

## **DOSSIER DE CANDIDATURE A UNE ALLOCATION DE RECHERCHE POUR LA RENTREE 2016**

**Titre de la thèse :** Etude des phénomènes de transport thermique dans des systèmes de couches minces et applications énergétiques

**Laboratoire d'accueil ULCO :** Unité de Dynamique et Structures des Matériaux Moléculaires (UDSMM)

Web : <http://www.univ-littoral.fr/recherche/docs/UDSMM.pdf>

**Directeur de thèse ULCO :** Pr Abdelhak HADJ SAHRAOUI

**Partenaire étrangers si identifié (noms de la structure de recherche et du codirecteur étranger) :** Laboratoire de Physique Appliquée (LPA) , Université Libanaise , Beyrouth  
Codirecteur de thèse : Ziad HERRO

**-Thématique :** énergies propres et renouvelables

## **\*LABORATOIRE D'ACCUEIL**

Nom du laboratoire d'accueil : Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (EA 4476 ULCO)

Nombre de HDR dans le laboratoire : **9**

Nombre de thèses encadrées dans le laboratoire (rentrée 2014) : **12**

Durée moyenne des thèses soutenues dans le laboratoire, sur la période 2010-2014 : **44 mois**

## **ENCADREMENT**

Nom, Prénom du directeur de laboratoire : Pr Abdelhak HADJ SAHRAOUI

Nom, Prénom du directeur de thèse (si différent du directeur de laboratoire) : Pr Abdelhak HADJ SAHRAOUI, Pr Ziad HERRO (Université Libanaise)

Nombre de doctorats en préparation sous la direction du directeur de thèse : **3**

Encadrant : Mathieu BARDOUX

Avis détaillé du directeur de thèse :

La résolution des problèmes liés à la demande grandissante en énergie passe par le développement de méthodes de production d'énergie plus respectueuses de l'environnement – les énergies durables – et par l'optimisation des processus consommateurs d'énergie. Les matériaux qui seront étudiés dans ce cadre sont en lien avec des applications sur lesquelles nous travaillons dans le domaine énergétique (systèmes thermoélectriques) ou récemment dans celui du froid (systèmes électrocaloriques). L'objectif de cette thèse est d'étudier les phénomènes de transport thermique dans des films minces de ces matériaux, dans le but de mieux comprendre et anticiper leurs comportements lorsqu'ils sont utilisés dans ces systèmes.

Signature du directeur de thèse  
Prof. A Hadj Sahraoui



Avis détaillé du directeur de laboratoire :

Le projet proposé est un sujet qui entre dans les thématiques innovantes de notre laboratoire dans le cadre du Contrat quinquennal d'Etablissement. Ce projet associe un jeune Maître de Conférences recrutés il y a 3 ans. Il s'inscrit dans l'un des trois thèmes principaux du Laboratoire : « Phénomènes de transport thermique – matériaux pour l'énergie ». Ces dernières années, nous avons consenti au sein du laboratoire un effort important afin d'orienter nos thèmes de recherche dans le sens des axes prioritaires de notre université qui tiennent compte des priorités de la région et des collectivités territoriales dans le domaine de la recherche et de l'innovation. Ce projet vient compléter et consolider les travaux dans le domaine de l'énergie que nous avons commencé depuis quelques années. Il s'inscrit pleinement dans l'un

des axes de recherche principaux de l'ULCO : « Environnement, milieux littoraux, développement durable ». J'émetts un avis très favorable à cette demande  
Le travail proposé permettra de renforcer les compétences développées au sein des deux laboratoires partenaires (LPA de l'UL et l'UDSMM de l'ULCO). Le renforcement de la collaboration pourra conduire au dépôt de projets de recherche communs.

Signature du directeur de laboratoire

A. Hadj Sahraoui



### **PROJET DE THESE**

Intitulé du projet de thèse : **Étude des phénomènes de transport thermique dans des systèmes de couches minces de matériaux dédiés aux nouvelles technologies pour l'énergie**

Domaine scientifique :

Résumé (1/2 page maxi.) :

Les films minces sont présents dans de nombreuses technologies et peuvent faire l'objet d'études pour des raisons fondamentales et applicatives. D'un point de vue fondamental, le transfert de chaleur aux échelles submicrométriques est modifié par rapport aux matériaux sous formes massives en raison de l'effet de confinement spatial propre aux nanostructures. Mieux comprendre ces mécanismes permettra d'améliorer le dimensionnement des composants dans les nouvelles technologies pour l'énergie (NTE) ayant recours à l'utilisation matériaux en couches minces..

La photoréflectance est une technique photothermique bâtie autour d'un dispositif de type pompe-sonde, dont la haute fréquence de fonctionnement permet de sonder la matière sur de faibles épaisseurs. Elle est ainsi particulièrement adaptée à l'étude des couches minces qui interviennent dans de très nombreux dispositifs (composants électroniques, diodes laser, générateurs thermoélectriques, systèmes de refroidissement par effet électrocalorique, etc).

L'objectif de cette thèse est donc d'étudier les phénomènes de transport thermique dans les films minces de matériaux dédiés aux NTE.

Le but est de mieux comprendre et d'anticiper les comportements des matériaux nanostructurés. Les matériaux qui seront étudiés dans ce cadre sont en lien avec des applications sur lesquelles nous travaillons dans le domaine énergétique (systèmes thermoélectriques) ou dans celui du froid ( systèmes électrocaloriques).

Projet de thèse (5 pages maxi.) :

**Développer sur cinq pages :**

- Le sujet de recherche choisi et son contexte scientifique**
- L'état du sujet dans le laboratoire et l'équipe d'accueil**
- Le programme et l'échéancier de travail**

- **Les retombées scientifiques et économiques attendues**
- **Les collaborations prévues et une liste de 10 publications maximum portant directement sur le sujet**

### **Sujet de recherche et contexte scientifique**

#### **Étude des phénomènes de transport thermique dans des systèmes de couches minces de matériaux dédiés aux nouvelles technologies pour l'énergie**

Les films minces sont présents dans de nombreuses technologies et peuvent faire l'objet d'études pour des raisons fondamentales et applicatives. D'un point de vue fondamental, le transfert de chaleur aux échelles submicrométriques est modifié par rapport aux matériaux sous formes massives en raison de l'effet de confinement spatial propre aux nanostructures. L'effet de confinement introduit une diminution de la diffusivité thermique lorsque les échelles sont inférieures au micromètre, se référer uniquement aux données de la littérature disponibles pour des échantillons massifs (bulk) conduirait à des erreurs de dimensionnement. C'est pourquoi, mesurer les paramètres thermiques de films minces et modéliser le transfert de chaleur dans ces systèmes est important d'un point de vue théorique pour comprendre les mécanismes physiques sous-jacents, mais également d'un point de vue applicatif. En effet, ces phénomènes de transfert de chaleur déterminent l'efficacité énergétique des systèmes nanostructurés. [1]. Mieux comprendre ces mécanismes permettra d'améliorer le dimensionnement des technologies ayant recours à ces systèmes.

Dans le cadre de cette thèse seront étudiés dans un premier temps des films minces de divers matériaux thermoélectriques. Rappelons que ces matériaux exploitent l'effet Seebeck pour convertir un gradient de température en une tension électrique. Leurs performances énergétiques sont reliées à un facteur de mérite qui dépend de trois grandeurs : conductivité thermique, conductivité électrique et coefficient de Seebeck. Des travaux théoriques ont montré que l'utilisation de nanostructures, et particulièrement de couches minces, pouvait améliorer considérablement l'efficacité du phénomène [2].

Seront également étudiés des couches minces de matériaux ferroélectriques dédiés à l'exploitation de l'effet électrocalorique pour le refroidissement actif. L'effet électrocalorique est un processus thermodynamique réversible lié à l'orientation des dipôles d'un matériau polaire isolant : l'application d'un champ électrique conduit à une augmentation de l'ordre de ces dipôles et conséquemment à une diminution de l'entropie. A l'inverse, l'annulation du champ permet au matériau de relaxer en augmentant son entropie. Ces variations d'entropie sont à l'origine de variations de température. Récemment, la découverte d'un effet électrocalorique géant dans des films minces a relancé l'intérêt pour les matériaux électrocaloriques [3].

L'intérêt pour ces matériaux entraîne un besoin croissant pour une meilleure compréhension des mécanismes physiques à l'œuvre dans ces systèmes fortement anisotropes, dont les propriétés thermiques se révèlent fondamentalement différentes des propriétés des matériaux massifs, à mesure que l'épaisseur des couches se rapproche du libre parcours moyen des phonons. Et cette compréhension nécessite des instruments permettant de mesurer des températures précisément localisées. C'est pourquoi l'équipe souhaite utiliser les techniques photothermiques pour mesurer les paramètres thermiques de matériaux d'épaisseurs submicrométriques.

Les méthodes photothermiques permettent de mesurer, sans contact, et avec précision, les caractéristiques thermiques de matériaux variés. Elles présentent un certain nombre d'avantages pour l'étude des propriétés de ces couches minces. En particulier, les temps de réponse d'une sonde optique couplée à une détection synchrone sont suffisamment courts pour permettre de sonder la matière aux échelles submicrométriques. De plus, les longueurs d'onde visible employées permettent une résolution plus fine que les méthodes de thermographie infrarouge [4,5].

La technique photothermique la plus adaptée à l'étude des couches minces est la « photoréflectance ». Il s'agit d'un microscope photothermique bâti autour d'un dispositif de type pompe-sonde :

- ? un laser Argon (514 nm) couplé à un modulateur acousto-optique chauffe le matériau étudié à une fréquence élevée (de l'ordre du MHz)
- ? une diode laser (670 nm) et une photodiode permettent de mesurer la variation de réflectivité du matériau, et donc sa variation de température
- ? la mesure est effectuée pour différentes distances pompe-sonde.

Ces mesures conduisent à deux types de courbes : amplitude et phase du signal en fonction de la distance au point source. Les pentes de ces graphes permettent de déterminer les caractéristiques thermiques du matériau étudié [6] : conductivité thermique et diffusivité thermique.

Les échantillons de couches minces à étudier se présentent sous forme d'un dépôt sur un substrat de faible conductivité thermique, verre ou wafer silicium la plupart du temps. Afin d'assurer les conditions de haute réflectivité que nécessitent les mesures optiques, le matériau à étudier peut être recouvert d'une couche d'or optiquement opaque (>80nm). Cette couche d'or pourra servir également de source de chaleur, via un dispositif électrique (fil chauffant) ou optique (source laser).

Outre l'étude des caractéristiques du matériau, ce dispositif pourra être adapté pour effectuer des mesures d'imagerie thermique de composants en fonctionnement [7].

L'objectif de cette thèse est donc d'étudier les phénomènes de transport thermique dans les couches minces, dans le but de mieux comprendre et anticiper les comportements des matériaux nanostructurés. Les matériaux qui seront étudiés dans ce cadre sont en lien avec des applications sur lesquelles nous travaillons dans le domaine énergétique (systèmes thermoélectriques) ou dans celui du froid (systèmes électrocaloriques).

### **Etat du sujet dans le laboratoire et l'équipe d'accueil**

Notre laboratoire développe depuis longtemps des thématiques de recherche sur l'élaboration et la caractérisation de matériaux fonctionnels pour des applications dans les domaines électronique, optique, ou thermique [8,9], et son expertise est reconnue au niveau international dans la caractérisation des propriétés thermophysiques et électroniques de matériaux solides ou liquides [10].

Nous disposons également d'un savoir-faire reconnu dans le domaine des mesures photothermiques [11] et dans l'étude des matériaux thermoélectriques [12] et de composants optoélectroniques[7], savoir-faire que nous cherchons en permanence à développer.

Récemment, notre laboratoire a, par exemple, développé des méthodes permettant la caractérisation de l'effet thermoélectrique ou des propriétés de transport sous l'effet d'un champ électrique [13].

Enfin, les mesures de polarisation électrique de matériau constituent des techniques usuelles dans notre laboratoire pour caractériser la réponse de matériaux ferroélectriques à un champ électrique [14-17]. Notre laboratoire dispose donc des compétences et moyens pour la caractérisation et la modélisation des matériaux électrocaloriques.

Le laboratoire possède également l'expertise nécessaire pour l'élaboration d'échantillons en couches minces d'oxydes, notamment à base d'oxydes ferroélectriques [15] (site de Calais). Ce large spectre de compétences nous offrira souplesse et réactivité dans l'élaboration et la caractérisation des matériaux qui seront étudiés au cours de la thèse, en coopération entre les deux sites de Dunkerque et de Calais.

### **Programme et échéancier de travail**

Le programme proposé est le suivant :

- Première année : Étude bibliographique. Tests de validation du dispositif photothermique sur des matériaux de référence (wafer de silicium, matériaux massifs...). Choix des matériaux étudiés pour les différentes applications envisagées ;
- Deuxième année : Etude, caractérisation et modélisation des phénomènes de transport thermiques dans des systèmes de couches minces destinés à différentes applications.
- Troisième année : Exploitation des résultats et rédaction

### **Retombées scientifiques et économiques attendues**

Ce projet permettra des avancées dans la compréhension des phénomènes de transport thermique dans les matériaux en couches minces. Il permettra aussi l'étude de leurs propriétés thermoélectriques ou électrocaloriques. Ces propriétés interviennent dans de nombreuses applications liées à la valorisation d'énergies fatales ou au refroidissement. Cette compréhension fine de ces phénomènes de transport thermique permettra d'améliorer le dimensionnement des composants dans les nouvelles technologies pour l'énergie (NTE) ayant recours à l'utilisation de matériaux en couches minces et de réduire la fréquence des défaillances de ces composants, réduisant ainsi le coût d'exploitation de ces systèmes.

### **Collaborations**

Cette thèse sera dirigé en cotutelle et en collaboration avec le **Laboratoire de Physique Appliquée (LPA) de l' Université Libanaise à Beyrouth**. Ce laboratoire développe depuis plusieurs années une thématique autour de l'élaboration et la caractérisation de couches minces.

### **Références bibliographiques (en gras les publications de membres du laboratoire)**

- [1] *Developments and trends in thermal management technologies*, Report of a DTI global watch mission, (2006).
- [2] K. McEnaney, D. Kraemer, Z. Ren, G. Chen, J. Appl. Phys., 110, 074502 (2011).
- [3] Mischenko, A. S., Zhang, Q., Scott, J. F., Whatmore, R. W., & Mathur, N. D. (2006). Giant electrocaloric effect in thin-film  $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ . *Science*, 311(5765), 1270-1271.
- [3] J. Parasuraman, Ph. Basset, M. Bardoux, *Development of vertical superlattices in silicon for on-chip thermal management*, IEEE Prime 2010
- [4] G. Tessier, M. Bardoux, C. Filloy, C. Boue, D. Fournier, *Back side thermal imaging of integrated circuits at high spatial resolution*, Appl. Phys. Lett., 90, 2007
- [5] G. Tessier, M. Bardoux, C. Filloy, C. Boue, D. Fournier, *High resolution thermal imaging inside integrated circuits*, Sensor Review, 27, 2007
- [6] C. Frétnigny, JP. Roger, V. Reita et D. Fournier, *Analytical inversion of photothermal measurements : Independent determination of the thermal conductivity and diffusivity of a conductive layer deposited on an insulating substrate*. Journal of Applied Physics, 102, 2007
- [7] M. Bardoux, A. Bousseksou, G. Tessier, S. Bouchoule et D. Fournier , *Thermoreflectance imaging of laser diodes and vcsels*, Optics and Lasers in Engineering, 2008
- [8] Fasquelle, D., Députier, S., Mascot, M., Uschanoff, N., Bouquet, V., Demange, V., ... & Carru, J. C. (2013). Lead-Free Oxide Thin Films for Gas Detection. *Advanced Materials Research*, 789, 105-111.
- [9] Boussoualem, Y., Ismaili, M., Buisine, J. M., Binet, C., Joly, G., & Nguyen, H. T. (2009). Dielectric and electro-optical properties of a photosensitive liquid crystal. *Liquid Crystals*, 36(9), 899-905.
- [10] Depriester, M., Hadj Sahraoui, A., Hus, P., & Roussel, F. (2009). Transport properties in heterogeneous compacted granular media made of carbon nanotubes and potassium bromide. *Applied Physics Letters*, 94(23), 231910-231910.
- [11] Kuriakose, M., Depriester, M., Dadarlat, D., & Sahraoui, A. H. (2013). Improved methods for measuring thermal parameters of liquid samples using photothermal infrared radiometry. *Measurement Science and Technology*, 24(2), 025603.
- [12] D. Dadarlat, M. Streza, R. Chan Yu King, F. Roussel, M. Kuriakose, M. Depriester, , A. Hadj Sahraoui, *The Photothermoelectric (PTE) Technique, an Alternative to Photothermal Calorimetry*, Meas. Scie. and Tech. (A paraître) (2013).
- [13] Kuriakose, M., Depriester, M., King, R. C. Y., Roussel, F., & Sahraoui, A. H. (2013) Use of Photothermally Generated Seebeck Voltage for Thermal Characterization of Thermoelectric Materials. *Journal of Electronic Materials*, 1-4 , DOI : 10.1007/s11664-013-2853-z

[14] Cherfi, Y., Hemine, J., Douali, R., Beldjoudi, N., Ismaili, M., Leblond, J. M., ... & Daoudi, A. (2010). Linear and non-linear dielectric properties of a short-pitch ferroelectric liquid crystal stabilized by a polymer network. *The European Physical Journal E*, 33(4), 335-342.

[15] G. HOUZET, K. BLARY, S. LEPILLIET, D. LIPPENS, L. BURGNIES, G. VELU, J.-C. CARRU, E. NGUEMA, P. MOUNAIX "Ionic polarization occurrence in BaSrTiO<sub>3</sub> thin film by THz-Time domain spectroscopy" *Ferroelectrics*, vol. 430, pp. 36-41 (2012)