



---

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

---

E. Alleno

Institut de Chimie et Matériaux Paris-Est  
Equipe "Chimie Métallurgique des Terres Rares"  
2-8, rue H. Dunant 94320 THIAIS  
FRANCE

# Introduction

Matériau thermoélectrique :  $ZT = \alpha^2 T / \rho \lambda$

$\alpha$  = coefficient Seebeck  
 $\rho$  = résistivité électrique  
 $\lambda$  = conductivité thermique



Rendement des dispositifs thermoélectriques

## Objectifs

1. Montrer comment  $\alpha(T)$ ,  $\rho(T)$ ,  $\lambda(T)$  sont couramment mesurés
2. Matériaux thermoélectriques: éviter des erreurs systématiques de mesure

10% incertitude sur  $\alpha$ ,  $\rho$ ,  $\lambda$   $\rightarrow$  40% incertitude sur  $ZT$  !

---

# Coefficient Seebeck

---

## Définition

Un matériau soumis à un gradient thermique développe un champ électrique

$$\mathbf{E} = \alpha \mathbf{grad}T \quad (\text{en l'absence de courant électrique !})$$

$$\alpha = -dV/dT \quad \alpha: \text{coefficient Seebeck}$$

$\alpha$  tenseur: pas pris en compte ici !

## Mesure différentielle

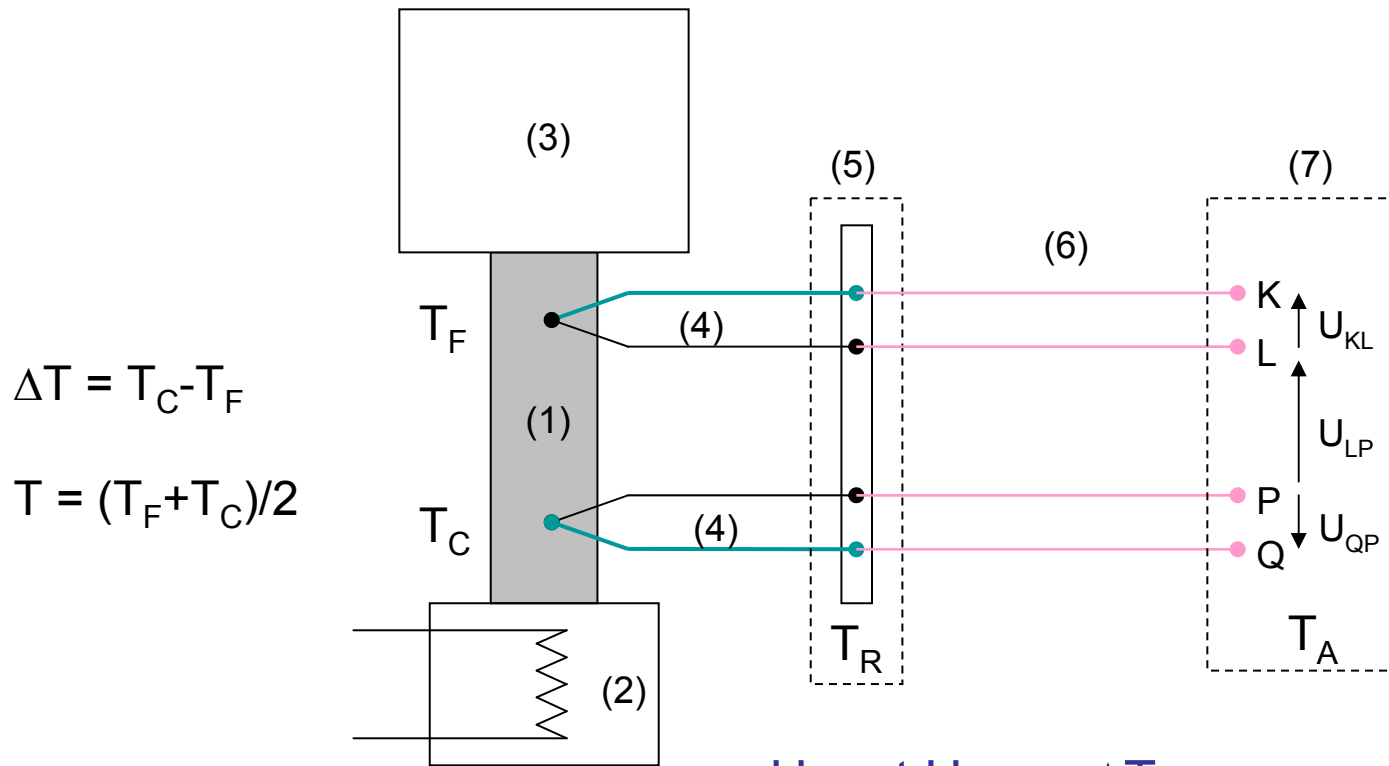
$$\alpha = -\Delta V/\Delta T \quad \Delta T \ll T$$

- $\Delta T$  « fabriquée » et mesurée
- $\Delta V$  mesurée

$$\text{En fait, } \Delta V/\Delta T = (\alpha_0 - \alpha)$$

# Coefficient Seebeck

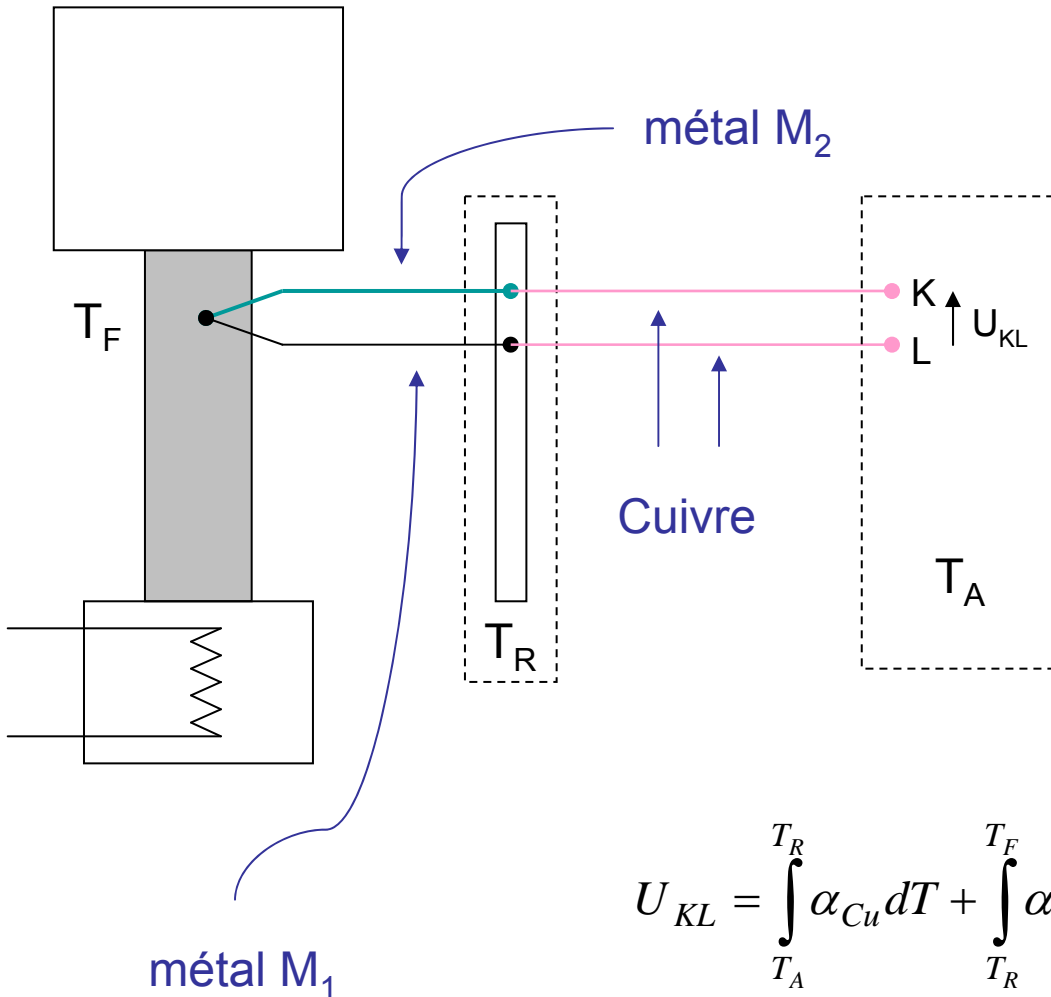
(1) Echantillon; (2) Chauffage; (3) Puit de chaleur; (4) Thermocouples; (5) Jonctions isothermes; (6) Fils de cuivre; (7) Voltmètres



$U_{KL}$  et  $U_{QP} \rightarrow \Delta T$

$U_{LP} \rightarrow \Delta V$

# Coefficient Seebeck



$$U_{XY} = V_X - V_Y$$

$$U_{XY} = \int_Y^X \text{grad} \vec{V} \cdot d\vec{l}$$

$$U_{XY} = - \int_Y^X \vec{E} \cdot d\vec{l}$$

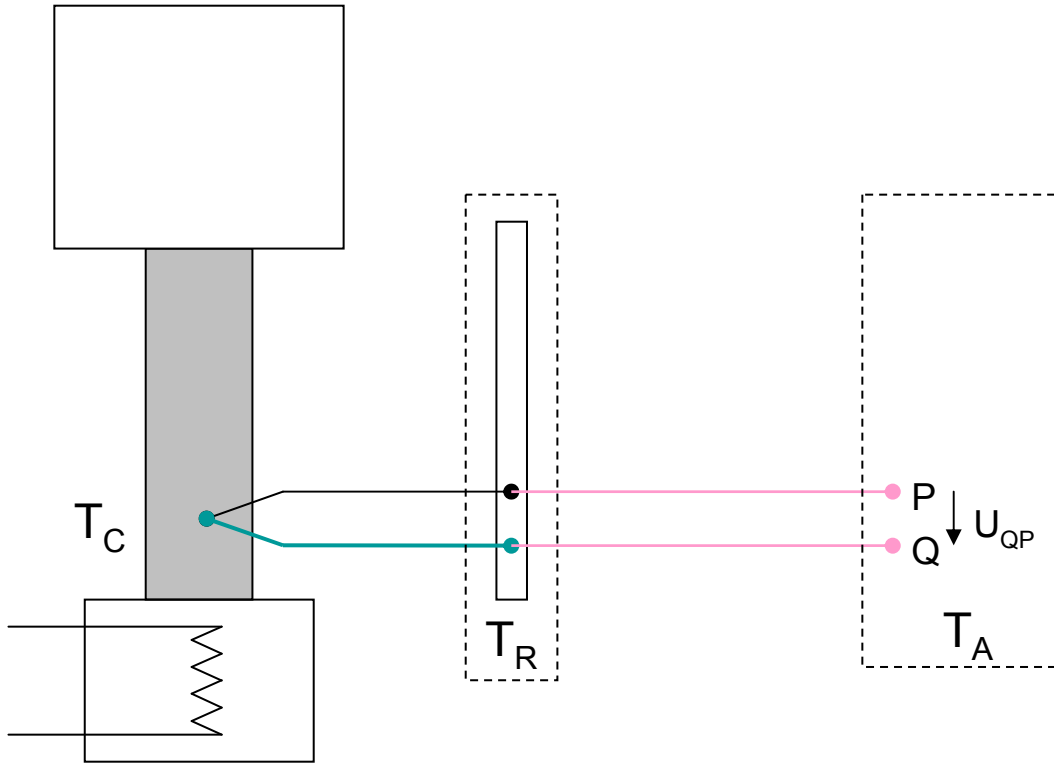
$$U_{XY} = - \int_Y^X \alpha \text{grad} T \cdot d\vec{l}$$

$$U_{XY} = \int_{T_x}^{T_y} \alpha dT$$

$$U_{KL} = \int_{T_A}^{T_R} \alpha_{Cu} dT + \int_{T_R}^{T_F} \alpha_{M2} dT + \int_{T_F}^{T_R} \alpha_{M1} dT + \int_{T_R}^{T_A} \alpha_{Cu} dT$$

$$U_{KL} = \int_{T_R}^{T_F} (\alpha_{M2} - \alpha_{M1}) dT$$

# Coefficient Seebeck



$$U_{QP} = \int_{T_R}^{T_C} (\alpha_{M2} - \alpha_{M1}) dT$$

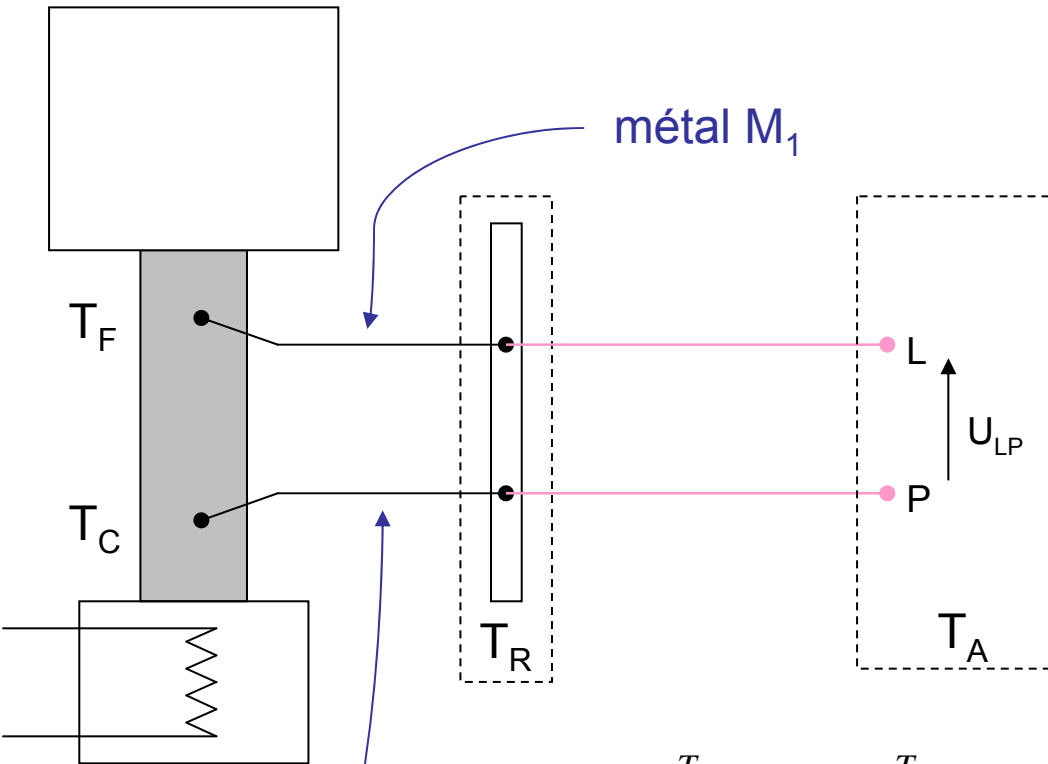
$$U_{QP} - U_{KL} = \int_{T_R}^{T_C} (\alpha_{M2} - \alpha_{M1}) dT - \int_{T_R}^{T_F} (\alpha_{M2} - \alpha_{M1}) dT = \int_{T_F}^{T_C} (\alpha_{M2} - \alpha_{M1}) dT \quad \text{si } T_R = T_R$$

$$\Delta T = \frac{U_{QP} - U_{KL}}{\alpha_{M2} - \alpha_{M1}}$$

si  $\Delta T \ll T$

$$\alpha_{M2} - \alpha_{M1} = dV_{12}/dT$$

# Coefficient Seebeck



$$U_{LP} = \int_{T_A}^{T_R} \alpha_{Cu} dT + \int_{T_R}^{T_F} \alpha_{M1} dT + \int_{T_F}^{T_C} \alpha dT + \int_{T_C}^{T_R} \alpha_{M1} dT + \int_{T_R}^{T_A} \alpha_{Cu} dT$$

$$U_{LP} = \int_{T_F}^{T_C} (\alpha - \alpha_{M1}) dT$$

$$U_{LP} = (\alpha - \alpha_{M1}) \Delta T \quad \text{si } \Delta T \ll T$$

métal M<sub>1</sub>

# Coefficient Seebeck

$$\alpha - \alpha_{M1} = \frac{U_{LP}}{\Delta T} \quad \text{si } \Delta T \ll T$$

$\alpha$  pas directement  $\leftarrow$  il faut connaître  $\alpha_{M1}$  !

## Relation Seebeck - Thomson

$$\alpha_{ref}(T) = \int_0^T \frac{\tau_{ref}(T)}{T} dT \quad \text{Mesure } \tau_{ref} \rightarrow \text{détermination absolue de } \alpha_{ref}$$

## Les meilleurs mesures

Pb [0K-550K]

Cu [100-900K]

Pt [70-1600K]

Roberts, R. B., *Phil. Mag.*, Vol. 36 (1977), pp. 91.

Vol. 43 (1981), pp. 1125.

Vol. 52 (1985), pp. 1147



# Coefficient Seebeck

TABLE 22.1 Thermopower of Lead, Copper, and Platinum

$T$ (K)	$\alpha_{\text{Pb}}$ ( $\mu\text{V/K}$ )	$\alpha_{\text{Cu}}$ ( $\mu\text{V/K}$ )	$\alpha_{\text{Pt}}$ ( $\mu\text{V/K}$ )
7.18	0	—	—
7.18	-0.2	—	—
10	-0.433	—	—
14	-0.707	—	—
18	-0.782	—	—
20	-0.779	—	3.298
30	-0.657	—	4.167
40	-0.575	—	5.139
50	-0.537	—	5.747
60	-0.527	—	6.052
70	-0.531	—	6.033
80	-0.544	—	5.77
90	-0.562	—	5.262
100	-0.583	1.19	4.582
120	-0.631	—	3.286
150	—	1.15	—
160	-0.734	—	0.86
200	-0.834	1.34	-1.184
250	-0.948	—	—
273	-1	1.79	-4.04
300	-1.05	1.94	-4.92
350	-1.16	2.22	-6.33
400	-1.28	2.5	-7.53
450	-1.41	2.78	-8.59
500	-1.56	3.07	-9.53
550	-1.73	3.35	-10.41
600	—	3.62	-11.22
650	—	3.89	-11.98
700	—	4.16	-12.71
750	—	4.43	-13.42
800	—	4.7	-14.14
900	—	5.23	-15.66
1000	—	—	-17.21
1100	—	—	-18.77
1200	—	—	-20.29
1300	—	—	-21.78
1400	—	—	-23.18
1500	—	—	-24.49
1600	—	—	-25.67

---

# Coefficient Seebeck

---

## Pratique

Méthode différentielle applicable à basse (BT) et haute température (HT)

Facile avec matériaux thermoélectriques:  $\alpha \sim 50-100 \mu\text{V.K}^{-1}$   $\delta\alpha/\alpha = 2 \%$

$\Delta T$ : thermocouple, resistor ?

- Thermocouple: compact,  $\Delta V$  et  $\Delta T$  mesurés au même endroit
- Thermocouple: seule solution à HT
- Resistor : insensible au champ magnétique  $\rightarrow \alpha(T, H)$  à BT

$\Delta T$ : contact thermique échantillon – sonde T « irréprochable »

- collage (BT), brasage-soudage (BT&HT), pressage (HT)
- contact direct ou avec « métal » intermédiaire
- résistance thermique maximum entre sonde T – environnement

Test avec métaux élémentaires (très recommandé)

Cu: (+1.9  $\mu\text{V.K}^{-1}$  à 300K); Ni:(-19.5  $\mu\text{V.K}^{-1}$  à 300K)

# Résistivité électrique

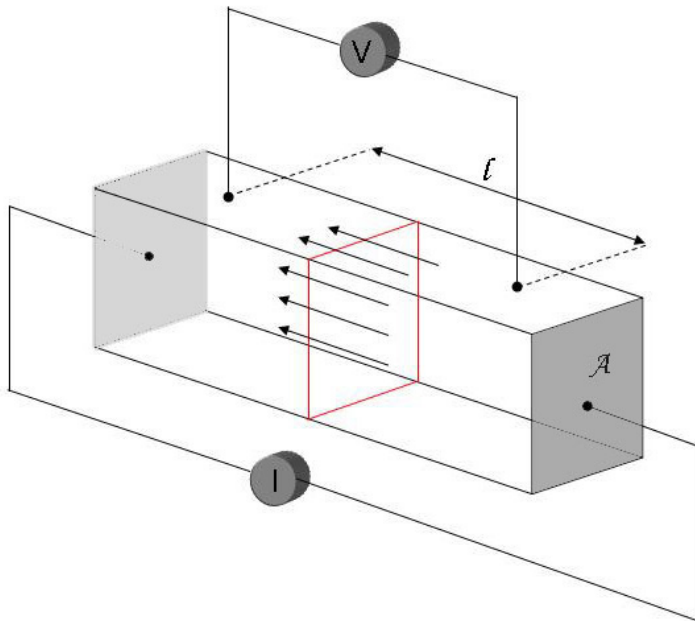
## Définition

Matériau soumis à un courant électrique de densité  $\mathbf{j}$ , champ électrique  $\mathbf{E} = \rho \mathbf{j}$

Valable si  $\text{grad}T = 0$

$\mathbf{E}$  et  $\mathbf{j}$  pas mesurables directement (local)

## Densité de courant et champ uniformes



Avec ces conditions aux limites

$$\mathbf{j} = I/A \quad \text{et} \quad \mathbf{E} = V/l$$

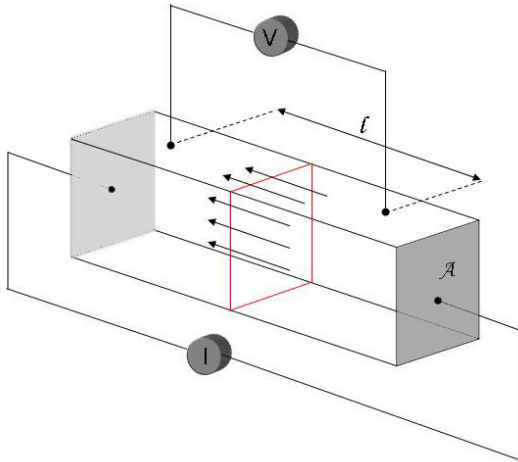
$$\rho = VA/I$$

Incertitude

$$\delta\rho/\rho \sim \delta A/A + \delta l/l$$

# Résistivité électrique

Réalité:  $\text{grad}T \neq 0$



$$V = \rho i l / \mathcal{A} + (\alpha - \alpha_0) \Delta T(l)$$

$\alpha$  et  $\alpha_0$ : Seebeck échantillon et fils de mesure  
 $\Delta T(l)$ : gradient thermique parasite

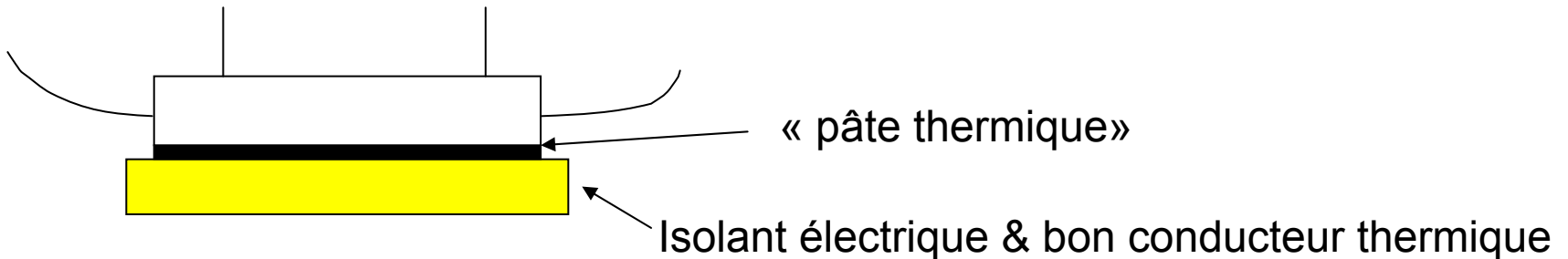
Matériau thermoélectrique

$\alpha$  « grand »  $\sim 100 \mu\text{V.K}^{-1}$

$\lambda$  et  $\rho$  « petits » ( $2 \text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $1 \text{m}\Omega.\text{cm}$ )

-> pire des situations !

1- Ancrage « isotherme »



# Résistivité électrique

## 2- $\Delta T$ extrinsèque

Qualité des contacts: effet Joule dans contact  $i$

Mesure  $i^+ / i^-$

$$(V(i^+) - V(i^-))/2 = \{(\rho il/A + (\alpha - \alpha_0)\Delta T(l)) - (-\rho il/A + (\alpha - \alpha_0)\Delta T(l))\}/2 = \rho il/A$$

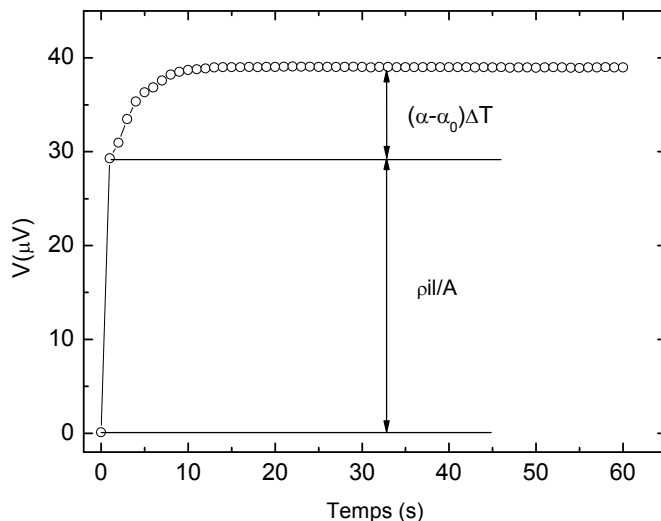
## 3- $\Delta T$ intrinsèque (matériau thermoélectrique)

Effet Peltier:  $\text{grad}T = (\alpha jT - j_Q)/\lambda$       $j_Q$ : le flux de chaleur total

Si adiabatique (cas extrême)  $\text{grad}T = \alpha jT / \lambda$

$$V = \rho il/A + \alpha^2 i l T / A = \rho il/A (1 + ZT) \rightarrow \text{erreur relative} \leq ZT$$

$$V = V_{\text{ohm}}(i) + V_{\text{therm}}(i) \rightarrow \text{commuter } i^+ / i^- \text{ ne marche pas}$$



$V_{\text{ohm}}$  « rapide »  $\tau = 1/RC$

$V_{\text{therm}}$  « lent »  $t_c \sim l^2/D$ , avec  $D$  la diffusivité

Courant constant: mesures « rapides » ( $< 1s$ )

Courant alternatif: le mieux !

# Résistivité électrique

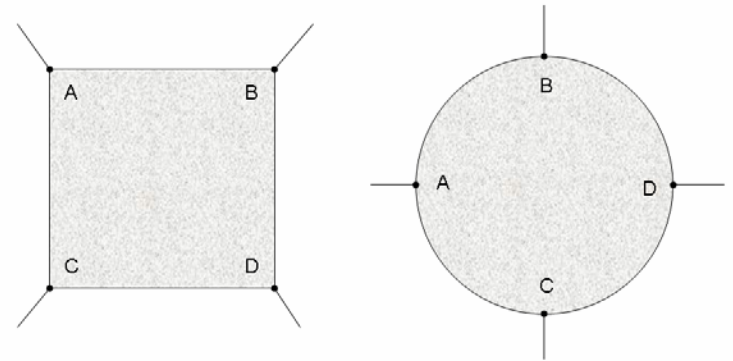
## Inconvénients et avantages de $j$ et $E$ uniformes

(+) méthode de référence ; matériaux anisotropes

(-) barreau section uniforme + faces i métallisés + bon contacts ponctuels V

## Méthode van der Pauw

- matériau isotrope (planaire suffit)
- échantillon sans trous
- lame mince épaisseur  $d$ , forme arbitraire
- contacts à la périphérie

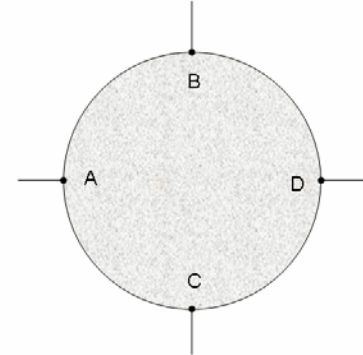
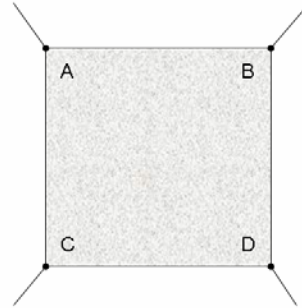


film minces

# Résistivité électrique

## Méthode van der Pauw

$$R_{AB,CD} = U_{CD}/i_{AB}$$
$$R_{AC,BD} = U_{BD}/i_{AC}$$



$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \times \frac{R_{AB,CD} + R_{AC,BD}}{2} \times f$$

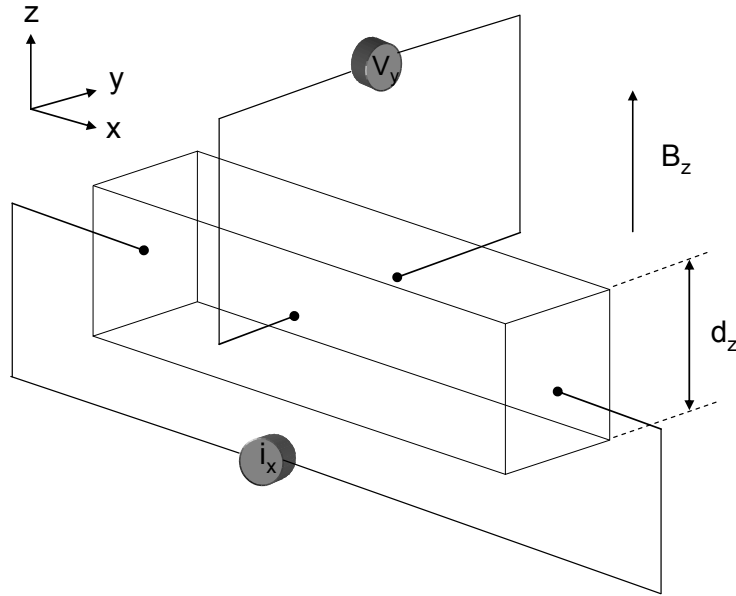
$$f = 1 \text{ si } R_{AB,CD}/R_{AC,BD} < 1,5$$

## Remarques

- $\delta\rho/\rho \sim (l/D)^2 + \delta d/d$  avec  $l$  taille contact et  $D$  diamètre ou coté
- $d \ll D$  pas nécessaire:  $d \sim D/2$
- recommandations 1 + 2 + 3 s'appliquent aussi

# Effet Hall

Densité de porteur:  $n = 1/R_H e$  (1 bande)  $\rightarrow \alpha$  et  $\rho$



$$R_H = \frac{E_y}{j_x B_z} \quad (1)$$

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

$$R_H = \frac{(V_y(+B_z, +i_x) - V_y(-B_z, +i_x) - V_y(+B_z, -i_x) + V_y(-B_z, -i_x)) \times d_z}{4 \times i_x B_z} \quad (3)$$

Effets magnétothermiques !

- Nernst:  $E_y = N \cdot B_z \cdot dT/dx \rightarrow (3)$  OK
- Righi-Leduc:  $dT/dy = S \cdot B_z \cdot dT/dx \rightarrow (3)$  OK
- Ettinghausen:  $dT/dy = P \cdot B_z \cdot j_x \rightarrow (3)$  + courant alternatif (fréquence  $\sim$  qq 10Hz)



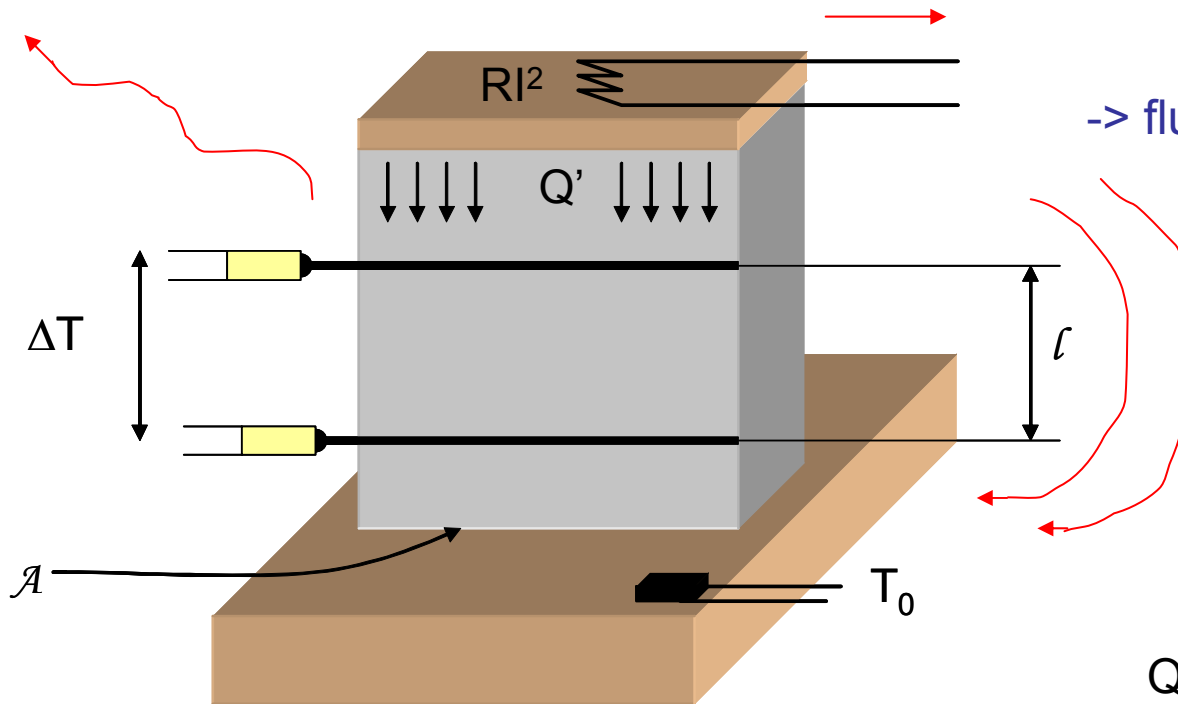
# Conductivité thermique

## Haute température

Méthode «Flash» -> Stefan Dilhaire

## Basse température

Méthode stationnaire



$$j_Q = -\lambda \text{grad}T \quad (j=0)$$

-> flux et gradients uniformes

$$J_q = Q'/A \text{ et } \text{grad}T = \Delta T / l$$

$$\lambda = \frac{Q'l}{A\Delta T}$$

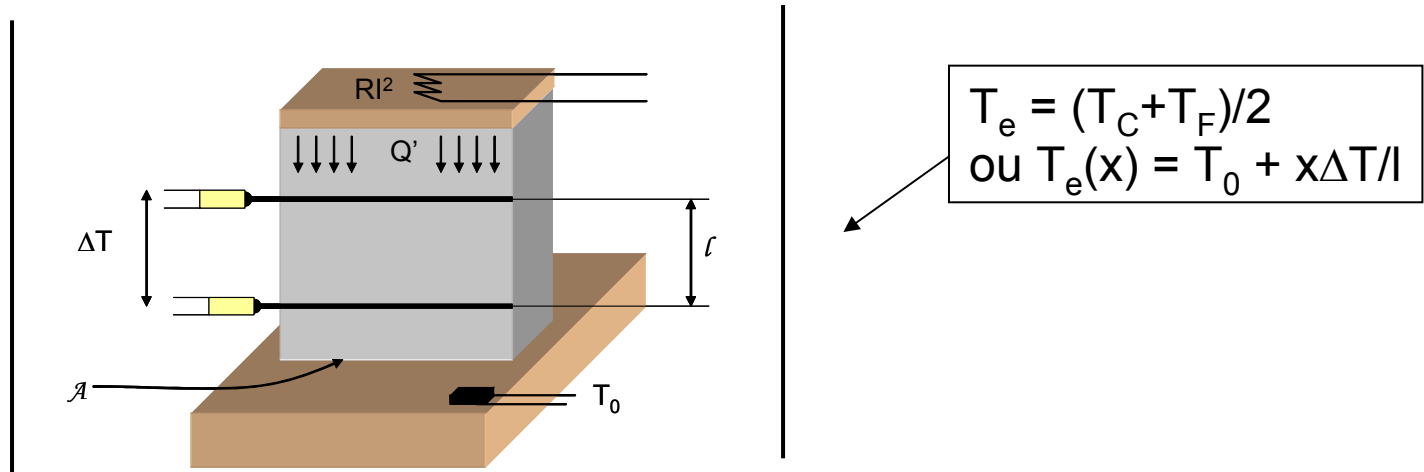
Problème

$$Q' = RI^2 - P_{\text{conv}} - P_{\text{cond}} - P_{\text{rad}}$$

# Conductivité thermique

## Pratique

- Vide ( $p \sim 10^{-4}$  mbar)  $\rightarrow P_{\text{conv}} = 0$
- Diminuer section et allonger longueur des fils  $\rightarrow P_{\text{cond}} = 0$
- Ecrans à température contrôlée  $\rightarrow P_{\text{rad}} \rightarrow 0$ ;  $\delta\lambda/\lambda \sim 5-10\%$



Ecrans pas suffisants quand T augmente

$$P_{\text{rad}} = \varepsilon\sigma_{\text{SB}}S(T^4 - T_e^4)$$

$$P_{\text{rad}} \sim T^3\delta T$$

Vers  $T \sim 200-300\text{K}$ ,  $P_{\text{rad}}/Q' \sim \text{qq}\%$  ou qq 10%  $\rightarrow$  Méthode « Flash »

---

# Conclusions

---

## Matériaux thermoélectriques

- $\alpha$ : concept contre-intuitif mais mesures précises facilement
- $\rho$ : concept simple mais erreurs systématiques possibles
- $\lambda$ : concept simple mais mesures délicates
- ZT: efforts pour faire mieux que 20 % incertitude

Merci de votre attention !