

## Mesure des coefficients de transport thermique et électrique dans les matériaux thermoélectriques massifs : principes et pratiques

Eric Alleno

ICMPE-CMTR, CNRS-UMR7182, 2-8, rue H. Dunant, 94320 THIAIS  
Courriel: eric.alleno@icmpe.cnrs.fr

### Introduction

Le rendement d'un dispositif thermoélectrique dépend du facteur de mérite adimensionnel  $ZT = \alpha^2 T / \rho \lambda$  des matériaux thermoélectriques qui le constituent, avec  $\alpha$  le coefficient Seebeck,  $\rho$  la résistivité électrique et  $\lambda$  la conductivité thermique. Pour prévoir le rendement d'un dispositif, il est donc nécessaire de mesurer, souvent sur une large gamme de températures, non pas une seule grandeur, mais les trois coefficients de transport électrique et thermique dont les incertitudes de mesures s'ajoutent : 10% d'incertitude relative sur chacun de ces coefficients de transport conduit à une incertitude de 40% sur  $ZT$  ! Il est donc crucial de connaître les sources d'erreurs systématiques, dans le but diminuer l'incertitude de mesure sur  $ZT$  à sa fraction « irréductible ».

L'objectif de ce texte est de montrer les techniques de mesure les plus couramment utilisées, pour caractériser les propriétés de transport de matériaux thermoélectriques massifs et de discuter des erreurs systématiques que peuvent engendrer les propriétés spécifiques de ces matériaux. Ce texte est très court, compte tenu du champ didactique qu'il prétend aborder. Plusieurs aspects importants ne sont pas traités : le caractère tensoriel des coefficients de transport est complètement esquivé et parmi les coefficients de transport sous champ magnétique, seule la mesure du coefficient de Hall est évoquée. Enfin, pour toutes ces mesures, les aspects pratiques sont abordés, de façon à « aller au-delà » des simples schémas de principe. Deux chapitres du « Thermoelectrics Handbook », tout en restant synthétiques, couvrent avec plus de détails toutes ces questions métrologiques [1, 2].

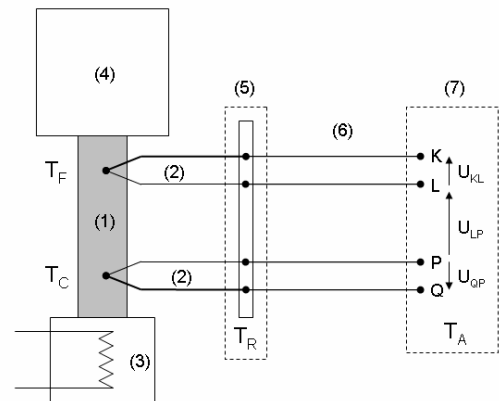
### 1. Mesure du coefficient Seebeck

#### 1.1 Principe

Il existe plusieurs méthodes [1] pour mesurer le coefficient Seebeck. La plus courante et la seule qui sera décrite ici est la méthode « différentielle » parce qu'elle est bien adaptée à la mesure d'un matériau de recherche massif. Lorsqu'un matériau est soumis à un gradient de température (**gradT**), en l'absence d'un courant électrique (c'est une condition importante !), le champ électrique (**E**) qui se développe dans le matériau est donné par l'équation :  $\mathbf{E} = \alpha \mathbf{gradT}$ , avec  $\alpha$  le coefficient Seebeck. En utilisant la relation  $\mathbf{E} = -\mathbf{gradV}$ , on

obtient  $\alpha = -dV/dT$ . De cette définition du coefficient Seebeck, découle le principe de sa mesure différentielle. Le matériau, à la température  $T$  est soumis à une différence de température  $\Delta T$  respectant la condition  $\Delta T \ll T$  et la différence de potentiel  $\Delta V$  qu'il génère est mesurée. On verra par la suite que  $\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \Delta V / \Delta T = -(\alpha - \alpha_{ref})$ , avec  $\alpha_{ref}$  le coefficient Seebeck du matériau qui constitue le fil de mesure de la tension.

Si la mesure de  $\Delta V$  ne présente aucune difficulté, celle de  $\Delta T$  est plus délicate d'un point de vue expérimental. Les utilisations de différents types de paires de capteurs pour mesurer  $\Delta T$  ont été décrites dans la littérature: résistors, diodes, thermocouples. Cependant, les thermocouples sont les plus utilisés parce qu'ils permettent de mesurer non seulement  $\Delta T$  mais aussi  $\Delta V$ , strictement aux mêmes endroits de l'échantillon. Les avantages et inconvénients respectifs des capteurs de température seront discutés plus en détails dans la partie pratique.



**Figure 1:** Schéma de principe de la mesure du coefficient Seebeck. (1) Echantillon; (2) thermocouple  $M_1$  (trait fin) -  $M_2$  (trait épais); (3) chaufferette; (4) puits de chaleur; (5) zone de jonctions isotherme; (6) fil de cuivre; (7) voltmètres.

Une méthode de mesure différentielle du coefficient Seebeck est présentée figure 1. L'échantillon (coefficient Seebeck  $\alpha$ ), isolé électriquement, est placé entre un puits de chaleur isotherme et une chaufferette qui produit une différence de température  $\Delta T = T_C - T_F$ . La température de l'échantillon est définie comme sa température moyenne  $T = (T_C + T_F) / 2$ . Les thermocouples, constitués par les métaux  $M_1$  et  $M_2$ ,

sont placés en contact avec l'échantillon. Les thermocouples sont reliés aux voltmètres (à température ambiante  $T_A$ ) par quatre fils de prolongation, généralement en cuivre. Il est important que la zone de jonctions thermocouples - prolongateurs soit à la même température  $T_R$ . Compte tenu de la définition du coefficient Seebeck et comme il n'y a pas de courant qui circule (circuit ouvert), la tension aux bornes des branches  $M_1$ - $M_2$  du thermocouple « coté froid » est donné par l'équation :

$$U_{KL} = - \int_{T_R}^{T_A} \alpha_{Cu} dT - \int_{T_F}^{T_R} \alpha_{M_2} dT - \int_{T_R}^{T_F} \alpha_{M_1} dT$$

$$- \int_{T_A}^{T_R} \alpha_{Cu} dT$$

$$U_{KL} = \int_{T_R}^{T_F} (\alpha_{M_2} - \alpha_{M_1}) dT$$

De la même manière, la tension aux bornes du thermocouple « coté chaud » est donnée par :

$$U_{QP} = \int_{T_R}^{T_C} (\alpha_{M_2} - \alpha_{M_1}) dT$$

$$\text{Ainsi, } U_{QP} - U_{KL} = \int_{T_F}^{T_C} (\alpha_{M_2} - \alpha_{M_1}) dT$$

Puisque  $\Delta T \ll T$ ,  $\alpha_{M_1}$  et  $\alpha_{M_2}$  peuvent être considérés comme étant constants sur l'intervalle  $[T_F, T_C]$  et on obtient alors :

$$\Delta T = \frac{(U_{QP} - U_{KL})}{(\alpha_{M_2}(T) - \alpha_{M_1}(T))}$$

La mesure des tensions aux bornes des deux thermocouples et la connaissance de la différence des coefficients Seebeck des métaux  $M_1$  et  $M_2$  à la température  $T = (T_C + T_F)/2$  sont ainsi nécessaires pour obtenir  $\Delta T$ .

La tension aux bornes des branches  $M_1$  des deux thermocouples est donnée par l'équation suivante :

$$U_{LP} = - \int_{T_R}^{T_A} \alpha_{Cu} dT - \int_{T_F}^{T_R} \alpha_{M_1} dT - \int_{T_C}^{T_F} \alpha dT$$

$$- \int_{T_R}^{T_C} \alpha_{M_1} dT - \int_{T_A}^{T_R} \alpha_{Cu} dT$$

Après simplification :

$$U_{LP} = \int_{T_F}^{T_C} (\alpha - \alpha_{M_1}) dT$$

Là encore, en utilisant la condition  $\alpha$  et  $\alpha_{M_1}$  constants sur l'intervalle  $[T_F, T_C]$ , on obtient :

$$\frac{U_{LP}}{\Delta T} = -(\alpha(T) - \alpha_{M_1}(T))$$

La différence de coefficients Seebeck ( $\alpha - \alpha_{M_1}$ ) entre le matériau étudié et le métal  $M_1$  du thermocouple peut ainsi être obtenue par la mesure de la tension aux bornes  $M_1$ - $M_1$  des thermocouples. La méthode différentielle n'est pas une méthode absolue puisque pour obtenir  $\alpha$ , elle nécessite de connaître le coefficient Seebeck  $\alpha_{M_1}$  qui joue le rôle d'une référence. Aussi, comment mesurer de manière absolue le coefficient Seebeck d'un ou de plusieurs matériaux de référence ? En mesurant leur coefficient Thomson  $\tau_{ref}$  et en utilisant la relation

$$\alpha_{ref}(T) = \int_0^T \frac{\tau_{ref}(T)}{T} dT$$

Ce travail a été fait de manière précise et cohérente par Roberts [3-5] pour le plomb, le cuivre et le platine, respectivement dans les gammes de températures [0K-550K], [100-900K] et [70-1600K]. L'ensemble de ces données constitue une échelle thermoélectrique absolue. D'un point de vue pratique, il n'est pas envisageable de mesurer le coefficient Seebeck de matériaux thermoélectriques de recherche-développement par la mesure de leur coefficient Thomson. Pour ce type de matériaux, seule la mesure différentielle est réalisable pratiquement et les valeurs absolues des coefficients Seebeck obtenues par cette méthode sont déduites de l'échelle thermoélectrique absolue de Roberts.

## 1.2 Pratique

La méthode différentielle s'applique aussi bien à haute qu'à basse température. Seuls diffèrent l'environnement de mesure (four ou cryostat), les matériaux qui composent le dispositif et les sondes de température. Quelque soit la gamme de températures dans laquelle on travaille, il faut minimiser la résistance thermique entre les sondes de température et l'échantillon. Il faut aussi maximiser la résistance thermique des fils des sondes de température en réduisant leur section (50-100  $\mu m$ ), en augmentant leur longueur (10-40 cm) et les ancrer à une partie de la structure qui soit stable thermiquement.

A basse température, il est assez facile de coller des thermocouples (colles conductrices), de les braser ou encore de les souder (par point) directement sur l'échantillon. Dans le cas de sondes de température du type résistors ou diodes, qui sont plus volumineuses, il est plus judicieux de réaliser le contact entre l'échantillon et la sonde par l'intermédiaire de fils ou de fines languettes métalliques rigides (voir Fig. 6), possédant une grande conductivité thermique. Le choix entre thermocouples et résistors pour mesurer  $\Delta T$  est essentiellement déterminé par l'utilisation ou non d'un champ magnétique : il peut-être intéressant en effet de mesurer  $\alpha(T, H)$  sur certains matériaux thermoélectriques. D'une manière générale, les

coefficients Seebeck des thermocouples sont très dépendants du champ magnétique appliqué alors qu'il existe des résistors (type Cernox) dont la résistance est quasiment indépendante du champ. Plusieurs thermocouples peuvent être utilisés à basse température : constantan - cuivre, constantan - chromel, constantan - manganin, or-fer - chromel. Le choix est guidé par leur sensibilité à basse température, leurs propriétés mécaniques (souple - rigide) et leur prix.

À haute température, l'utilisation de thermocouple est quasi exclusive et le contact échantillon-thermocouple est réalisé le plus souvent par pression. En effet, le collage est impossible et le choix d'une brasure inerte chimiquement vis-à-vis de l'échantillon est délicat. Le choix des thermocouples est guidé par leur sensibilité et leur stabilité vis-à-vis du cyclage thermique : chromel - alumel ou nisol - microsil sont couramment employés.

Quelque soit le domaine de température, il est nécessaire de mesurer au moins un, voir plusieurs, échantillons de références et de comparer avec la littérature. Un métal élémentaire avec un coefficient Seebeck assez « fort » tel que le nickel ( $-19.5 \mu\text{V.K}^{-1}$  à 300K) et un autre avec un coefficient Seebeck faible tel que le cuivre ( $+1.9 \mu\text{V.K}^{-1}$  à 300K) sont de bons candidats.

Pour conclure sur ces aspects pratiques, il est assez facile d'obtenir une incertitude relative de 1-2% sur la mesure du coefficient Seebeck des matériaux thermoélectriques parce que sa valeur absolue est grande ( $\sim 100 \mu\text{V.K}^{-1}$ ) dans ce genre de matériaux.

## 2. Mesure de la résistivité

Pour la plupart des matériaux massifs, mesurer la résistivité électrique dans une large gamme de températures ne présente pas de difficultés majeures, si ce n'est la réalisation de contacts électriques chimiquement et mécaniquement stables. Un système de mesure à quatre points est généralement utilisé pour s'affranchir de la contribution des contacts et des fils et il est facile de réduire l'incertitude de mesure à celle qui existe sur la mesure des dimensions de l'échantillon. Cependant, dans le cas des matériaux thermoélectriques, l'expérimentateur doit faire face à plusieurs problèmes supplémentaires qui sont inhérents à la nature de ces matériaux. Ce sont généralement des semi-conducteurs qui peuvent former une jonction p-n ou Schottky avec le matériau du contact et donner lieu à des comportements non ohmique de la tension mesurée. De plus, ils ont un fort coefficient Seebeck qui, combiné à un gradient thermique, produira une tension parasite qui peut être du même ordre de grandeur que la chute ohmique que l'on souhaite mesurer.

## 2.1 Principe de la mesure

### 2.1.1 Densité de courant uniforme

Lorsqu'un matériau est soumis à un courant électrique de densité  $\mathbf{j}$ , en l'absence de gradient thermique (c'est une condition importante !), le champ électrique ( $\mathbf{E}$ ) qui se développe dans le matériau est donné par l'équation :  $\mathbf{E} = \rho \mathbf{j}$ , avec  $\rho$  la résistivité électrique. Pour mesurer  $\rho$ , il faut donc connaître  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{j}$ , qui sont des grandeurs locales que l'on ne peut pas mesurer directement.

La figure 2 présente un échantillon homogène, de forme parallélépipédique (plus généralement, un cylindre de section quelconque), avec deux faces opposées complètement métallisées (potentiel électrique uniforme sur chaque face). Si toutes ces conditions sont respectées, le champ électrique et la densité de courant sont uniformes à l'intérieur du matériau :  $\mathbf{j} = i/\mathcal{A}$  et  $E = V/l$  avec  $i$  le courant,  $\mathcal{A}$  la section de l'échantillon et  $V$  la tension entre les deux points de mesure écartés de la distance  $l$ . On en déduit  $\rho = V \mathcal{A} / i l$ .  $\rho$  peut ainsi être obtenue par la mesure du courant injecté aux deux extrémités de l'échantillon, par la mesure de la tension aux deux contacts ponctuels placés sur la tranche et enfin par la connaissance des dimensions de l'échantillon.

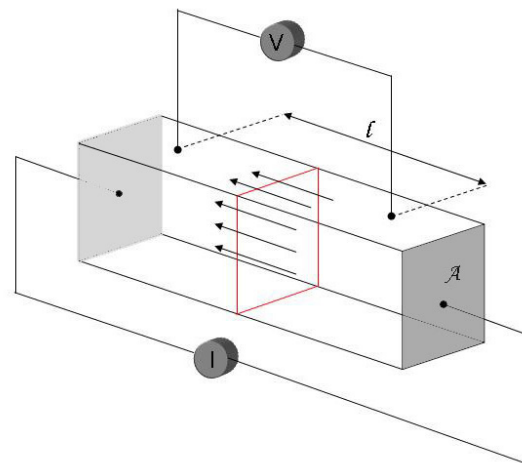


Figure 2 : Schéma de principe de la mesure de résistivité.

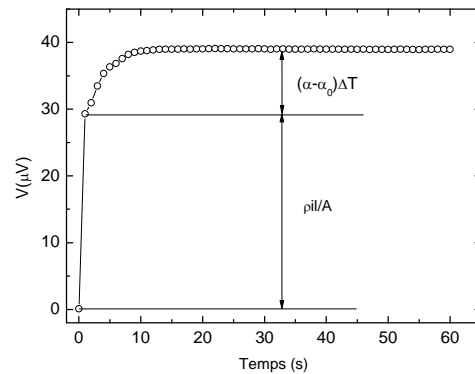
Dans le cas où l'échantillon n'est pas dans des conditions strictement isothermes, la tension mesurée est la somme du terme ohmique que l'on cherche à déterminer et d'une tension de nature thermique due à l'effet Seebeck :  $V = \rho i l / \mathcal{A} + (\alpha - \alpha_0) \Delta T(l)$  avec  $\alpha$  et  $\alpha_0$  les coefficients Seebeck de l'échantillon et des fils de mesure respectivement et  $\Delta T(l)$  la différence de température entre les points de mesure de la tension. La contribution thermique  $(\alpha - \alpha_0) \Delta T(l)$  est négligeable dans le cas d'un matériau conventionnel mais pas

dans le cas d'un matériau thermoélectrique où  $\alpha$  est important et où  $\lambda$  sa conductivité thermique est faible. Pour minimiser  $\Delta T$  et s'approcher le plus possible de conditions isothermes, il est donc nécessaire « d'ancrer » l'échantillon à un matériau isolant électrique et bon conducteur thermique. Cependant, dans le cas d'un matériau thermoélectrique où  $\lambda \sim 2 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ , il est difficile de garantir des conditions strictement isothermes et il est nécessaire de prendre des précautions supplémentaires : pour ce faire il est nécessaire connaître l'origine de  $\Delta T$ .

Si  $\Delta T$  est causé par l'environnement de l'échantillon (support non isotherme, effet Joule différentiel dans les contacts, ...), alors  $\Delta T$  est indépendant du sens du courant et une inversion du sens du courant permet d'éliminer la tension d'origine thermique :  $(V(i^+) - V(i^-))/2 = \{(\rho l / \mathcal{A} + (\alpha - \alpha_0)\Delta T(l) - (\rho l / \mathcal{A} + (\alpha - \alpha_0)\Delta T(l))\} / 2 = \rho l / \mathcal{A}$ . Avec un générateur de courant constant, il faut faire deux mesures de tension et de courant, tandis qu'avec un générateur de courant alternatif, une mesure est suffisante.

Dans le cas d'un matériau thermoélectrique, l'effet Seebeck et donc l'effet Peltier sont « forts » et l'échantillon peut lui-même être à l'origine de  $\Delta T$ . Comment est-ce possible ? Le flux de chaleur Peltier  $\alpha \mathbf{j} T$  qui circule dans l'échantillon peut donner lieu à un gradient thermique  $\mathbf{grad} T = (\alpha \mathbf{j} T - \mathbf{j}_Q) / \lambda$  avec  $\mathbf{j}_Q$  le flux de chaleur total qui circule dans l'échantillon et  $\lambda$  sa conductivité thermique. Dans le cas limite où l'échantillon est totalement isolé thermiquement (adiabatique),  $\mathbf{j}_Q = 0$  et à l'état stationnaire  $\mathbf{grad} T = \alpha \mathbf{j} T / \lambda$ . En supposant que la densité de courant  $\mathbf{j}$  ( $= i / \mathcal{A}$ ) et que le gradient thermique  $\mathbf{grad} T = (\Delta T / l)$  sont uniformes, on obtient  $V = \rho l / \mathcal{A} + \alpha^2 i l T / \mathcal{A} = \rho l / \mathcal{A} (1 + ZT)$  ( $\alpha_0 \sim \pm 1 \mu\text{V/K}$  a été négligé). Ainsi, plus le  $ZT$  du matériau est grand et plus la tension mesurée est différente de la tension d'origine résistive que l'on cherche à mesurer : avec  $ZT = 1$ , l'erreur est de 100% ! L'autre point important à remarquer est que la tension d'origine thermique est proportionnelle au courant et que, contrairement au cas où  $\Delta T$  est d'origine externe, une inversion du sens du courant ne permet pas de s'en affranchir. Revenons sur les hypothèses qui ont conduit à l'expression  $V = \rho l / \mathcal{A} (1 + ZT)$  :  $\mathbf{j}_Q = 0$  et état stationnaire. Dans la réalité, la condition  $\mathbf{j}_Q = 0$  n'est que partiellement vérifiée, puisque la première précaution qui a été prise c'est de forcer  $\mathbf{grad} T \approx 0$  et donc  $\mathbf{j}_Q \approx \alpha \mathbf{j} T$  : ceci réduit en proportion l'erreur relative faite sur la mesure de  $\rho$ , mais ne la rend pas forcément négligeable. La figure 3 montre l'évolution temporelle de la tension aux bornes d'un matériau thermoélectrique (skutterudite), juste après que le circuit électrique ait été refermé. La tension d'origine ohmique s'établit très rapidement

( $\tau = 1/RC \ll 1\text{s}$ ) tandis que plusieurs secondes ( $t_c \sim l^2/D$ , avec  $D$  la diffusivité thermique de l'échantillon) sont nécessaires pour que la tension d'origine thermique atteigne l'état stationnaire. Aussi en mesurant la tension moins d'1s après que le courant circule dans le circuit, la tension thermique n'a pas eu le temps de s'établir et  $V(t < 1\text{s}) = \rho l / \mathcal{A}$ . Avec un générateur de courant constant, il faut mesurer  $V$  dès l'établissement de  $i^+$  et de  $i^-$  en choisissant un temps d'intégration inférieur à 1s et avec un générateur de courant alternatif, il faut choisir une fréquence pour le courant qui soit supérieure à quelques Hz. Ce sont des conditions de mesure qui sont facilement réalisables en pratique et qui évitent des erreurs systématiques qui peuvent être importantes.



**Figure 3 :** Evolution temporelle de la tension au borne d'un matériau thermoélectrique, en condition adiabatique, soumis à un courant constant commuté à  $t = 0$  s.

### 2.1.2 Méthode de van der Pauw

La mise en place d'une densité de courant uniforme dans un échantillon nécessite d'avoir cet échantillon sous la forme d'un barreau de section uniforme, généralement long de plusieurs millimètres, de pouvoir métalliser uniformément deux de ses faces. De plus, la mesure de tension nécessite des contacts quasiment ponctuels. Ce n'est pas toujours possible dans la pratique et c'est pourquoi la méthode développée par van der Pauw [6] permet d'étendre les domaines de forme et de taille des échantillons dont il est possible de mesurer la résistivité. Pour mettre en œuvre cette méthode (voir Fig. 4), il suffit de disposer d'un échantillon sans trous, sous forme d'une lame mince d'épaisseur ( $d$ ) constante, isotrope dans le plan de la lame, de contour arbitraire et de placer 4 contacts ponctuels (A, B, C, D) sur sa périphérie. On définit  $R_{AB,CD} = U_{CD} / i_{AB}$  comme la résistance obtenue en injectant le courant par les points AB et en mesurant la tension aux points CD. De même,  $R_{AC,BD} = U_{BD} / i_{AC}$  (rotation du rôle de chaque

contact d'1/4 de tour). Van der Pauw a montré que 
$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \times \frac{R_{AB,CD} + R_{AC,BD}}{2} \times f$$
 avec  $f$  un facteur correctif.  $f$  ne dépend que du rapport  $R_{AB,CD}/R_{AC,BD}$  :  $f \approx 1$  tant que  $R_{AB,CD}/R_{AC,BD} < 1.5$  (ce qui est souvent le cas en pratique). Dans le cas où les contacts ne sont pas ponctuels, ou décalés de la périphérie, l'erreur relative  $\Delta\rho/\rho \sim (q/l)^2$  avec  $q$  la taille du contact ou l'amplitude du décalage et  $l$  le coté ou le diamètre de l'échantillon. Avec  $q/l = 0,1$  alors  $\Delta\rho/\rho \sim 1\%$ . Un autre avantage de la méthode de van der Pauw est qu'elle ne nécessite pas la mesure de la distance entre contacts mais seulement la mesure de l'épaisseur de l'échantillon. Van der Pauw a établi sa formule de calcul de  $\rho$  pour une épaisseur  $d \ll l$ . Mais en fait, des expériences [7] ont montré que l'on peut utiliser cette méthode pour des épaisseurs  $d = l/2$ . Pour minimiser les tensions parasites d'origine thermique, les mêmes précautions que celles décrites dans la section précédente doivent être prises lorsque la méthode de van der Pauw est mise en oeuvre pour mesurer des matériaux thermoélectriques, à savoir : placer l'échantillon dans des conditions les plus isothermes possibles et mesurer avec un courant alternatif (fréquence  $>$  quelques Herz) ou en commutant « rapidement » ( $\tau \ll 1s$ ) un courant  $i^+/i^-$  constant.

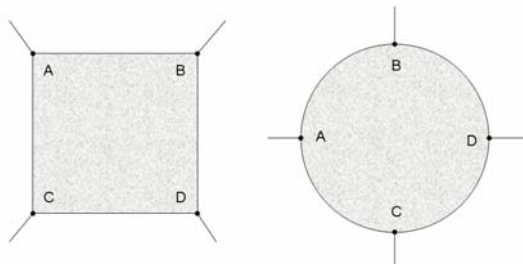


Figure 4: Formes des échantillons et dispositions des contacts utilisées pour la méthode van der Pauw

### 2.1.3 Pratique

Le point clé qui conditionne la qualité d'une mesure de résistivité d'un matériau thermoélectrique est la réalisation de contacts de faible résistance, même si théoriquement un système à quatre points permet de s'affranchir de ce problème. En effet, dans le cas par exemple d'un contact de courant de résistance élevée ( $R_c$ ), l'effet Joule ( $R_c i^2$ ) provoquera un échauffement localisé autour de ce contact et il en résultera une différence de température externe  $\Delta T$ . Même en inversant le courant, la contribution  $(\alpha - \alpha_0)\Delta T$  à la tension mesurée peut être si élevée qu'il devient difficile de complètement l'annuler. Dans le cas de la mesure de  $\rho$  avec une densité de courant uniforme, les contacts de courant et de tension ne sont pas

permutés et on peut être moins rigoureux sur la valeur des résistances de contacts de tension (pas de courant donc pas d'effet Joule). Par contre, dans le cas de la méthode de van der Pauw, à cause de leur permutation, il faut s'attacher à obtenir quatre contacts ayant des valeurs de résistances non seulement faibles mais aussi similaires. Les méthodes pour obtenir des contacts sont innombrables : brasures, soudures par point, epoxy conductrice, dépôt par évaporation ou pulvérisation cathodique, pointes pressées sur l'échantillon, etc... Il est impossible de donner ici une « recette » universelle de bon contact : chaque cas est un cas particulier et seule l'expérimentation permet d'atteindre cet objectif.

Un autre point qu'il ne faut surtout pas négliger, c'est la précision des mesures des dimensions de l'échantillon ou de la distance entre contacts de tension pour la méthode avec une densité de courant uniforme. Par exemple, si l'incertitude sur la mesure des longueurs est 0,05 mm, dans le cas où  $l = 6$  mm et  $A = 1 \times 1$  mm<sup>2</sup>, alors  $\delta\rho/\rho \sim 10\%$ . De ce point de vue, la méthode de van der Pauw est susceptible d'être plus précise puisque seule l'épaisseur de l'échantillon doit être mesurée. Malgré les contraintes qu'elle impose, la méthode avec une densité de courant uniforme reste la méthode de référence, de par sa simplicité conceptuelle et par son universalité (matériaux isotrope ou anisotrope).

Comme pour la mesure du coefficient Seebeck, la mesure d'échantillons de référence est un point de passage obligé. Il est facile de mesurer une résistance étalon pour tester la chaîne de mesure électrique et de mesurer des matériaux de référence. Par contre, il n'existe pas de matériau thermoélectrique de référence qui permette de vérifier que les précautions prises pour annuler les contributions thermiques parasites sont efficaces. La seule issue possible, c'est la comparaison avec d'autres laboratoires. Moyennant ces précautions, on peut espérer une incertitude relative de quelques pourcents.

### 3. Mesure du coefficient de Hall

Le coefficient de Hall  $R_H$  n'entre pas dans le calcul du facteur de mérite  $ZT$ . Mais  $R_H$  permet de déduire la concentration de porteurs de charge dont dépendent fortement le coefficient Seebeck et la résistivité électrique des matériaux thermoélectriques. Le coefficient de Hall est défini [8] par :

$$R_H = E_y(+B_z) - E_y(-B_z) / 2j_x B_z,$$

avec  $E_y$  le champ électrique observé transversalement à la densité de courant  $j_x$  et au champ magnétique  $B_z$  (voir figure 5) dans le sens  $+z$  et  $-z$ . Comme pour les mesures de résistivité, les mesures du coefficient de Hall peuvent être effectuées soit dans la géométrie où la densité de

courant est uniforme, soit dans la géométrie de van der Pauw. Dans le premier cas,

$$R_H = \frac{(V_y(+B_z) - V_y(-B_z)) \times d_z}{2 \times i_x B_z}$$

avec  $V_y(\pm B_z)$  les tensions transverses mesurées respectivement avec  $B$  dans le sens  $\pm z$ ,  $d_z$  l'épaisseur de l'échantillon,  $i_x$  le courant injecté et  $B_z$  le champ magnétique. En reprenant les notations de la figure 4, dans la géométrie de van der Pauw, on obtient

$$R_H = \frac{(V_{AD}(+B_z) - V_{AD}(-B_z)) \times d_z}{2 i_{BC} B_z}$$

les tension mesurées entre les points A et D avec le champ  $B$  dans le sens  $\pm z$  et  $i_{BC}$  le courant injecté entre les points B et C (tension et courant « croisés »).

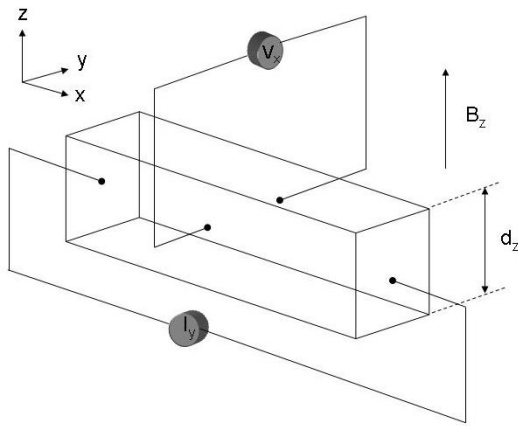


Figure 5: Schéma de principe de la mesure du coefficient de Hall.

L'inversion du champ permet de s'affranchir des problèmes de mauvais alignement des contacts de tension. Parmi les autres difficultés inhérentes à la mesure du coefficient de Hall, ne sont abordées ici que celles qui sont plus spécifiques des matériaux thermoélectriques, à savoir la suppression des contributions parasites à  $V_y$  ou  $V_{AD}$  du type «  $(\alpha - \alpha_0)\Delta T$  » ou causé par les effets magnétothermiques. Comme pour les mesures de résistivité, l'inversion du sens du courant, combinée à un ancrage de l'échantillon à un matériau « isotherme » permet de s'affranchir des effets des gradients thermiques d'origine extrinsèque. Cette opération permet aussi de s'affranchir des effets magnétothermiques Nernst ( $E_y = N \times B \times dT/dx$ ) et Righi-Leduc ( $dT/dy = S \times B \times dT/dx$ ) qui sont intrinsèques : sous l'action d'un champ magnétique  $B$ , respectivement, apparition d'un champ électrique transverse ( $E_y$ ) et apparition d'un gradient transverse ( $dT/dy$ ) en présence d'un gradient longitudinal ( $dT/dx$ ).  $N$  est le coefficient Nernst et  $S$  est le coefficient Righi-Leduc [9]. Par contre l'inversion du courant ne permet pas d'annuler l'autre effet magnétothermique, l'effet Ettinghausen ( $dT/dy = P \times B \times j_x$ ) : apparition d'un

gradient transverse ( $dT/dy$ ) en présence d'un courant ( $j_x$ ) longitudinal ( $P$  le coefficient Ettinghausen) [9]. Pour ce faire, il faut mesurer « rapidement » la tension transverse, avant que le gradient transverse de l'effet Ettinghausen ait eu le temps de s'établir. Le temps d'établissement de la tension thermique est ici plus court que dans le cas de la résistivité parce que la dimension transverse est plus courte que la dimension longitudinale. Aussi la seule solution, ce sont des mesures avec un courant alternatif (fréquence supérieure à quelques dizaines de Hz).

#### 4. Mesure de la conductivité thermique à basse température ( $T < 300K$ )

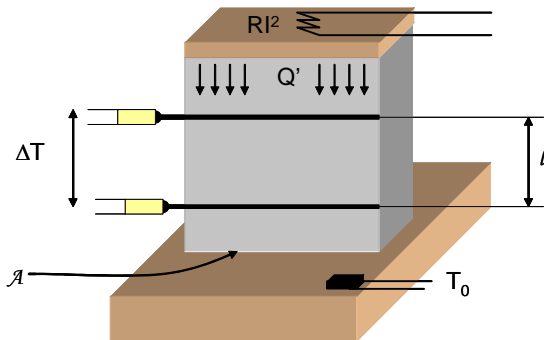
Dans le cas des mesures du coefficient Seebeck et de la résistivité, les méthodes de mesures présentés jusqu'ici s'appliquent aussi bien à basses qu'à hautes températures : seuls diffèrent l'environnement des dispositifs (cryostat – four) et les matériaux constituant les dispositifs. Dans le cas de la conductivité thermique, les méthodes employées à basse température sont différentes dans leurs principes mêmes, des méthodes employées à hautes températures. A basse température, la méthode stationnaire est mise en œuvre, tandis qu'à haute température, les méthodes à caractère transitoire de type « Flash » dominent pour mesurer la conductivité thermique aussi bien des matériaux massifs que des films minces. Stefan Dhilairé [10] traitant de cette dernière méthode dans son texte, seule la méthode stationnaire appliquée aux basses températures sera abordée ici.

##### 4.1 Principes et pratiques

Lorsqu'un matériau est soumis à un gradient thermique  $\text{grad}T$ , en l'absence de courant électrique (encore une condition importante !), un flux de chaleur  $j_Q$  s'établit à travers le matériau. Il est donné par l'équation  $j_Q = -\lambda \text{grad}T$ , avec  $\lambda$  la conductivité thermique. Dans la pratique, on soumet le matériau à un flux de chaleur constant (chauffage d'un côté, puits de chaleur de l'autre) et on mesure le gradient de température stationnaire (d'où le nom de la méthode) qui est produit. Comme dans le cas de la mesure de la résistivité,  $j_Q$  ( $\equiv j$ ) et  $\text{grad}T$  ( $\equiv E$ ) sont des grandeurs locales qui ne sont pas directement mesurables et il faut mettre en œuvre une géométrie et des conditions aux limites adéquates pour y parvenir.

Sur la figure 6, dans l'échantillon de forme parallélépipédique dont deux des faces opposées sont en contact avec un métal et donc à température constante, le flux de chaleur et le gradient sont uniformes. Ils sont donnés par  $j_Q = Q'/A$  et  $\text{grad}T = \Delta T/l$  avec  $Q'$  la puissance thermique traversant l'échantillon,  $\Delta T$  la différence de température,  $A$  la section de l'échantillon et  $l$  la longueur entre points

de mesure. On en déduit  $\lambda = Q'l / \mathcal{A}\Delta T$ .  $\Delta T$  est mesuré par deux sondes de température (thermocouples, résistors, etc...), en prenant les mêmes précautions que pour la mesure du coefficient Seebeck, i.e. en faisant en sorte que  $\Delta T \ll T$  et minimisant les résistances thermiques de contacts entre l'échantillon et les sondes de température. Dans le cas de la mesure de  $\lambda$ , il faut en plus minimiser les résistances de contact entre le chauffage – l'échantillon- le puits de chaleur (par collage, brasage, etc...).



**Figure 6:** Schéma de principe de la mesure de la conductivité thermique par la méthode stationnaire.

$Q'$ , contrairement à  $\Delta T$ , n'est pas directement mesurable parce que pas strictement égal à la puissance électrique  $RI^2$  dissipée dans le chauffage. En effet, une partie de cette puissance électrique,  $(RI^2 - Q')$ , s'échappe par échanges de chaleur avec l'environnement : par convection avec l'atmosphère, par conduction à travers les fils de mesure et de chauffage et par radiation, principalement avec les parois du cryostat. Pour diminuer l'erreur relative sur  $Q'$  et par conséquent  $\lambda$ , il faut maximiser  $Q'/(RI^2 - Q')$ , c'est-à-dire maximiser  $Q'$  et minimiser  $(RI^2 - Q')$ . On ne peut pas augmenter  $Q'$  indéfiniment puisqu'il existe évidemment une limite pratique  $Q' = RI_{\max}^2$  (puissance maximum de chauffage) et qu'il faut aussi trouver un compromis pour que  $\Delta T \ll T$ . Il faut donc ajuster le rapport  $\mathcal{A}/l$  en fonction de la valeur présumée de  $\lambda$  : empiriquement, on prend  $\sqrt{\mathcal{A}/l} \sim 2$  pour  $\lambda \sim 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $\sqrt{\mathcal{A}/l} \sim 0,1$  pour  $\lambda \sim 100 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (voir Ref. [12, 13]). Pratiquement, avec un matériau thermoélectrique pour lequel  $\lambda \sim 2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , on mesure sur un échantillon en forme de plaque épaisse tandis que pour un métal bon conducteur de chaleur, on mesure sur un échantillon en forme de barreau. Pour réduire,  $RI^2 - Q'$ , il est facile de diminuer le flux convectif en plaçant l'échantillon sous vide ( $< 10^{-4}$  mbar). Il est aussi très facile de rendre négligeable les pertes par conduction des fils de chauffage et des sondes de température en diminuant leur section et en augmentant leur longueur. S'il est possible de réduire le flux de chaleur radiatif en minimisant la différence de température entre l'échantillon et son

environnement, il est par contre difficile de le rendre négligeable à haute température. En effet, la puissance radiative peut être estimée par l'expression  $P_{\text{rad}} = \varepsilon \times \sigma \times S \times (T^4 - T_0^4)$ , avec  $\varepsilon$ , l'émissivité de l'échantillon ( $0 \leq \varepsilon \leq 1$ ),  $\sigma$  la constante de Stephan-Boltzman ( $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ ),  $S$  la surface rayonnante de l'échantillon,  $T$  la température moyenne de l'échantillon et  $T_0$ , la température de l'environnement. Ainsi, pour diminuer  $P_{\text{rad}}$ , il faut placer un ou des écrans thermiques dont la température sera ajustée à la température moyenne de l'échantillon ou, mieux encore, répliquera le champ de températures de l'échantillon. L'expression de la puissance radiative en fonction de la température montre que si  $T - T_0 = \delta T$  constant, alors  $P_{\text{rad}} \sim T^3 \delta T$  : la puissance radiative échangée par l'échantillon et son environnement augmente donc très rapidement avec la température. A  $T = 300 \text{ K}$ , les corrections dues aux radiations peuvent représenter une fraction importante ( $Q'/(RI^2 - Q') \sim Q'/P_{\text{rad}} \sim$  plusieurs dizaines de %) de la mesure elle-même, ce qui rend ce type de méthode très délicate à pratiquer au-delà de  $\sim 200 \text{ K}$ . C'est pourquoi les méthodes de type « Laser-Flash » sont si prisées à température ambiante et à haute température : en effet, même à haute température, les corrections radiatives à apporter aux mesures sont faibles [11]. L'autre inconvénient de la méthode stationnaire, c'est sa lenteur : il faut non seulement stabiliser  $T$ , mais aussi  $\Delta T$  et  $T_0$ , la température du ou des écrans, et plusieurs jours de mesure peuvent être nécessaires pour mesurer  $\lambda$  de  $4.2 \text{ K}$  à  $300 \text{ K}$  ! Il est possible de raccourcir le temps de mesure ( $\sim 12\text{-}24 \text{ h}$ ) en n'attendant pas l'état stationnaire et en modélisant la variation temporelle de  $\Delta T$  (méthode des 2 tau, utilisée dans le « PPMS » de Quantum Design [12]). Garantir une précision de 10% sur des mesures de conductivité thermique dans un large intervalle de température représente un gros effort expérimental. Malgré tous ces inconvénients, la méthode de mesure stationnaire reste très utilisée parce qu'elle est conceptuellement simple, peu cher en équipement et par rapport à la méthode « Laser Flash », c'est une méthode directe et absolue parce  $Q'$  est effectivement mesuré [13].

### Conclusion

La mesure du coefficient Seebeck peut paraître difficile au premier abord, parce que l'effet lui-même dépasse le « sens commun » mais c'est une mesure qu'il est facile d'obtenir avec une bonne précision ( $\sim 2\%$ ) dans les matériaux thermoélectriques. Les mesures de résistivité électrique peuvent quant à elles être affectées par des erreurs systématiques à cause du fort  $ZT$  des matériaux thermoélectriques. Aussi, il faut combiner plusieurs précautions pour éliminer ces erreurs et réduire l'incertitude de mesure à celle sur les dimensions de l'échantillon ( $\sim 5\%$ ). Enfin, la

mesure de la conductivité thermique par la méthode stationnaire est à réserver au domaine des basses températures (< 200K) à cause des corrections radiatives qui deviennent trop importante à température ambiante et au dessus. Ces corrections limitent l'incertitude relative sur la valeur de la conductivité thermique des matériaux thermoélectriques à ~ 10 %. A plus haute température, les méthodes de type « Flash » sont plus précises.

Il apparaît donc qu'une mesure de ZT avec une incertitude de mesure de l'ordre ou inférieure à 20% est accessible mais demande un effort expérimental important.

### References

- 1- Burkov, A. T., in *Thermoelectrics Handbook*, edited by Rowe, D. M. (CRC, Boca Raton, 2006).
- 2- Tritt, T. M., in *Thermoelectrics Handbook*, edited by Rowe, D. M. (CRC, Boca Raton, 2006).
- 3- Roberts, R. B., The absolute scale of thermoelectricity, *Philosophical Magazine*, Vol. 36 (1977), pp. 91.
- 4- Roberts, R. B., The absolute scale of thermoelectricity II, *Philosophical Magazine B*, Vol. 43 (1981), pp. 1125.
- 5- Roberts, R. B., The absolute scale of thermoelectricity III, *Philosophical Magazine B*, Vol. 52 (1985), pp. 1147.
- 6- Van der Pauw, L. J., A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape, (<http://electron.mit.edu/~gstele/vanderpauw/vanderpauw.pdf>), *Philips Technical Review*, Vol. 20 (1958), pp. 220.
- 7- Kasl, C. *et al.*, Effects of sample thickness on the van der Pauw technique for resistivity measurements, *Review of Scientific Instruments*, Vol. 76 (2005), pp. 033907.
- 8- Hurd, C. M., *The Hall effect in metals and alloys*, Plenum Press (New-York, 1972), pp. 6.
- 9- Ziman, J. M., *Electrons and phonons*, Oxford university Press (Oxford, 1960), pp. 497.
- 10- Dilhaire, S., in *ce volume* (2008).
- 11- Cape, J. A. *et al.*, Temperature and finite pulse time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity, *Journal of Applied Physics*, Vol. 34 (1963), pp. 1909.
- 12- Quantum-Design, <http://www.qdusa.com/>.
- 13- Anter-Corporation, <http://www.anter.com/TN65.htm>.