



**DOSSIER DE CANDIDATURE
A UNE ALLOCATION DE RECHERCHE
POUR LA RENTREE 2019**

Titre de la thèse : *Étude du confinement thermique dans les couches minces, et applications dans des matériaux électrocaloriques*

Laboratoire d'accueil ULCO : Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (UDSMM), EA 4476-ULCO

Priorité du laboratoire, tous supports de financements confondus : 1/6

Directeur de thèse ULCO : A. Hadj Sahraoui, Professeur

LIBAN – Université Libanaise

Pour ce dispositif, merci d'indiquer en plus :

- le nom du codirecteur étranger et le laboratoire partenaire

- Thématique :

- (1) La qualité de l'air
- (2) Le milieu aquatique
- (3) L'obésité, la nutrition et les activités sportives
- (4) Les énergies propres et renouvelables
- (5) La gestion et le traitement des déchets
- (6) L'urbanisme

LIBAN – CNRS Libanais

Pour ce dispositif, merci d'indiquer en plus :

- le nom du codirecteur étranger et le laboratoire partenaire

- Thématique :

- (1) La qualité de l'air
- (2) Le milieu aquatique
- (3) L'obésité, la nutrition et les activités sportives
- (4) Les énergies propres et renouvelables
- (5) La gestion et le traitement des déchets
- (6) L'urbanisme



***LABORATOIRE D'ACCUEIL**

Nombre de HDR dans le laboratoire : **10**

Nombre de thèses encadrées dans le laboratoire (rentrée 2018) : **12**

Durée moyenne des thèses soutenues dans le laboratoire, sur la période 2014-2018 :
44 mois

ENCADREMENT

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

Nom, Prénom du directeur de thèse ULCO : Abdelhak HADJ SAHRAOUI, Professeur

Nom, Prénom du codirecteur de thèse Université Libanaise : Ziad HERRO

Co-encadrants ULCO : Mathieu BARDOUX, MCF, Stéphane LONGUEMART, MCF HDR

Co-encadrant Université Libanaise :

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

PROJET DE THESE

Intitulé du projet de thèse : **Étude du confinement thermique dans les couches minces, et applications dans des matériaux électrocaloriques**

Domaine scientifique : Énergie

Résumé (1/2 page maximum)

Lorsqu'un matériau diélectrique est soumis à un champ électrique, l'alignement des dipôles du matériau conduit à une diminution de l'entropie du système, et par conséquent à une augmentation adiabatique de la température du matériau. À l'inverse, l'annulation du champ entraîne une augmentation de l'entropie du système et de ce fait absorption de chaleur. Ce phénomène est envisagé pour la réalisation de systèmes de refroidissement s'affranchissant des systèmes basés sur des cycles de compression/détente, énergivores, encombrants et bruyants.

Pour maximiser l'efficacité du système électrocalorique, il est nécessaire de fabriquer des empilements de matériaux en couches minces (nanométriques), dont les propriétés thermiques diffèrent-elles sensiblement des propriétés du matériau massif. C'est pourquoi ces propriétés et leurs évolutions doivent être mesurées à l'aide de techniques métrologiques adaptées, comme la thermoréfectance, puis modélisées afin d'être mieux comprises.



Le doctorant mènera une étude systématique des propriétés thermiques de couches nanométriques en fonction de l'épaisseur du matériau. Il procèdera à la synthèse des échantillons, à leur caractérisation thermique, et à la modélisation des phénomènes de confinement à l'intérieur des couches. Il s'intéressera en particulier à des matériaux présentant un fort effet électrocalorique, en vue d'applications dans le domaine de la réfrigération.

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 du confinement thermique dans les couches minces, et applications dans des matériaux électrocaloriques

Le transfert thermique dans les matériaux solides est le produit de plusieurs phénomènes : conduction par les électrons de valence, vibrations du réseau (phonons) et interactions de ces particules entre elles ou avec leur environnement (impuretés, interfaces, joints de grains...). Or, lorsque les dimensions d'une couche se réduisent jusqu'à approcher le libre parcours moyen des particules transportant la chaleur, des phénomènes de confinement apparaissent, qui réduisent ce libre parcours et entravent par conséquent la conduction de chaleur. Ainsi, les propriétés thermiques du matériau en couches nanométriques diffèrent-elles sensiblement des propriétés du matériau massif [1].

Or, les matériaux en couches minces ou nanostructurés occupent une place croissante dans différents domaines : nanoélectronique, optoélectronique, mais également systèmes énergétiques, avec le développement des super-réseaux utilisant les propriétés de matériaux thermoélectriques [2].

L'effet électrocalorique (ECE) se produit lorsqu'un matériau diélectrique est soumis à un champ électrique. L'alignement des dipôles du matériau conduit à une diminution de l'entropie du système, et par conséquent à une augmentation adiabatique de la température du matériau. À l'inverse, l'annulation du champ entraîne une augmentation de l'entropie du système et de ce fait une absorption de chaleur. Ce phénomène est envisagé pour la réalisation de systèmes de refroidissement s'affranchissant des systèmes basés sur des cycles de compression/détente, énergivores, encombrants et bruyants.



Bien que cet effet ait été découvert dès 1930, les variations de température étaient trop faibles et ce n'est qu'à partir des années 60 que les travaux se sont intensifiés. Toutefois, ces travaux ont été abandonnés car les variations de températures restaient faibles ($\Delta T < 1K$) pour en envisager une exploitation. Récemment, la découverte d'un effet électrocalorique géant par Mischenko et al. dans des films minces (jusqu'à 12K) a relancé l'intérêt pour les matériaux électrocaloriques [3]. Des modules de refroidissement ont ainsi été proposés sous forme de couches successives de matériaux électrocaloriques.

Afin d'obtenir un système de refroidissement efficace, on cherche à la fois à minimiser l'épaisseur du matériau électrocalorique tout en maximisant le volume. Pour obtenir ce résultat en apparence paradoxal, les recherches actuelles s'orientent vers des empilements de couches minces, d'épaisseurs nanométriques. Afin que l'ensemble demeure efficace, il importe de maximiser la conductivité thermique des couches minces, mais également de minimiser les résistances thermiques d'interface entre les couches empilées. C'est pourquoi l'étude de ces paramètres est un élément crucial pour ces applications de refroidissement. La faible épaisseur des couches a des conséquences importantes sur la dynamique des phénomènes, puisqu'elle entraîne des transferts de chaleur sur des temps très courts. Il importe donc d'étudier ces matériaux à l'aide d'instruments offrant une résolution élevée, dans le domaine spatial, mais aussi dans le domaine temporel. C'est pourquoi le microscope photothermique est une technique particulièrement bien adaptée à ce type d'étude.

Ce microscope photothermique est bâti autour d'un dispositif de type pompe-sonde :

- un laser pompe à 532nm, couplé à un modulateur acousto-optique, chauffe le matériau étudié à une fréquence élevée (plusieurs centaines de kHz)
- une laser sonde à 670nm est réfléchi sur l'échantillon, une photodiode permet de mesurer la variation de réflectivité du matériau, et donc sa variation de température
- la mesure est effectuée pour différentes distances pompe-sonde grâce à un système de déplacement de faisceau laser, ce qui permet d'étudier le transfert de la chaleur au sein de la couche.

Ces mesures conduisent à deux types de courbes : amplitude et phase du signal en fonction de la distance au point source. Un modèle de propagation de chaleur à trois dimensions, couplé à une procédure d'ajustement numérique, conduit à déterminer la conductivité thermique et la diffusivité thermique du matériau, ainsi que les résistances d'interface.

Afin de mieux comprendre les phénomènes de confinement dans les couches minces, nous devons étudier l'évolution des propriétés thermiques en fonction de l'épaisseur des couches. Or, si différents matériaux ont été caractérisés, pour des



épaisseurs variées, il manque actuellement une étude systématique de l'évolution de ces propriétés, couplée à un modèle d'évolution.

L'objectif de cette thèse est donc de mener une étude systématique des propriétés thermiques de couches minces de matériaux électrocaloriques. Cette étude devra permettre de proposer un modèle prédictif de l'évolution de ces paramètres, conductivité et diffusivité, en prenant en compte les différents effets affectant le déplacement des électrons et des phonons au sein de la matière. Outre ces avancées dans la compréhension fondamentale du phénomène de confinement, les travaux menés permettront également de préciser les épaisseurs pertinentes pour les couches de matériaux électrocaloriques, dans l'objectif d'applications en refroidissement.

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 [4,5], et son expertise est reconnue au niveau international dans la caractérisation des propriétés thermophysiques et électroniques de matériaux solides ou liquides [6].

En particulier, l'équipe Phénomènes de Transport Thermique dispose d'un savoir-faire reconnu dans le domaine des mesures photothermiques [7] et dans l'étude des matériaux thermoélectriques [8] ou électrocaloriques, savoir-faire que nous cherchons en permanence à développer.

Ces dernières années, deux thèses ont notamment été entreprises sur le thème de l'effet électrocalorique et sur celui de la caractérisation des couches minces. Ces deux thèses nous ont permis, d'une part de renforcer notre expertise dans le domaine de l'ECE[9], d'autre part de mettre au point une méthode robuste et précise pour la détermination des paramètres thermiques au sein de systèmes multicouches : conductivité et diffusivité des couches minces, mais également résistances d'interfaces [10]. Les travaux proposés ici se placent donc au point de convergence d'efforts menés depuis plusieurs années, et constituent leur prolongation naturelle.

Programme et échéancier de travail

Le programme proposé est le suivant :

- Premier semestre, étude bibliographique : effet électrocalorique, modèles de propagation de la chaleur dans les matériaux, simulations numériques et



ajustement numérique sur des données simulées. Choix de matériaux d'intérêt énergétique - Université Libanaise

- Deuxième semestre : prise en main du dispositif photothermique, étude systématique de l'évolution des propriétés thermiques en fonction de l'épaisseur des couches, sur des échantillons modèles de configuration simple (système deux couches) – ULCO
- Troisième semestre : synthèse de couches minces de matériaux identifiés pour leurs propriétés électrocaloriques, à différentes épaisseurs – Université Libanaise
- Quatrième semestre : mesures thermiques sur les échantillons synthétisés, détermination de leurs propriétés thermiques, étude systématique en fonction de l'épaisseur - ULCO
- Cinquième et sixième semestres : modélisation des phénomènes de confinement au sein des couches et rédaction de thèse – Université Libanaise et ULCO.

Retombées scientifiques et économiques attendues

Ce projet permettra des avancées dans la compréhension des phénomènes de confinement thermique dans les matériaux en couches minces de plus en plus présents dans les nouvelles technologies intégrés dans différents types de dispositifs (énergétiques, électroniques, optiques...)

Il permettra aussi l'étude des propriétés électrocaloriques de ces matériaux, leur comportement en fonction de l'épaisseur de couches, et leurs interactions thermiques avec d'autres couches (résistance d'interface).

La compréhension de ces phénomènes de transport, au sein des couches comme à leurs interfaces, permettra une meilleure conception des systèmes multicouches destinés à des applications de réfrigération par ECE.

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. Elle prolongera ainsi une coopération fructueuse



entreprise lors d'une thèse précédente, qui a déjà donné lieu à plusieurs publications et congrès internationaux.

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

[1] M. Asheghi et al. *Thermal conduction in doped single-crystal silicon films*. Journal of applied physics (2002)

[2] J. Parasuraman et al, *Development of vertical superlattices in silicon for on-chip thermal management*, IEEE Prime 2010

[3] A. Mischenko et al, *Giant electrocaloric effect in thin-film PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O₃*. Science 2006

[4] Fasquelle et al, *Lead-Free Oxide Thin Films for Gas Detection* Advanced Materials Research, 2013

[5] Boussoualem et al *Dielectric and electro-optical properties of a photosensitive liquid crystal*. Liquid Crystals, 2009

[6] Depriester et al, *Transport properties in heterogeneous compacted granular media made of carbon nanotubes and potassium bromide*. Applied Physics Letters, (2009)

[7] Kuriakose et al, *Improved methods for measuring thermal parameters of liquid samples using photothermal infrared radiometry*. Measurement Science and Technology (2013)

[8] D. Dadarlat et al, *The Photothermoelectric (PTE) Technique, an Alternative to Photothermal Calorimetry*, Meas. Scie. and Tech. (2013).

[9] Eliane Bsaibess, Stéphane Longuemart, Maher Soueidan, Bilal Nsouli and Abdelhak Hadj Sahraoui¹, *A photopyroelectric approach for electrocaloric effect characterization of polar materials*, Journal of Physics D (2017)

[10] E. Badine et al. *Thermoreflectance profile analysis and multiparameter 3D fitting model applied to the measurement of thermal parameters of thin film materials* Journal of Physics D (2019)

