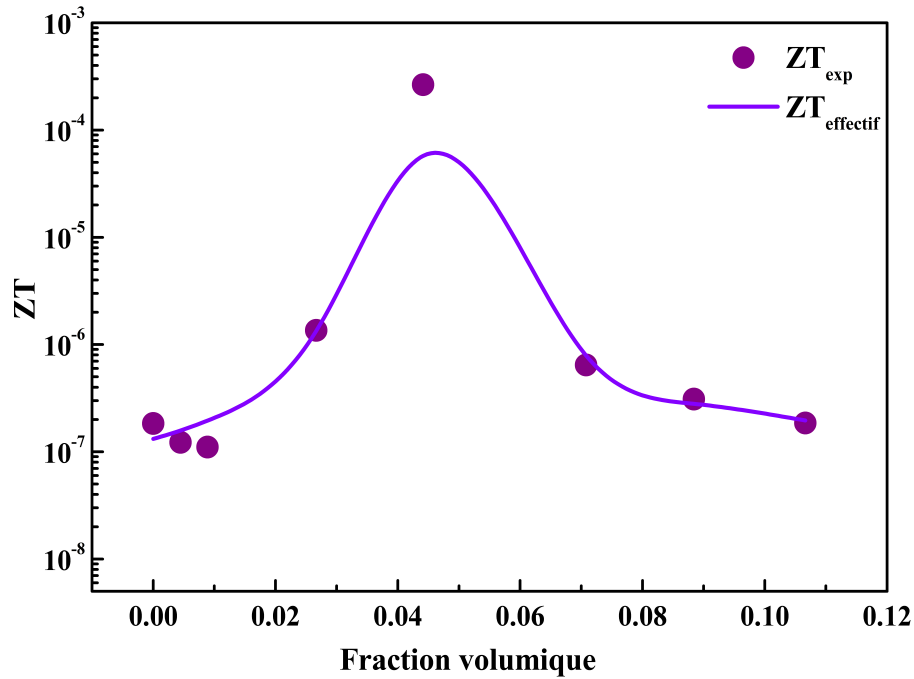


FIGURE 4.25 – Évolution avec la concentration en graphite du facteur de mérite calculée à partir de la valeur des paramètres de transport ajustés pour un système à trois phases.

la figure 4.25 montre que l'évolution du facteur de mérite effectif ZT_e pour un système à trois phases (matrice + inclusion + pores) possède un comportement similaire à celui d'un système à deux phases (matrice + inclusion). Cette consta-

tation provient du fait que la porosité reste approximativement constante avec la charge en graphite.

4.9 Discussion des résultats

Les paramètres de transport (S , σ et κ) caractérisant le matériau thermoélectrique composite étudié ont été mesurés et les résultats analysés dans ce chapitre. La théorie généralisée des milieux effectifs a été appliquée à chacun de ces paramètres en tenant compte du phénomène de percolation. Une bonne concordance a été trouvée entre l'évolution de ces paramètres et le modèle théorique. À partir des valeurs mesurées de ces paramètres de transport, l'évolution du facteur de mérite (ZT) des composites verres de phosphate de zinc (ZPG) a été calculée en fonction de la concentration en graphite (Gr).

Une évolution inattendue de ce paramètre est observée : il passe par un maximum supérieur à la fois au facteur de mérite de la matrice et à celui des inclusions. Cela semble contredire la théorie du milieu effectif, stipulant que la valeur effective du facteur de mérite d'un composite ne peut excéder la valeur la plus élevée de ses éléments constitutifs (matrice ou inclusions) [206].

L'assertion qu'on ne peut accroître ZT au-delà la valeur la plus élevée des éléments constitutifs du composite découle des deux considérations suivantes :

- La percolation de la conductivité électrique σ_e et la percolation du coefficient Seebeck (plus exactement du rapport κ_e/S_e du modèle de milieu effectif) ont le même seuil d'apparition φ_c car elles sont le résultat de la percolation géométrique du réseau d'inclusions.
- Les inclusions ont une bonne conductivité électrique et un faible coefficient Seebeck. Insérés dans une matrice électriquement isolante et de coefficient Seebeck élevé, cela devrait se traduire, au seuil de percolation, par une

hausse très significative de la conductivité électrique effective concomitante à un effondrement de la valeur du coefficient Seebeck effectif, conduisant ainsi à l'absence d'amélioration du facteur de mérite du composite.

En effet, les simulations que nous avons réalisées au chapitre 3, à l'aide des différents modèles TME, confirment qu'un seuil de percolation similaire pour la conductivité électrique σ_e et le rapport κ_e/S_e ne donne pas lieu à un maximum dans la variation de la valeur de ZT en fonction de la concentration en inclusion.

Or, nous avons observé expérimentalement (Fig. 4.26) une différence entre le seuil de percolation de la conductivité électrique σ_e et celui du rapport κ_e/S_e . Les ajustements de la conductivité électrique σ_e et du rapport κ_e/S_e à l'aide de la théorie des milieux effectifs généralisée ont donné respectivement un seuil de percolation $\varphi_\sigma = 3,4 \%$ et $\varphi_{\kappa/S} = 5,9 \%$ en volume [198]².

Classiquement, la percolation est comprise comme un phénomène purement géométrique [207–209], où φ_c est la concentration critique nécessaire pour former un chemin continu des inclusions dans le matériau composite. Par conséquent, sa manifestation devrait être observable à la fois sur la conductivité électrique et le rapport κ/S à partir d'un même seuil de concentration. Pour expliquer le décalage de seuil observé expérimentalement, nous suggérons, comme illustré par la figure 4.27, la possibilité qu'une conduction électronique par effet tunnel qui se produirait pour des concentrations inférieures au seuil de percolation géométrique. Cette conduction électrique par percolation-tunnel se manifesterait à partir d'une concentration d'environ 3,4 % en volume où les inclusions de graphite conducteur dans les systèmes composites de verre au phosphate de zinc seraient déjà connectées électriquement par conduction tunnel avant qu'une connectivité géométrique ne s'établisse aux alentours de 5,9% en volume.

2. Ces valeurs sont données en considérant la porosité des composites dans la détermination de la fraction volumique en graphite.

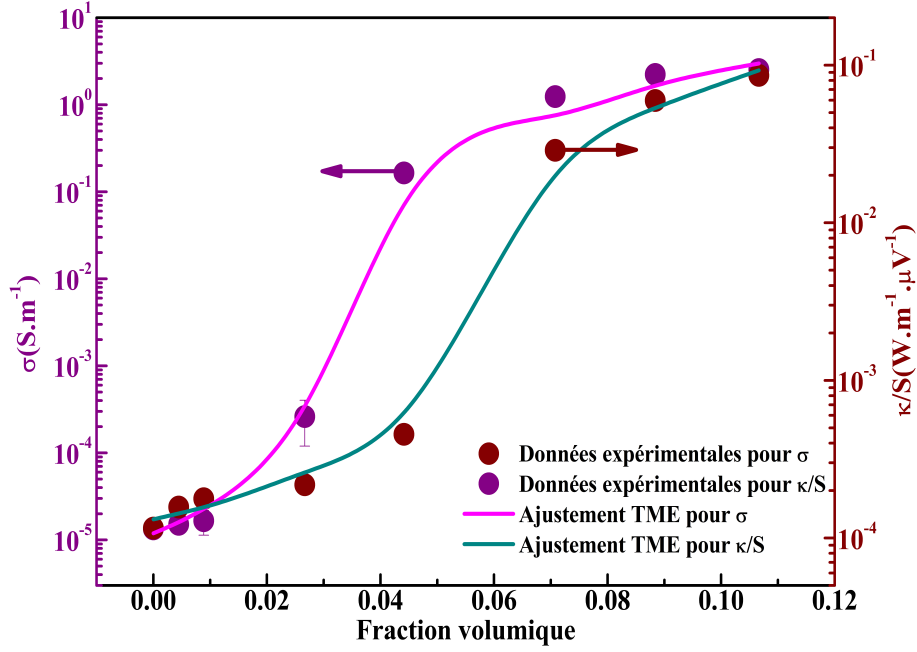


FIGURE 4.26 – Évolution du rapport κ/S et σ en fonction de la fraction volumique en inclusions. Les fractions volumiques en graphite ont été calculées en tenant compte de la porosité des composites.

Cette hypothèse est confortée par le constat qu'un tel mécanisme est utilisé dans différentes applications, telles que des capteurs de pression [210], des capteurs de traction piézorésistif [211–213] des détecteurs d'humidité ou de pression [214] pour des classes de matériaux proches de ceux étudiés dans cette thèse. De nombreuses études ont également fait état de conduction par effet tunnel dans des matrices polymères [208, 212, 214–217].

L'analyse théorique que nous avons effectué (Chap. 3, section 3.5), à l'aide du modèle du milieu effectif, montre que ce décalage entre les seuils de percolation de la conductivité électrique σ_e et du rapport κ/S est à l'origine d'une valeur du ZT du composite supérieur à celle de ces constituants, le composite combinant alors

le coefficient Seebeck élevé de la matrice de phosphate de zinc et la conductivité électrique élevée du graphite. La figure 3.11 présente l'évolution théorique du facteur de mérite thermoélectrique de composites avec et sans décalage des seuils de percolation. Il est mis en évidence par ces simulations (Figs 3.13 et 3.14) que le maximum que présente le facteur de mérite à une concentration optimale est dû au décalage entre les seuils de percolation.

Une telle observation d'un maximum dans la valeur de ZT a déjà été rapportée dans de précédentes études. Citons par exemple, les composites $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_{2+x}\text{S}_3$ où un maximum de ZT égal à 0,26 à 40%, supérieur à chacune des deux phases constituantes du composite [218], a été rapporté. Cette évolution a été attribuée par les auteurs à l'effet de la percolation sur la conductivité électrique sans que le coefficient Seebeck ne soit trop défavorablement impacté. Un autre système de

composites MWCNT/Te nanorod présente un maximum de $ZT = 4,5 \times 10^{-3}$ à 2% MWCNT, qui a été attribué par les auteurs à la faible conductivité thermique due à la forte diffusion des phonons à 2% MWCNT.

Ce phénomène de décalage entre la percolation par effet tunnel et la percolation géométrique pourrait ainsi être utilisé comme un mécanisme pour améliorer le facteur de mérite thermoélectrique ZT de composites et surmonter les limites imposées par la théorie générale du milieu effectif. Cela reviendrait à favoriser un réseau électriquement connecté par percolation-tunnel pour des concentrations inférieures au seuil de la percolation géométrique au-delà duquel le coefficient Seebeck effectif diminuerait en raison de la création d'un réseau de particules conductrices géométriquement connectées. Ainsi, en perspective de ce travail, des matériaux pourraient être combinés pour former un composite basé sur une matrice caractérisée par un coefficient Seebeck élevé, une inclusion à conductivité électrique élevée et avec un grand décalage entre les seuils de percolation de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck. Ces nouvelles recherches seront focalisées sur la

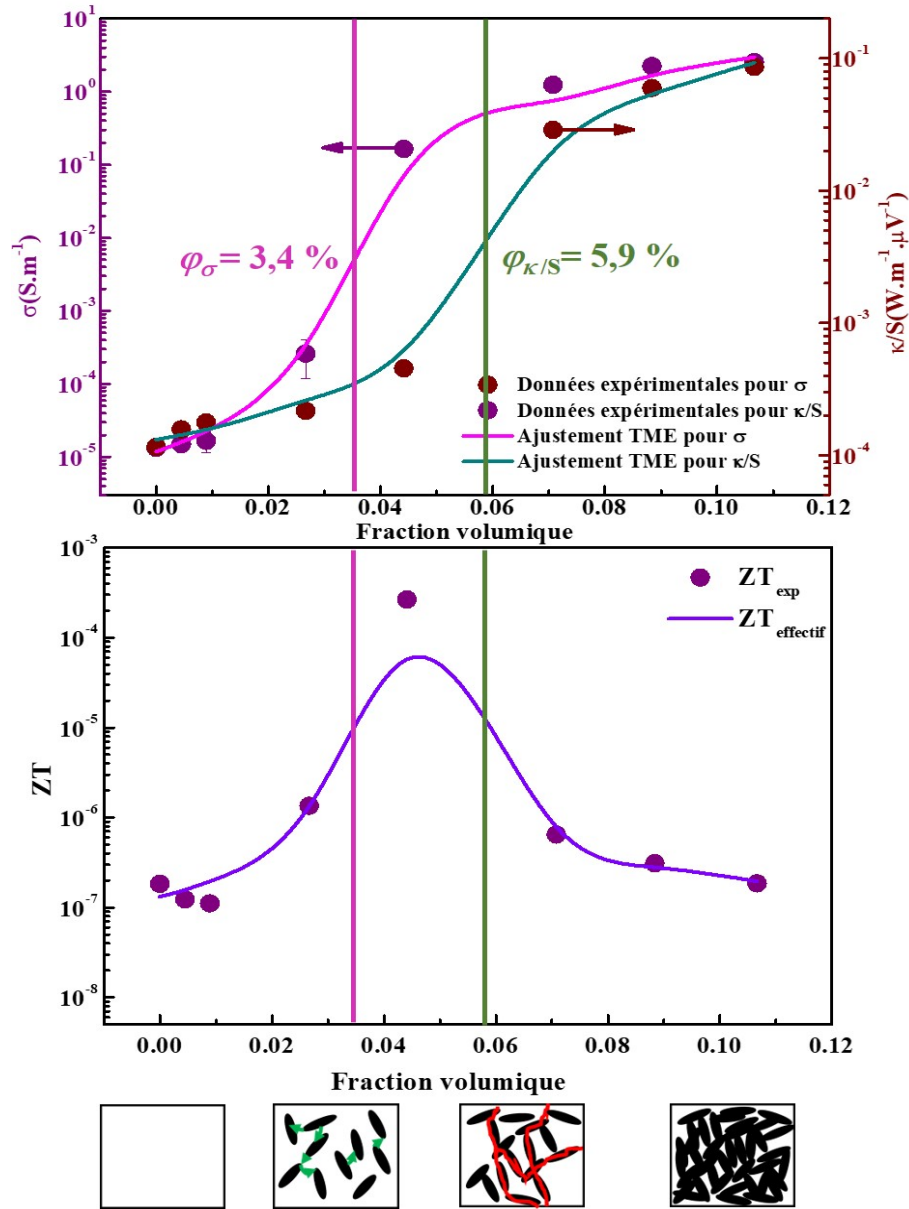


FIGURE 4.27 – Interdépendance des paramètres du transport du rapport κ/S et de la conductivité électrique σ pour la détermination du facteur de mérite ZT . Les fractions volumiques en graphite ont été ici calculées en tenant compte de la porosité des composites.

détermination des conditions requises pour élargir le décalage entre seuils de percolation en termes de niveau de la barrière énergétique entre les amas conducteurs d'électricité, de leur interdistance et de leur forme géométrique.

4.10 Conclusion

Dans ce chapitre, des composites à base du verre de phosphate de zinc/ graphite élaborés à différentes fractions volumiques de graphite ont été décrits. Les propriétés thermoélectriques ont été mesurées à l'aide de différentes techniques pour chaque échantillon élaboré. La conductivité thermique a été mesurée à l'aide de la radiométrie photothermique. Les résultats expérimentaux obtenus montrent qu'elle augmente avec la fraction volumique de graphite, ces résultats sont en bon accord avec le modèle de Landauer. L'évolution de la conductivité électrique en fonction de la concentration en graphite montre une augmentation importante liée à un phénomène de percolation. Le même comportement, que l'on a pu expliquer à l'aide d'un modèle de milieu effectif, a été observé pour la quantité κ/S . Les seuils de percolation de la conductivité électrique et du rapport κ/S ont été déterminés en ajustant les données expérimentales par les modèles de la théorie du milieu effectif. Ces analyses ont été menées sans tenir puis en tenant compte de l'effet de la porosité des composites sur les paramètres de transport. La prise en compte de la porosité des composites dans la modélisation n'apporte qu'un gain marginal dans la compréhension des phénomènes de transport sous-jacents. Les mesures des trois paramètres (S , σ , κ) a permis de calculer le facteur de mérite thermoélectrique ZT . Ce paramètre montre une valeur de ZT maximum de $2,64 \times 10^{-4}$ à une concentration en graphite $\varphi_f = 4,41\%vol$ lorsqu'il est tenu compte de la porosité. Cette valeur est plus grande que celle de la matrice de trois ordres de grandeur. Ce comportement singulier est expliqué par l'existence d'un décalage

entre la percolation électrique et celle du coefficient Seebeck. Nous avons attribué ce décalage à un mécanisme de percolation électrique de type tunnel qui apparaît avant la percolation géométrique. Ce mécanisme pourrait être pensé et utilisé en aval de l'élaboration des composites comme un moyen d'améliorer la valeur du facteur de mérite thermoélectrique ZT des composites. Cette approche ne serait efficace que dans le cas où la matrice a un coefficient Seebeck élevé et que les inclusions présenteraient une conductivité électrique élevée.

Conclusion générale

Le travail développé dans cette thèse rentre dans le cadre général des études menées en vue de l'amélioration des propriétés thermoélectriques de matériaux composites. Cette thèse a été préparée sous la co-tutelle de l'Université Mohammed V (Faculté des Sciences) et de l'Université du Littoral Côté d'Opale (ULCO). Il s'agit d'une collaboration entre deux laboratoires aux compétences complémentaires : le laboratoire des Matériaux Composites, Polymères et Environnement (LMCPE), à Rabat et de l'Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (UDSMM), à Dunkerque.

Nous avons étudié des composites à base de verre de phosphate de zinc (45mol.%ZnO - 55mol.%P₂O₅) synthétisés au LMCPE. Ce verre est caractérisé par une bonne stabilité thermique et par un coefficient Seebeck très élevé, dont la valeur est d'environ 5 000 $\mu\text{V/K}$ à la température ambiante, ce qui en fait un matériau thermoélectrique potentiel pour des applications de conversion de l'énergie. Cependant, il possède une conductivité électrique faible qui limite fortement son efficacité de conversion de l'énergie. Une manière envisageable d'accroître les performances des verres de phosphate était d'inclure des particules électriquement conductrices sans pour autant dégrader notablement la valeur du coefficient Seebeck. Nous avons par conséquent choisi d'incorporer du graphite, au sein du verre, car il possède une conductivité électrique élevée (déterminée dans cette étude à 500 S.m^{-1} pour du graphite aléatoirement dispersé).

Dans le cadre de cette étude, nous avons donc élaboré des composites à matrice verres de phosphate de zinc pour différentes concentrations en graphite. La caractérisation structurale de la matrice et des composites a été effectuée en utilisant la spectroscopie IR, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage. Ces techniques ont montré que les matériaux obtenus sont chimiquement

stables et quasi-homogènes. Ensuite, nous avons mesuré et analysé, à température ambiante, les paramètres de transport, entrant dans la définition du facteur de mérite, par diverses techniques telles que la spectroscopie d'impédance pour la conductivité électrique, la radiométrie photothermique infrarouge pour la conductivité thermique et d'un dispositif de mesure du coefficient Seebeck développé à l'UDSMM dans le cadre de cette thèse. Il a été observé que la conductivité électrique augmente brusquement à partir d'une certaine fraction en graphite. Entre la matrice pure et un composite à 10,66 vol.%. en graphite³ la conductivité électrique s'accroît de 5 ordres de grandeur passant de 1.34×10^{-5} à $0,165 \text{ S.m}^{-1}$. En revanche, le coefficient Seebeck effectif s'effondre à partir d'une certaine concentration en graphite. Ce coefficient diminue de 4 ordres de grandeur et passe d'une valeur de $5\,270 \text{ } \mu\text{V.K}^{-1}$ pour la matrice (0 % graphite) à une valeur de $21 \text{ } \mu\text{V.K}^{-1}$ pour un composite à 10,66 vol.%. La conductivité thermique augmente de manière monotone sans brusque rupture dans son évolution, passant de $0,61 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour la matrice pure à $1,81 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour un composite à 10,66 vol.%. Le facteur de mérite a pu être calculé à partir de la valeur de ces trois paramètres de transport, mesurés à la température ambiante. Le facteur de mérite ZT suit une évolution non monotone, s'accroissant jusqu'à 4,41 vol.%. en graphite où il atteint un maximum et décroissant au delà. À cette concentration une valeur du ZT égale à 2.64×10^{-4} est obtenue, ce qui est trois ordres de grandeur supérieur au ZT de la matrice.

Les résultats expérimentaux obtenus ont été interprétés en utilisant les modèles de la théorie des milieux effectifs. L'ajustement des paramètres de transport expérimentaux à l'aide de ces modèles montrent que la conductivité électrique (σ) et le rapport conductivité thermique/coefficient Seebeck (κ/S) présentent la signa-

3. Valeur donnée en tenant compte de la porosité des composites, ce qui correspond à 12 vol. % en graphite si l'on ne tient pas compte de cette porosité.

ture d'un mécanisme de percolation dans leurs évolutions. Aucun phénomène de percolation n'a été relevé sur l'évolution de la conductivité thermique.

Les seuils de percolation ont été déterminés par ajustement numériquement de la conductivité électrique φ_σ et du rapport $\varphi_{\kappa/S}$. Les seuils de percolation ont ainsi été déterminés à $\varphi_\sigma=3,4$ vol.% pour la conductivité électrique et $\varphi_{\kappa/S}=5,9$ vol.% pour le rapport κ/S . Une différence $\Delta\varphi_c=2,5$ vol.% a été donc constatée entre les seuils de percolation de la conductivité électrique et du rapport κ/S . La région où la valeur maximale de ZT a été expérimentalement observée est comprise entre ces deux seuils de percolation.

La percolation est classiquement comprise comme la formation d'un réseau conducteur continu, joignant les extrémités d'un matériau, qui devrait se traduire, simultanément, par une augmentation de la conductivité électrique et une diminution importante du coefficient Seebeck. Or, nous observons dans nos résultats, deux seuils de percolation différents pour ces deux paramètres. Ce paradoxe pourrait être expliqué par la présence d'une conduction électrique par effet tunnel, entre amas de graphite, à une concentration inférieure au seuil de percolation géométrique où le coefficient Seebeck s'effondre. Il existe donc une zone de concentration où le composite combine une conductivité électrique relativement élevée grâce à une conduction par effet tunnel et un coefficient Seebeck encore élevé proche de celui de la matrice car le réseau géométrique de graphite, entraînant l'effondrement du coefficient Seebeck, n'a pas encore pu se former. Des simulations du facteur de mérite effectif en fonction de la fraction volumique de l'inclusion à différentes valeurs de $\Delta\varphi$ ont été effectuées, elles ont montré que l'augmentation du décalage entre les deux seuils de percolation permet d'améliorer la figure de mérite ZT .

Les résultats présentés dans ce manuscrit montrent ainsi que le facteur de mérite peut être amélioré en combinant, d'une part, une matrice qui a un coefficient

Seebeck élevé et une inclusion qui est caractérisée par une conductivité électrique importante et en maîtrisant, d'autre part, le mécanisme de conduction électrique par effet tunnel qui permet de créer le décalage entre les seuils de percolation de la conductivité électrique et du rapport κ/S à l'origine de la hausse du facteur de mérite. Il sera ainsi possible d'obtenir pour un composite une valeur de ZT supérieure à celle de ses constituants respectifs.

Les futurs travaux devront se focaliser sur les mécanismes permettant d'obtenir et d'élargir le décalage entre les seuils de percolation des différents paramètres de transports afin d'accroître ZT . Les investigations se concentreront sur la recherche d'inclusions et de matrices permettant d'accroître la conduction électrique par effet tunnel (forme des inclusions, facteurs influençant la hauteur de la barrière tunnel). Un des objectifs de ces futurs travaux sera également de déterminer les potentialités de cette approche en identifiant les limites de conductivité électrique qui pourraient être obtenues par effet tunnel et donc de prédire la valeur de ZT maximale qui pourrait ainsi être obtenue.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] G. Jeffrey Snyder and Eric S. Toberer. Complex thermoelectric materials, feb 2008.
- [2] Michael Bittner, Nikola Kanas, Richard Hinterding, Frank Steinbach, Dennis Groeneveld, Piotr Wemhoff, Kjell Wiik, Mari Ann Einarsrud, and Armin Feldhoff. Triple-phase ceramic 2D nanocomposite with enhanced thermoelectric properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(4) :1237–1244, apr 2019.
- [3] Jing Shuai, Jun Mao, Shaowei Song, Qinyong Zhang, Gang Chen, and Zhi-feng Ren. Recent progress and future challenges on thermoelectric Zintl materials, jun 2017.
- [4] W H Zachariasbn. THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS. Technical report, 1932.
- [5] Uwe Hoppe. A structural model for phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 195(1-2) :138–147, feb 1996.
- [6] M. Brehob, R. Enbody, Young-Kyun Kwon, and D. Tomanek. The potential of carbon-based memory systems. pages 110–114. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), jan 2003.

- [7] Karim Touati. *Photothermoélectricité : Modélisation en régime harmonique et caractérisation de matériaux thermoélectriques solides et liquides*. PhD thesis, 2016.
- [8] Bruno Lucas. *Discrimination des effets d'implantation dans les polymères électroactifs par caractérisations électriques et électroniques*. PhD thesis, jan 1993.
- [9] Shiho Iwanaga, Eric S. Toberer, Aaron Lalonde, and G. Jeffrey Snyder. A high temperature apparatus for measurement of the Seebeck coefficient. *Review of Scientific Instruments*, 82(6) :063905, jun 2011.
- [10] Lars Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. I. *Physical Review*, 37(4) :405–426, feb 1931.
- [11] Robert L. Burwell and Ralph G. Pearson. The principle of microscopic reversibility, 1966.
- [12] Herbert B. Callen. The Application of Onsager's Reciprocal Relations to Thermoelectric, Thermomagnetic, and Galvanomagnetic Effects. *Phys. Rev.*, 73(11) :1349, jun 1948.
- [13] S. R. de Groot. Thermodynamics of Irreversible Processes. *North-holl. Publ. Co. Amsterdam*, 8(2) :242, apr 1951.
- [14] Christophe Goupil, Wolfgang Seifert, Knud Zabrocki, Eckhart Müller, and G. Jeffrey Snyder. Thermodynamics of Thermoelectric Phenomena and Applications. *Entropy*, 13(8) :1481–1517, aug 2011.
- [15] Knud Zabrocki Wolfgang Seifert Nicki F. Hinsche Eckhard Müller Christophe Goupil, Henni Ouerdane. *Thermodynamics and Thermoelectricity*. Wiley-VCH, 2016.

- [16] Ran He, Gabi Schierning, and Kornelius Nielsch. Thermoelectric Devices : A Review of Devices, Architectures, and Contact Optimization. *Advanced Materials Technologies*, 3(4) :1700256, apr 2018.
- [17] Abram Fedorovich Ioffe. *Semiconductor thermoelements and thermo-electric cooling*, volume 4. 1957.
- [18] Glen Slack. New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling. In *CRC Handbook of Thermoelectrics*. CRC Press, jul 1995.
- [19] G. D. Mahan and J. O. Sofo. The best thermoelectric. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 93(15) :7436–7439, jul 1996.
- [20] Gerald Mahan, Brian Sales, and Jeff Sharp. Thermoelectric Materials : New Approaches to an Old Problem. *Physics Today*, 50(3) :42–47, mar 1997.
- [21] C. B. Satterthwaite and R. W. Ure. Electrical and thermal properties of Bi₂Te₃. *Physical Review*, 108(5) :1164–1170, dec 1957.
- [22] Rasit Ahiska and Hayati Mamur. Design and implementation of a new portable thermoelectric generator for low geothermal temperatures. *IET Renewable Power Generation*, 7(6) :700–706, 2013.
- [23] Rasit Ahiska and Hayati Mamur. Development and application of a new power analysis system for testing of geothermal thermoelectric generators. *International Journal of Green Energy*, 13(7) :672–681, may 2016.
- [24] L. C. Ding, A. Akbarzadeh, and L. Tan. A review of power generation with thermoelectric system and its alternative with solar ponds, jan 2018.
- [25] R. Ahiska and S. Dişlitaş. Computer controlled test system for measuring the parameters of the real thermoelectric module. In *Energy Conversion and Management*, volume 52, pages 27–36. Elsevier Ltd, jan 2011.

- [26] R. Ahiska, S. Dislitas, and G. Omer. A new method and computer-controlled system for measuring the time constant of real thermoelectric modules. *Energy Conversion and Management*, 53(1) :314–321, jan 2012.
- [27] Muhammad Sajid, Ibrahim Hassan, and Aziz Rahman. An overview of cooling of thermoelectric devices, oct 2017.
- [28] Daniel Burmester, Ramesh Rayudu, Winston Seah, and Daniel Akinyele. A review of nanogrid topologies and technologies, jan 2017.
- [29] Ravi Anant Kishore and Shashank Priya. A review on design and performance of thermomagnetic devices, jan 2018.
- [30] A. Bali, R. Chetty, and R. C. Mallik. Thermoelectric properties of PbTe with indium and bismuth secondary phase. *Indian Journal of Physics*, 90(6) :665–672, jun 2016.
- [31] Xin Ai, Diankun Hou, Xiaoyan Liu, Shijia Gu, Lianjun Wang, and Wan Jiang. Enhanced thermoelectric performance of PbTe-based nanocomposites through element doping and SiC nanoparticles dispersion. *Scripta Materialia*, 179 :86–91, apr 2020.
- [32] Aaron D. Lalonde, Yanzhong Pei, Heng Wang, and G. Jeffrey Snyder. Lead telluride alloy thermoelectrics, jan 2011.
- [33] Nesrine Jaziri, Ayda Boughamoura, Jens Müller, Brahim Mezghani, Fares Tounsi, and Mohammed Ismail. A comprehensive review of Thermoelectric Generators : Technologies and common applications, dec 2019.
- [34] Yanzhong Pei, Heng Wang, and G. J. Snyder. Thermoelectric Materials : Band Engineering of Thermoelectric Materials (Adv. Mater. 46/2012). *Advanced Materials*, 24(46) :6124–6124, dec 2012.

- [35] F. D. Rosi, J. P. Dismukes, and E. F. Hockings. Semiconductor materials for thermoelectric power generation up to 700 C. *Electrical Engineering*, 79(6) :450–459, jul 2013.
- [36] Emanuel Andrew Skrabek and Donald Smith Trimmer. THERMOELECTRIC DEVICE INCLUDING AN ALLOY OF GeTe AND AgSbTe₂ AS THE P-TYPE ELEMENT. *United States Patent*, mar 1976.
- [37] B. A. Cook, M. J. Kramer, X. Wei, J. L. Harringa, and E. M. Levin. Nature of the cubic to rhombohedral structural transformation in (AgSbTe)₁₅(GeTe)₈₅ thermoelectric material. *Journal of Applied Physics*, 101(5) :053715, mar 2007.
- [38] Joseph Davidow and Yaniv Gelbstein. A comparison between the mechanical and thermoelectric properties of three highly efficient p-type GeTe-Rich compositions : TAGS-80, TAGS-85 and 3% Bi₂Te₃-Doped Ge_{0.87}Pb_{0.13}Te. *Journal of Electronic Materials*, 42(7) :1542–1549, jul 2013.
- [39] Mohamed S. El-Genk. Energy conversion technologies for advanced radioisotope and nuclear reactor power systems for future planetary exploration. In *International Conference on Thermoelectrics, ICT, Proceedings*, volume 2002-January, pages 375–380. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2002.
- [40] Jihui Yang and Thierry Caillat. Thermoelectric materials for space and automotive power generation, 2006.
- [41] Xun Shi, Jiong Yang, James R. Salvador, Miaofang Chi, Jung Y. Cho, Hsin Wang, Shengqiang Bai, Jihui Yang, Wenqing Zhang, and Lidong Chen. Multiple-filled skutterudites : High thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports. *Journal of the American Chemical Society*, 133(20) :7837–7846, may 2011.

- [42] Byeonghoon Kim, Junghoon Kim, Moon Kim, Byung-Dong Kim, Soojin Jo, Sung Park, Junyoung Son, Si Hwang, Sreekantha Dugasani, Iksoo Chang, Min Kim, and Wing Liu. Ternary and senary representations using DNA double-crossover tiles. *Nanotechnology*, 10(24) :105601, may 2016.
- [43] Giri Joshi, Hohyun Lee, Yucheng Lan, Xiaowei Wang, Gaohua Zhu, Dezhi Wang, Ryan W. Gould, Diana C. Cuff, Ming Y. Tang, Mildred S. Dresselhaus, Gang Chen, and Zhifeng Ren. Enhanced thermoelectric figure-of-merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys. *Nano Letters*, 8(12) :4670–4674, dec 2008.
- [44] X. W. Wang, H. Lee, Y. C. Lan, G. H. Zhu, G. Joshi, D. Z. Wang, J. Yang, A. J. Muto, M. Y. Tang, J. Klatsky, S. Song, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. F. Ren. Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy. *Applied Physics Letters*, 93(19) :193121, nov 2008.
- [45] Jian He, Yufei Liu, and Ryoji Funahashi. Oxide thermoelectrics : The challenges, progress, and outlook, aug 2011.
- [46] X. Shi, L. Chen, and C. Uher. Recent advances in high-performance bulk thermoelectric materials, may 2016.
- [47] Yinong Yin, Bharati Tudu, and Ashutosh Tiwari. Recent advances in oxide thermoelectric materials and modules. *Vacuum*, 146 :356–374, dec 2017.
- [48] Yijing Fan, Guoyu Wang, Rui Wang, Bin Zhang, Xingchen Shen, Pengfei Jiang, Xiao Zhang, Hao shuang Gu, Xu Lu, and Xiao yuan Zhou. Enhanced thermoelectric properties of p-type argyrodites Cu_8GeS_6 through Cu vacancy. *Journal of Alloys and Compounds*, 822 :153665, may 2020.
- [49] Shuichi Funahashi, Takanori Nakamura, Keisuke Kageyama, and Hideharu Ieki. Monolithic oxide-metal composite thermoelectric generators for energy

- harvesting. *Journal of Applied Physics*, 109(12) :124509, jun 2011.
- [50] Sumeet Walia, Sivacarendran Balendhran, Hussein Nili, Serge Zhuiykov, Gary Rosengarten, Qing Hua Wang, Madhu Bhaskaran, Sharath Sriram, Michael S. Strano, and Kourosh Kalantar-zadeh. Transition metal oxides - Thermoelectric properties, oct 2013.
- [51] N. S. Krasutskaya, A. I. Klyndyuk, L. E. Evseeva, and S. A. Tanaeva. Synthesis and properties of Na_xCoO_2 ($x = 0.55, 0.89$) oxide thermoelectrics. *Inorganic Materials*, 52(4) :393–399, apr 2016.
- [52] Pusheng Liu, Gang Chen, Ying Cui, Hongjie Zhang, Feng Xiao, Lin Wang, and Hiromi Nakano. High temperature electrical conductivity and thermoelectric power of Na_xCoO_2 . *Solid State Ionics*, 179(39) :2308–2312, dec 2008.
- [53] A. I. Klyndyuk, N. S. Krasutskaya, and E. A. Chizhova. Synthesis and Thermoelectric Properties of Ceramics Based on $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ Oxide. *Glass Physics and Chemistry*, 44(2) :100–107, mar 2018.
- [54] N. Sun, S. T. Dong, B. B. Zhang, Y. B. Chen, J. Zhou, S. T. Zhang, Z. B. Gu, S. H. Yao, and Y. F. Chen. Intrinsically modified thermoelectric performance of alkaline-earth isovalently substituted $[\text{Bi}_2\text{AE}_2\text{O}_4][\text{CoO}_2]_y$ single crystals. *Journal of Applied Physics*, 114(4) :043705, jul 2013.
- [55] Myung Eun Song, Heonjoong Lee, Min Gyu Kang, Wenjie Li, Deepam Maurya, Bed Poudel, and Shashank Priya. Anisotropic Thermoelectric Performance and Sustainable Thermal Stability in Textured $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ag}$ Nanocomposites. *ACS Applied Energy Materials*, 2(6) :4292–4301, jun 2019.
- [56] Yuankui Chen, Chuan Chen, and Xiang Li. Effect on the properties of different preparation processes in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric material. In *Proceedings - International Conference on Electrical and Control Engineering, ICECE 2010*, pages 4672–4676, 2010.

- [57] Yufei Chen, Jian Liu, Yi Li, Xinmiao Zhang, Xuejin Wang, Wenbin Su, Jichao Li, and Chunlei Wang. Enhancement of Thermoelectric Performance of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ Ceramics by Introducing Sr Vacancies. *Journal of Electronic Materials*, 48(2) :1147–1152, feb 2019.
- [58] Jiao Han, Qiu Sun, and Ying Song. Enhanced thermoelectric properties of La and Dy co-doped, Sr-deficient SrTiO_3 ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 705 :22–27, may 2017.
- [59] Tian Tian, Lihong Cheng, Liaoying Zheng, Juanjuan Xing, Hui Gu, Slavko Bernik, Huarong Zeng, Wei Ruan, Kunyu Zhao, and Guorong Li. Defect engineering for a markedly increased electrical conductivity and power factor in doped ZnO ceramic. *Acta Materialia*, 119 :136–144, oct 2016.
- [60] Shingo Ohta, Takashi Nomura, Hiromichi Ohta, and Kunihiro Koumoto. High-temperature carrier transport and thermoelectric properties of heavily La- Or Nb-doped SrTiO_3 single crystals. *Journal of Applied Physics*, 97(3) :034106, feb 2005.
- [61] L. D. Zhao, D. Berardan, Y. L. Pei, C. Byl, L. Pinsard-Gaudart, and N. Dragoe. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$ oxyselenides as promising thermoelectric materials. *Applied Physics Letters*, 97(9) :092118, aug 2010.
- [62] Fu Li, Jing Feng Li, Li Dong Zhao, Kai Xiang, Yong Liu, Bo Ping Zhang, Yuan Hua Lin, Ce Wen Nan, and Hong Min Zhu. Polycrystalline BiCuSeO oxide as a potential thermoelectric material. *Energy and Environmental Science*, 5(5) :7188–7195, may 2012.
- [63] Jing Li, Jiehe Sui, Yanling Pei, Celine Barreteau, David Berardan, Nita Dragoe, Wei Cai, Jiaqing He, and Li Dong Zhao. A high thermoelectric figure of merit $ZT > 1$ in Ba heavily doped BiCuSeO oxyselenides. *Energy and Environmental Science*, 5(9) :8543–8547, sep 2012.

- [64] Li Dong Zhao, Jiaqing He, David Berardan, Yuanhua Lin, Jing Feng Li, Ce Wen Nan, and Nita Dragoe. BiCuSeO oxyselenides : New promising thermoelectric materials, 2014.
- [65] Bo Feng, Guangqiang Li, Zhao Pan, Yanhui Hou, Chengcheng Zhang, Chengpeng Jiang, Jie Hu, Qiusheng Xiang, Yawei Li, Zhu He, and Xi'an Fan. Effect of Ba and Pb dual doping on the thermoelectric properties of BiCuSeO ceramics. *Materials Letters*, 217 :189–193, apr 2018.
- [66] Yazhou Sun, Cencen Zhang, Chengming Cao, Jianxin Fu, and Liangming Peng. Co-doping for significantly improved thermoelectric figure of merit in p-type Bi_{1-2x}Mg_xPb_xCuSeO oxyselenides. *Ceramics International*, 43(18) :17186–17193, dec 2017.
- [67] Fu Li, Tian Ran Wei, Feiyu Kang, and Jing Feng Li. Enhanced thermoelectric performance of Ca-doped BiCuSeO in a wide temperature range. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(38) :11942–11949, oct 2013.
- [68] Weishu Liu, Kevin C. Lukas, Kenneth McEnaney, Sangyeop Lee, Qian Zhang, Cyril P. Opeil, Gang Chen, and Zhifeng Ren. Studies on the Bi₂Te₃-Bi₂Se₃-Bi₂S₃ system for mid-temperature thermoelectric energy conversion. *Energy and Environmental Science*, 6(2) :552–560, jul 2013.
- [69] Jun Tang, Rui Xu, Jian Zhang, Di Li, Weiping Zhou, Xiaotong Li, Zhihe Wang, Feng Xu, Guodong Tang, and Guang Chen. Light Element Doping and Introducing Spin Entropy : An Effective Strategy for Enhancement of Thermoelectric Properties in BiCuSeO. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(17) :15543–15551, may 2019.
- [70] Ke Feng Liu and Sheng Qing Xia. Recent progresses on thermoelectric Zintl phases : Structures, materials and optimization. *Journal of Solid State Chemistry*, 270 :252–264, feb 2019.

- [71] Jason H. Grebenkemper, Yufei Hu, Dashiel Barrett, Pawan Gogna, Chen Kuo Huang, Sabah K. Bux, and Susan M. Kauzlarich. High Temperature Thermoelectric Properties of Yb₁₄MnSb₁₁ Prepared from Reaction of MnSb with the Elements. *Chemistry of Materials*, 27(16) :5791–5798, aug 2015.
- [72] Sabah K. Bux, Jean Pierre Fleurial, Thierry Caillat, Billy Chun Yip Li, Kurt Star, Samad Firdosy, Vilupanur Ravi, Chen Kuo Huang, Bijang Cheng, Pawan Gogna, James Ma, Paul von Allmen, and Trinh Vo. Engineering of novel thermoelectric materials and devices for next generation, long life, 20% efficient space power systems. In *11th International Energy Conversion Engineering Conference*, 2013.
- [73] Tanja Graf, Claudia Felser, and Stuart S.P. Parkin. Simple rules for the understanding of Heusler compounds, may 2011.
- [74] S Joseph Poon. Half Heusler compounds : promising materials for mid-to-high temperature thermoelectric conversion. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 52(49) :493001, sep 2019.
- [75] Chhatrasal Gayner and Kamal K. Kar. Recent advances in thermoelectric materials, oct 2016.
- [76] Ranita Basu, Shovit Bhattacharya, Ranu Bhatt, Mainak Roy, Sajid Ahmad, Ajay Singh, M. Navaneethan, Y. Hayakawa, D. K. Aswal, and S. K. Gupta. Improved thermoelectric performance of hot pressed nanostructured n-type SiGe bulk alloys. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(19) :6922–6930, may 2014.
- [77] Sajid Ahmad, Ajay Singh, Anil Bohra, Ranita Basu, Shovit Bhattacharya, Ranu Bhatt, K. N. Meshram, Mainak Roy, Shaibal K. Sarkar, Y. Hayakawa, A. K. Debnath, D. K. Aswal, and S. K. Gupta. Boosting thermoelectric performance of p-type SiGe alloys through in-situ metallic YSi₂ nanoinclusions. *Nano Energy*, 27 :282–297, sep 2016.

- [78] Huan Pang, Ying Ying Piao, Ye Qiang Tan, Guang Yu Jiang, Jian Hua Wang, and Zhong Ming Li. Thermoelectric behaviour of segregated conductive polymer composites with hybrid fillers of carbon nanotube and bismuth telluride. *Materials Letters*, 107 :150–153, sep 2013.
- [79] Yang Lu, Jie Yu Wang, and Jian Pei. Strategies to Enhance the Conductivity of n-Type Polymer Thermoelectric Materials. *Chemistry of Materials*, 31(17) :6412–6423, sep 2019.
- [80] Huile Jin, Jun Li, James Icozzia, Xin Zeng, Pai-Chun Wei, Chao Yang, Nan Li, Zhaoping Liu, Jr Hau He, Tiejun Zhu, Jichang Wang, Zhiquan Lin, and Shun Wang. Hybrid Organic–Inorganic Thermoelectric Materials and Devices. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(43) :15206–15226, oct 2019.
- [81] Jennifer PERON. Matériaux thermoélectriques polymères. *Ref : TIP510WEB - "Constantes physico-chimiques"*, nov 2014.
- [82] B. Endrődi, J. Mellár, Z. Gingl, C. Visy, and C. Janáky. Reasons behind the improved thermoelectric properties of poly(3-hexylthiophene) nanofiber networks. *RSC Adv.*, 4 :55328–55333, 2014.
- [83] Olga Bubnova, Zia Ullah Khan, Abdellah Malti, Slawomir Braun, Mats Fahlman, Magnus Berggren, and Xavier Crispin. Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly (3, 4-ethylenedioxythiophene). *Nature materials*, 10(6) :429–433, 2011.
- [84] Gun-Ho Kim, Lei Shao, Kejia Zhang, and Kevin P Pipe. Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency. *Nature materials*, 12(8) :719–723, 2013.
- [85] Fengyuan Li, Kefeng Cai, Shirley Shen, and Song Chen. Preparation and thermoelectric properties of reduced graphene oxide/pedot :pss composite

- films. *Synthetic Metals*, 197 :58 – 61, 2014.
- [86] Ya Yang, Zong-Hong Lin, Techien Hou, Fang Zhang, and Zhong Lin Wang. Nanowire-composite based flexible thermoelectric nanogenerators and self-powered temperature sensors. *Nano Research*, 5(12) :888–895, 2012.
- [87] B Zhang, J Sun, HE Katz, F Fang, and RL Opila. Promising thermoelectric properties of commercial PEDOT : PSS materials and their Bi₂Te₃ powder composites. *ACS applied materials & interfaces*, 2(11) :3170–3178, 2010.
- [88] Balázs Endrődi, János Mellár, Zoltán Gingl, Csaba Visy, and Csaba Janáky. Reasons behind the improved thermoelectric properties of poly (3-hexylthiophene) nanofiber networks. *RSC Advances*, 4(98) :55328–55333, 2014.
- [89] Hye Jeong Lee, Gopinathan Anoop, Hyeon Jun Lee, Chingu Kim, Ji-Woong Park, Jaeyoo Choi, Heesuk Kim, Yong-Jae Kim, Eunji Lee, Sang-Gil Lee, et al. Enhanced thermoelectric performance of PEDOT : PSS/pani-CSA polymer multilayer structures. *Energy & Environmental Science*, 9(9) :2806–2811, 2016.
- [90] Hyun Ju, Dabin Park, and Jooheon Kim. Thermoelectric enhancement in multilayer thin-films of tin chalcogenide nanosheets/conductive polymers. *Nanoscale*, 11(34) :16114–16121, 2019.
- [91] Changcun Li, Fengxing Jiang, Congcong Liu, Wenfang Wang, Xuejing Li, Tongzhou Wang, and Jingkun Xu. A simple thermoelectric device based on inorganic/organic composite thin film for energy harvesting. *Chemical Engineering Journal*, 320 :201–210, jul 2017.
- [92] Qiufeng Meng, Qinglin Jiang, Kefeng Cai, and Lidong Chen. Preparation and thermoelectric properties of PEDOT :PSS coated Te nanorod/PEDOT :PSS composite films. *Organic Electronics*, 64 :79–85, jan 2019.

- [93] Eun Jin Bae, Young Hun Kang, Kwang Suk Jang, Changjin Lee, and Song Yun Cho. Solution synthesis of telluride-based nano-barbell structures coated with PEDOT :PSS for spray-printed thermoelectric generators. *Nanoscale*, 8(21) :10885–10890, jun 2016.
- [94] Yao Wang, Chao Yu, Ming Sheng, Silong Song, and Yuan Deng. Individual Adjustment of Electrical Conductivity and Thermopower Enabled by Multiple Interfaces in Polyaniline-Based Ternary Hybrid Nanomaterials for High Thermoelectric Performances. *Advanced Materials Interfaces*, 5(10) :1701168, may 2018.
- [95] Yong Du, Xin Liu, Jiayue Xu, and Shirley Z. Shen. Flexible Bi-Te-based alloy nanosheet/PEDOT :PSS thermoelectric power generators. *Materials Chemistry Frontiers*, 3(7) :1328–1334, jul 2019.
- [96] Hyun Ju and Jooheon Kim. Fabrication of conductive polymer/inorganic nanoparticles composite films : PEDOT :PSS with exfoliated tin selenide nanosheets for polymer-based thermoelectric devices. *Chemical Engineering Journal*, 297 :66–73, aug 2016.
- [97] Nitin Saxena, Mihael Čorić, Anton Greppmair, Jan Wernecke, Mika Pflüger, Michael Krumrey, Martin S. Brandt, Eva M. Herzig, and Peter Müller-Buschbaum. Morphology-Function Relationship of Thermoelectric Nanocomposite Films from PEDOT :PSS with Silicon Nanoparticles. *Advanced Electronic Materials*, 3(8) :1700181, aug 2017.
- [98] Jinji Luo, Giacomo Cerretti, Beate Krause, Long Zhang, Thomas Otto, Wolfgang Jenschke, Mathias Ullrich, Wolfgang Tremel, Brigitte Voit, and Petra Pötschke. Polypropylene-based melt mixed composites with singlewalled carbon nanotubes for thermoelectric applications : Switching from p-type to n-type by the addition of polyethylene glycol. *Polymer*, 108 :513–520, jan 2017.

- [99] Guangbao Wu, Zhi Guo Zhang, Yongfang Li, Caiyan Gao, Xin Wang, and Guangming Chen. Exploring High-Performance n-Type Thermoelectric Composites Using Amino-Substituted Rylene Dimides and Carbon Nanotubes. *ACS Nano*, 11(6) :5746–5752, jun 2017.
- [100] Chunmei Gao, Yijia Liu, Yuan Gao, Yan Zhou, Xiaoyan Zhou, Xiaojun Yin, Chengjun Pan, Chuluo Yang, Hanfu Wang, Guangming Chen, and Lei Wang. High-performance n-type thermoelectric composites of acridones with tethered tertiary amines and carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(41) :20161–20169, oct 2018.
- [101] A. E. Marino, S. R. Arrasmith, L. L. Gregg, S. D. Jacobs, Guorong Chen, and Yongjuan Duc. Durable phosphate glasses with lower transition temperatures. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 289(1-3) :37–41, aug 2001.
- [102] H. S. Liu, T. S. Chin, and S. W. Yung. FTIR and XPS studies of low-melting PbO-ZnO-P2O5 glasses. *Materials Chemistry and Physics*, 50(1) :1–10, aug 1997.
- [103] John R Van Wazer and Clayton F Callis. Metal Complexing by Phosphates. *Chemical Reviews*, 58(6) :1011–1046, 1958.
- [104] B. C. Sales, L. A. Boatner, and J. O. Ramey. Chromatographic studies of the structures of amorphous phosphates : a review, mar 2000.
- [105] Jonathan C. Knowles. Phosphate based glasses for biomedical applications, oct 2003.
- [106] C. Vitale-Brovarone, G. Novajra, D. Milanese, J. Lousteau, and J. C. Knowles. Novel phosphate glasses with different amounts of TiO2 for biomedical applications : Dissolution tests and proof of concept of fibre drawing. *Materials Science and Engineering C*, 31(2) :434–442, mar 2011.

- [107] William F Nelson, Weston ; Romano, G Pappalardo, and Leslie A Riseberg. Aluminophosphate luminescent glass. Technical report, sep 1977.
- [108] R. Martínez-Martínez, A. Speghini, M. Bettinelli, C. Falcony, and U. Caldiño. White light generation through the zinc metaphosphate glass activated by Ce^{3+} , Tb^{3+} and Mn^{2+} ions. *Journal of Luminescence*, 129(11) :1276–1280, nov 2009.
- [109] Charmayne Smith. The structure and properties of ternary zinc phosphate glasses for optical applications. *Doctoral Dissertations*, jan 2014.
- [110] Ifty Ahmed, Hong Ren, and Jonathan Booth. Developing unique geometries of phosphate-based glasses and their prospective biomedical applications, jan 2019.
- [111] Doris Möncke and Hellmut Eckert. Review on the structural analysis of fluoride-phosphate and fluoro-phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids : X*, 3 :100026, sep 2019.
- [112] J. Massera, K. Bourhis, L. Petit, M. Couzi, L. Hupa, M. Hupa, J. J. Videau, and T. Cardinal. Effect of the glass composition on the chemical durability of zinc-phosphate-based glasses in aqueous solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74(1) :121–127, jan 2013.
- [113] M. Karabulut, E. Metwalli, and R. K. Brow. Structure and properties of lanthanum-aluminum-phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 283(1-3) :211–219, may 2001.
- [114] Chuni Fu, H. W. Yang, J. J. Wa, C. H. Lai, Yi Mu Lee, C. S. Hsu, and P. C. Yang. Structure and property of ZnO content with Tb^{3+} doped zinc aluminum phosphate glass. In *Applied Mechanics and Materials*, volume 117-119, pages 315–318, 2012.

- [115] Pei Chen, Shengchun Li, Wenjie Qiao, and Yaogang Li. Structure and crystallization of ZnO-B₂O₃-P₂O₅ glasses. *Glass Physics and Chemistry*, 37(1) :29–33, feb 2011.
- [116] E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, G. Engelhard, and A. R. Grimmer. Structural Studies of Silicates by Solid-State High-Resolution ²⁹Si NMR. *Journal of the American Chemical Society*, 102(15) :4889–4893, 1980.
- [117] K. Meyer. Characterization of the structure of binary zinc ultraphosphate glasses by infrared and Raman spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 209(3) :227–239, feb 1997.
- [118] B. Tischendorf, J. U. Otaigbe, J. W. Wiench, M. Pruski, and B. C. Sales. A study of short and intermediate range order in zinc phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 282(2-3) :147–158, apr 2001.
- [119] W. L. Warren, M. R. Shaneyfelt, D. M. Fleetwood, P. S. Winokur, and S. Montague. Electron and Hole Trapping in Doped Oxides. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 42(6) :1731–1739, 1995.
- [120] Richard K. Brow, David R. Tallant, Sharon T. Myers, and Carol C. Phifer. The short-range structure of zinc polyphosphate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 191(1-2) :45–55, nov 1995.
- [121] TSUTOMU MINAMF and JOHN D. MACKENZIE. Thermal Expansion and Chemical Durability of Phosphate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 60(5-6) :232–235, may 1977.
- [122] H. Takebe, Y. Baba, and M. Kuwabara. Dissolution behavior of ZnO-P₂O₅ glasses in water. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(28-29) :3088–3094, aug 2006.
- [123] S. F. Khor, Z. A. Talib, W. M. Daud, and H. A.A. Sidek. Degradation study on ternary zinc magnesium phosphate glasses. *Journal of Materials Science*,

46(24) :7895–7900, dec 2011.

- [124] Dheeraj Jain, V. Sudarsan, R. K. Vatsa, and C. G.S. Pillai. Luminescence studies on ZnO-P2O5 glasses doped with Gd2O3 :Eu nanoparticles and Eu2O3. *Journal of Luminescence*, 129(5) :439–443, may 2009.
- [125] Omar Oabi. *Composites des Verres Binaires de Phosphates / Charges Métalliques : MO-P 2 O 5 (M = Zn , Ca)/(Ni , Co) Élaboration et Caractérisations Physico-chimiques pour des Applications Thermoélectriques*. PhD thesis, 2017.
- [126] A. Maaroufi, O. Oabi, B. Lucas, A. El Amrani, and S. Degot. New composites of ZnO–P2O5/Ni having PTC transition and high Seebeck coefficient. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(23) :3312–3317, dec 2012.
- [127] D. M. Tawati, M. J.Basha Adlan, and A. K. Arof. Thermoelectric Power (TEP) of semiconducting nickel-phosphate glasses. In *AIP Conference Proceedings*, volume 1250, pages 93–96. American Institute of PhysicsAIP, jul 2010.
- [128] Tomasz K. Pietrzak, Wiktoria K. Zajkowska, Marek Wasiucionek, and Jerzy E. Garbarczyk. Observation of the metal-insulator transition of VO2 in glasses and nanomaterials of MV2O5–P2O5 system (M [dbnd] Li, Na, Mg). *Solid State Ionics*, 322 :11–17, sep 2018.
- [129] M. Bonnissel, L. Luo, and D. Tondeur. Compacted exfoliated natural graphite as heat conduction medium. *Carbon N. Y.*, 39(14) :2151–2161, nov 2001.
- [130] Hugh O. Pierson. Graphite Structure and Properties. In *Handb. Carbon, Graph. Diamonds Fullerenes*, volume 1, pages 43–69. 1993.
- [131] Lei Wang, Dagang Wang, Guangming Zhu, Junqin Li, and Fred Pan. Thermoelectric properties of conducting polyaniline/graphite composites. *Mater.*

- Lett.*, 65(7) :1086–1088, apr 2011.
- [132] O. Hwan Kwon, Jinmi Kim, Won Gun Koh, Young Hun Kang, Kwang Suk Jang, Song Yun Cho, and Youngjae Yoo. Flexible and free-standing thermoelectric devices prepared from poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)/graphite nanoplatelet/single-walled carbon nanotube composite films. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, 243 :199–205, apr 2019.
 - [133] Yong Du, Haixia Li, Xuechen Jia, Yunchen Dou, Jiayue Xu, and Per Eklund. Preparation and Thermoelectric Properties of Graphite/poly(3,4-ethyenedioxythiophene) Nanocomposites.
 - [134] D.P. Almond and P.M. Patel. Photothermal Science and Techniques. page 241, 1996.
 - [135] M. Depriester, P. Hus, S. Delenclos, and A. Hadj Sahraoui. New methodology for thermal parameter measurements in solids using photothermal radiometry. *Review of Scientific Instruments*, 76(7) :074902, jul 2005.
 - [136] M. Depriester, P. Hus, S. Delenclos, and A. Hadj Sahraoui. Study of thermal parameters' temperature dependence in solids using photothermal radiometry. *Review of Scientific Instruments*, 78(3) :036101, mar 2007.
 - [137] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. *Journal of Applied Physics*, 32(9) :1679–1684, sep 1961.
 - [138] Alain DEGIOVANNI. Conductivité et diffusivité thermique des solides. *Ref : TIP672WEB - "Mesures physiques"*, jan 1994.
 - [139] Quentin Lognoné, Franck Gascoin, Oleg I. Lebedev, Luca Lutterotti, Stéphanie Gascoin, and Daniel Chateigner. Quantitative Texture Analysis of

- Spark Plasma Textured n-Bi ₂ Te ₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(7) :2038–2045, jul 2014.
- [140] Maju Kuriakose, Michael Depriester, Roch Chan Yu King, Frédérick Roussel, and Abdelhak Hadj Sahraoui. Photothermoelectric effect as a means for thermal characterization of nanocomposites based on intrinsically conducting polymers and carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics*, 113(4) :044502, 2013.
- [141] Silas E. Gustafsson. Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials. *Review of Scientific Instruments*, 62(3) :797–804, mar 1991.
- [142] Yi He. Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor : Part 1. Theoretical considerations. *Thermochimica Acta*, 436(1-2) :122–129, oct 2005.
- [143] Leopoldo B Valdes. Resistivity measurements on germanium for transistors. *Proceedings of the IRE*, 42(2) :420–427, 1954.
- [144] FM Smits. Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. *Bell System Technical Journal*, 37(3) :711–718, 1958.
- [145] Dieter K Schroder. *Semiconductor material and device characterization*. John Wiley & Sons, 2015.
- [146] K.L. Ngai. *Introduction to the Problems of Relaxation and Diffusion in Complex Systems*. 2011.
- [147] Andrew K. Jonscher. Dielectric relaxation in solids. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 32(14) :57–70, jul 1999.
- [148] Amine Bendahhou, Karim Chourti, Rachid El Bouayadi, Soufian El Barkany, and Mohamed Abou-Salama. Structural, dielectric and impedance spec-

- troscopy analysis of Ba₅CaTi_{1.94}Zn_{0.06}Nb₈O₃₀ferroelectric ceramic. *RSC Adv.*, 10(47) :28007–28018, jul 2020.
- [149] J. Martin, T. Tritt, and C. Uher. High temperature Seebeck coefficient metrology, dec 2010.
- [150] Tuck C. Choy. Effective Medium Theory : Principles and Applications - Tuck C. Choy - Google Books, 2015.
- [151] D. A.G. Bruggeman. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Ann. Phys.*, 416(7) :636–664, jan 1935.
- [152] Rolf Landauer. The electrical resistance of binary metallic mixtures. *J. Appl. Phys.*, 23(7) :779–784, jul 1952.
- [153] V. A. Osipova and Kh A. Kyaar. Calculation of the thermal conductivity of heterogeneous materials with disordered structure. *J. Eng. Phys.*, 41(4) :1069–1077, oct 1981.
- [154] D. S. Mc Lachlan. An equation for the conductivity of binary mixtures with anisotropic grain structures. *J. Phys. C Solid State Phys.*, 20(7) :865–877, mar 1987.
- [155] Joachim Sonntag. Disordered electronic systems. II. Phase separation and the metal-insulator transition in metal-metalloid alloys. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 71(11), 2005.
- [156] Joachim Sonntag. Disordered electronic systems. III. Thermoelectric power in alloys with phase separation. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 73(4), 2006.
- [157] Joachim Sonntag. Thermoelectric power in alloys with phase separation (composites). *J. Phys. Condens. Matter*, 21(17) :175703, mar 2009.

- [158] David J. Bergman and Leonid G. Fel. Enhancement of thermoelectric power factor in composite thermoelectrics. *J. Appl. Phys.*, 85(12) :8205–8216, jun 1999.
- [159] Itzhak Webman, Joshua Jortner, and Morrel H. Cohen. Thermoelectric power in inhomogeneous materials. *Phys. Rev. B*, 16(6) :2959–2964, 1977.
- [160] J. W. Essam. Percolation theory, jul 1980.
- [161] J C Maxwell Garnett. XII. Colours in metal glasses and in metallic films. *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. or Phys. Character*, 203(359-371) :385–420, jan 1904.
- [162] Richard Zallen and Harvey Scher. Percolation on a continuum and the localization-delocalization transition in amorphous semiconductors. *Phys. Rev. B*, 4(12) :4471–4479, dec 1971.
- [163] David S. McLachlan, Michael Blaszkievicz, and Robert E. Newnham. Electrical Resistivity of Composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(8) :2187–2203, aug 1990.
- [164] T. C. Harman and J. M. Honig. *Thermoelectric and Thermomagnetic Effects and Applications - McGraw Hill*. 1967.
- [165] J. B. Vaney, A. Piarristeguy, V. Ohorodniichuck, O. Ferry, A. Pradel, E. Aleno, J. Monnier, E. B. Lopes, A. P. Gonçalves, G. Delaizir, C. Candolfi, A. Dauscher, and B. Lenoir. Effective medium theory based modeling of the thermoelectric properties of composites : Comparison between predictions and experiments in the glass-crystal composite system Si₁₀As₁₅Te₇₅-Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃. *J. Mater. Chem. C*, 3(42) :11090–11098, oct 2015.
- [166] Joachim Sonntag. Comment on “Effective medium theory based modeling of the thermoelectric properties of composites : comparison between predictions and experiments in the glass-crystal composite system

- Si₁₀As₁₅Te₇₅–Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃” by J.-B. Vaney et al., *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 11090. *J. Mater. Chem. C*, 4(46) :10973–10976, nov 2016.
- [167] Joachim Sonntag, Bertrand Lenoir, Pawel Ziolkowski, Joachim Sonntag, Bertrand Lenoir, and Pawel Ziolkowski. Electronic Transport in Alloys with Phase Separation (Composites). *Open J. Compos. Mater.*, 9(1) :21–56, jan 2019.
- [168] Xiaotao Bi Shahab Sokhansanj Staffan Melin Wendi Guo, C Jim Lim. Determination of effective thermal conductivity and specific heat capacity of wood pellets. *Fuel*, 103 :347–355, 2013.
- [169] M. Kuriakose, M. Depriester, R. C. Y. King, F. Roussel, and A. Hadj Sahraoui. 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.
- [170] M. Depriester, K. Touati, and A. Hadj Sahraoui. Theory of the photothermally generated seebeck voltage in harmonic regime. *Europhysics Letters*, 122(6) :39–44, 2018.
- [171] K. Touati, M. Depriester, M. Kuriakose, and A. Hadj Sahraoui. New methodology for the thermal characterization of thermoelectric liquids. *Review of Scientific Instruments*, 86 :094901, 2015.
- [172] K. Touati, M. Depriester, A. Hadj Sahraoui, and D. Dadarlat C. Tripon. Combined photopyroelectric-photothermoelectric detection for thermal characterization of liquid thermoelectrics. *Thermochimica Acta*, 642 :39–44, 2016.
- [173] Reza Taherian, Mohammad Jaffar Hadianfard, and Ahmad Nozad Golikand. A new equation for predicting electrical conductivity of carbon-filled poly-

- mer composites used for bipolar plates of fuel cells. *J. Appl. Polym. Sci.*, 128(3) :n/a–n/a, may 2012.
- [174] Radwan Dweiri and Jaafar Sahari. Microstructural image analysis and structure-electrical conductivity relationship of single- and multiple-filler conductive composites. *Compos. Sci. Technol.*, 68(7-8) :1679–1687, jun 2008.
- [175] Junwei Gu, Chao Xie, Hailin Li, Jing Dang, Wangchang Geng, and Qiuyu Zhang. Thermal percolation behavior of graphene nanoplatelets/polyphenylene sulfide thermal conductivity composites. *Polym. Compos.*, 35(6) :1087–1092, jun 2014.
- [176] K. Sun, Z. D. Zhang, L. Qian, F. Dang, X. H. Zhang, and R. H. Fan. Dual percolation behaviors of electrical and thermal conductivity in metal-ceramic composites. *Appl. Phys. Lett.*, 108(6) :061903, feb 2016.
- [177] A. Maaroufi, O. Oabi, G. Pinto, M. Ouchetto, R. Benavente, and J. M. Perreña. Electrical conductivity of new zinc phosphate glass/metal composites. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(20) :2764–2770, oct 2012.
- [178] Nassima Radouane, Abdelkrim Maaroufi, Bennaceur Ouaki, Christophe Poupin, Renaud Cousin, Benoît Duponchel, Dharmendra Pratap Singh, Abdelhak Hadj-Sahraoui, and Michael Depriester. Thermal, electrical and structural characterization of zinc phosphate glass matrix loaded with different volume fractions of the graphite particles. *J. Non. Cryst. Solids*, 536 :119989, may 2020.
- [179] Asma Yasmin and Isaac M. Daniel. Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy composites. *Polymer (Guildf)*., 45(24) :8211–8219, 2004.
- [180] B. Bridge and N. D. Patel. Composition dependence of the infrared absorption spectra of molybdenum phosphate glasses and some crystalline ana-

- logues. *J. Non. Cryst. Solids*, 91(1) :27–42, 1987.
- [181] C. Dayanand, G. Bhikshamaiah, V. Java Tyagaraju, M. Salagram, and A. S.R. Krishna Murthy. Structural investigations of phosphate glasses : A detailed infrared study of the $x(\text{PbO})-(1 - X) \text{P}_2\text{O}_5$ vitreous system, 1996.
- [182] A. Chahine, M. Et-Tabirou, M. Elbenaissi, M. Haddad, and J. L. Pascal. Effect of CuO on the structure and properties of $(50 - x/2)\text{Na}_2\text{O}-x\text{CuO}-(50 - x/2)\text{P}_2\text{O}_5$ glasses. *Materials Chemistry and Physics*, 84(2-3) :341–347, 2004.
- [183] C. Garrigou-Lagrange, M. Ouchetto, and B. Elouadi. Infrared spectra of vitreous lithium and cadmium mixed phosphates. *Canadian Journal of Chemistry*, 63(7) :1436–1446, jul 1985.
- [184] P.Y. Shih, S.W. Yung, and T.S. Chin. FTIR and XPS studies of $\text{P}_2\text{O}_5\text{--Na}_2\text{O--CuO}$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 244(2-3) :211–222, mar 1999.
- [185] K. Deepak Kumar, G. Praveen Kumar, and K. Srinivasulu Reddy. Rapid Microwave Synthesis of Reduced Graphene Oxide-supported TiO_2 Nanostructures as High Performance Photocatalyst. In *Mater. Today Proc.*, volume 2, pages 3736–3742. Elsevier Ltd, 2015.
- [186] K. F. Cai, E. Müller, C. Drašar, and A. Mrotzek. Preparation and thermoelectric properties of Al-doped ZnO ceramics. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, 104(1-2) :45–48, nov 2003.
- [187] Seyyed Hashem, Mousavi Anijdan, Masoud Sabzi, Mostafa Roghani Zadeh, and Mansour Farzam. The Effect of Electroless Bath Parameters and Heat Treatment on the Properties of Ni-P and Ni-P-Cu Composite Coatings. *Mater. Res.*, 21(2) :20170973, 2018.

- [188] P.G. Klemens and D.F. Pedraza. Thermal conductivity of graphite in the basal plane. *Carbon N. Y.*, 32(4) :735–741, jan 1994.
- [189] Chao Ji, Changzeng Yan, Ying Wang, Shuxian Xiong, Fengrui Zhou, Yayun Li, Rong Sun, and Ching Ping Wong. Thermal conductivity enhancement of CNT/MoS₂/grapheneepoxy nanocomposites based on structural synergistic effects and interpenetrating network. *Compos. Part B Eng.*, 163 :363–370, apr 2019.
- [190] Zhichun Liu, Runchun Tu, Quanwen Liao, Hanlin Hu, Jinguo Yang, Yan He, Huiguang Bian, Lianxiang Ma, Wei Liu, Zhichun Liu, Runchun Tu, Quanwen Liao, Hanlin Hu, Jinguo Yang, Yan He, Huiguang Bian, Lianxiang Ma, and Wei Liu. High Thermal Conductivity of Flake Graphite Reinforced Polyethylene Composites Fabricated by the Powder Mixing Method and the Melt-Extruding Process. *Polymers (Basel)*., 10(7) :693, jun 2018.
- [191] Gerald L Pollack. Kapitza Resistance. Technical Report 1, 1969.
- [192] Bo He, Bohayra Mortazavi, Xiaoying Zhuang, and Timon Rabczuk. Modeling Kapitza resistance of two-phase composite material. *Compos. Struct.*, 152 :939–946, sep 2016.
- [193] Ranvijai Ram, Dipak Khastgir, and Mostafizur Rahaman. Electromagnetic interference shielding effectiveness and skin depth of poly(vinylidene fluoride)/particulate nano-carbon filler composites : prediction of electrical conductivity and percolation threshold. *Polymer International*, 68(6) :1194–1203, jun 2019.
- [194] Dong Xing Song, Yan Zheng Du, Wei Gang Ma, and Xing Zhang. Hybrid percolation network in composite for selectively enhancing electrical and thermal conductivities. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 147 :119014, feb 2020.

- [195] M. Mazaheri, J. Payandehpeyman, and M. Khamsehchi. A developed theoretical model for effective electrical conductivity and percolation behavior of polymer-graphene nanocomposites with various exfoliated filleted nanoplatelets. *Carbon*, 169 :264–275, nov 2020.
- [196] A. Sotelo, G. Constantinescu, Sh Rasekh, M. A. Torres, J. C. Diez, and M. A. Madre. Improvement of thermoelectric properties of $\text{Ca}_{3}\text{Co}_{4}\text{O}_{9}$ using soft chemistry synthetic methods. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32(10) :2415–2422, aug 2012.
- [197] M. A. Madre, Sh Rasekh, K. Touati, C. Salvador, M. Depriester, M. A. Torres, P. Bosque, J. C. Diez, and A. Sotelo. From nanosized precursors to high performance ceramics : The case of $\text{Bi}_{2}\text{Ca}_{2}\text{Co}_{1.7}\text{O}_{x}$. *Mater. Lett.*, 191 :14–16, mar 2017.
- [198] Nassima Radouane, Michael Depriester, Abdelhak Hadj Sahraoui, Bennaceur Ouaki, Benoit Escorne, Benoît Duponchel, Dharmendra Pratap Singh, and Abdelkrim Maaroufi. Thermoelectric improvement of the figure of merit of zinc phosphate glass composites by a likely tunnel percolation mechanism. *J. Appl. Phys.*, 129(15) :155110, apr 2021.
- [199] G. Jeffrey Snyder and Eric S. Toberer. Complex thermoelectric materials. In *Mater. Sustain. Energy A Collect. Peer-Reviewed Res. Rev. Artic. from Nat. Publ. Gr.*, pages 101–110. World Scientific Publishing Co., jan 2010.
- [200] Mildred S. Dresselhaus, Gang Chen, Ming Y. Tang, Ronggui Yang, Hohyun Lee, Dezhi Wang, Zhifeng Ren, Jean Pierre Fleurial, and Pawan Gogna. New directions for low-dimensional thermoelectric materials. *Adv. Mater.*, 19(8) :1043–1053, apr 2007.
- [201] Hideki Hashimoto, Takafumi Kusunose, and Tohru Sekino. Effects of Strontium Ion Doping on the Thermoelectric Properties of Dysprosium Cobalt Oxide. *Mater. Trans.*, 51(2) :404–407, feb 2010.

- [202] R. Liu, J. Chen, and M. Tan ; S. Song ; Y. Chen ; D. Fu. Anisotropic high thermal conductivity of flexible graphite sheets used for advanced thermal management materials. *2013 International Conference on Materials for Renewable Energy and Environment*, pages 107–111, Aug. 2013.
- [203] K. S. Krishnan and N. Ganguli. Large anisotropy of the electrical conductivity of graphite. *Nature*, 144 :667, 1939.
- [204] Th. Kyratsi, E. Hatzikraniotis, M. Ioannou, D. Y. Chung, and I. Tsiaousis. Seebeck and thermal conductivity analysis in amorphous/crystalline β -K₂Bi₈Se₁₃ nanocomposite materials. *J. Appl. Phys.*, 110(3) :033713, aug 2011.
- [205] Xiaole Jia Xiongzhi Xiang Cheuk-Lam Ho Wai-Yeung Wong Hua Li Junjie Li, Lei Wang. Preparation and thermoelectric properties of diphenylaminobenzylidene-substituted poly(3-methylthiophene methine)/graphite composite. *RSC adv.*, 4 :62096–62104, 2014.
- [206] Arash Mehdizadeh Dehkordi, Mona Zebarjadi, Jian He, and Terry M. Tritt. Thermoelectric power factor : Enhancement mechanisms and strategies for higher performance thermoelectric materials, nov 2015.
- [207] Andriy V. Kyrylyuk and Paul Van Der Schoot. Continuum percolation of carbon nanotubes in polymeric and colloidal media. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 105(24) :8221–8226, jun 2008.
- [208] I. Balberg. Tunnelling and percolation in lattices and the continuum. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 42(6) :064003, mar 2009.
- [209] Ronald H.J. Otten and Paul Van Der Schoot. Connectivity percolation of polydisperse anisotropic nanofillers. *J. Chem. Phys.*, 134(9) :094902, mar 2011.

- [210] Siqi Ding, Baoguo Han, Xufeng Dong, Xun Yu, Yiqing Ni, Qiaofeng Zheng, and Jinping Ou. Pressure-sensitive behaviors, mechanisms and model of field assisted quantum tunneling composites. *Polymer (Guildf)*., 113 :105–118, mar 2017.
- [211] S. M. Mohanasundaram, Rudra Pratap, and Arindam Ghosh. Tuning the sensitivity of a metal-based piezoresistive sensor using electromigration. *J. Microelectromechanical Syst.*, 21(6) :1276–1278, 2012.
- [212] Amirhossein Oskouyi, Uttandaraman Sundararaj, and Pierre Mertiny. Tunneling Conductivity and Piezoresistivity of Composites Containing Randomly Dispersed Conductive Nano-Platelets. *Materials (Basel)*., 7(4) :2501–2521, mar 2014.
- [213] N. Tamil Selvan, S. B. Eshwaran, A. Das, K. W. Stöckelhuber, S. Wießner, P. Pötschke, G. B. Nando, A. I. Chervanyov, and G. Heinrich. Piezoresistive natural rubber-multiwall carbon nanotube nanocomposite for sensor applications. *Sensors Actuators, A Phys.*, 239 :102–113, mar 2016.
- [214] T. S. Sreeprasad, Alfredo Alexander Rodriguez, Jonathan Colston, Augustus Graham, Evgeniy Shishkin, Vasanta Pallem, and Vikas Berry. Electron-tunneling modulation in percolating network of graphene quantum dots : Fabrication, phenomenological understanding, and humidity/pressure sensing applications. *Nano Lett.*, 13(4) :1757–1763, apr 2013.
- [215] Sudeshna Samanta, Mokwon Lee, Deok Soo Kim, Jaeyong Kim, and Lin Wang. High-pressure triggered quantum tunneling tuning through classical percolation in a single nanowire of a binary composite. *Nano Res.*, 12(6) :1333–1338, jun 2019.
- [216] Yasser Zare and Kyong Yop Rhee. A simple methodology to predict the tunneling conductivity of polymer/CNT nanocomposites by the roles of tunneling distance, interphase and CNT waviness. 2017.

- [217] Yasser Zare and Kyong Yop Rhee. Simulation of Percolation Threshold, Tunneling Distance, and Conductivity for Carbon Nanotube (CNT)-Reinforced Nanocomposites Assuming Effective CNT Concentration. *Polymers (Basel)*., 12(1) :114, jan 2020.
- [218] Deniz P. Wong, Wei Lun Chien, Chien Yu Huang, Cheng En Chang, Abhijit Ganguly, Lian Ming Lyu, Jih Shang Hwang, Li Chyong Chen, and Kuei Hsien Chen. Enhanced thermoelectric performance in a percolated bismuth sulfide composite. *RSC Adv.*, 6(101) :98952–98955, oct 2016.

Résumé

Les travaux de recherche effectués dans le cadre de cette thèse ont consisté à élaborer des composites à base du verre de phosphate de zinc (45mol.%ZnO-55mol.%P₂O₅), chargés par différentes fractions volumiques en graphite afin d'étudier leurs propriétés thermoélectriques. Les caractérisations structurales des matériaux composites obtenus ont été effectuées en utilisant différentes techniques comme la diffraction de rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Puis, leurs paramètres de transport thermoélectriques ont été déterminés à travers la mesure des grandeurs physiques suivantes : la conductivité électrique (σ), la conductivité thermique (κ) et le coefficient Seebeck (S). Les résultats obtenus ont été ajustés en utilisant les modèles de la théorie des milieux effectifs pour chacun de ces paramètres. À partir de ces résultats, le facteur de mérite ($ZT = \sigma S^2 T / \kappa$) quantifiant la performance thermoélectrique des composites étudiés a été calculé en fonction de la concentration en graphite. Cette analyse a permis de montrer que le facteur de mérite des matériaux composites obtenus dépend de manière significative de la concentration en graphite et montrent une valeur maximale de ZT vers 5%vol. Une signature d'un mécanisme de percolation a été observée à la fois sur la conductivité électrique effective et sur le rapport κ/S effectif. Un décalage entre les seuils de percolation de chacun de ces paramètres effectifs a été observé. Nous avons montré que le maximum observé de la valeur de ZT s'explique par le décalage entre ces seuils. Nous avons avancé l'hypothèse d'un mécanisme de conduction électrique par effet tunnel entre amas de graphite pour expliquer que la manifestation de la percolation sur la conductivité électrique survient à des concentrations inférieures à celle sur le rapport κ/S .

Mots-clés : Thermoélectricité, Conductivité thermique, Conductivité électrique, Effet Seebeck, Théorie des milieux effectifs, Composite, Verre de phosphate, Graphite.

Abstract

The research carried out in the framework of this thesis has consisted in the development of zinc phosphate glass (45mol. %ZnO-55mol. %P₂O₅) based composites, loaded by different graphite fractions, to study their thermoelectric properties. The structural characterizations of the obtained composites were carried out using different techniques such as X-ray Diffraction (DRX), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Then, their thermoelectric transport parameters were determined by measuring the following physical quantities: the electrical conductivity (σ), the thermal conductivity (κ) and the Seebeck coefficient (S). The obtained results were fitted using effective medium theory for each parameter. Based on these results, the figure of merit ($ZT = \sigma S^2 T / \kappa$) quantifying the thermoelectric performance of the elaborated composites was calculated as a function of graphite concentration. This study showed that the figure of merit depends on the volumique concentration of graphite and shows a maximum at 5 vol.%. A signature of a percolation mechanism was observed on both the effective electrical conductivity σ and the effective κ/S ratio. A shift in percolation thresholds between each of these effective parameters was observed. We have demonstrated that the observed maximum in ZT value is due to this shift. To explain this behavior, we suggest an electrical conduction mechanism by a tunneling effect between graphitic clusters.

Keywords: Thermoelectricity, Thermal conductivity, Electrical conductivity, Seebeck effect, Effective medium theory, Phosphate glass, Composite, Graphite.