



Caractérisation de l'effet électrocalorique dans des matériaux solides et cristaux liquides ferroélectriques

Eliane Bsaibess

► To cite this version:

Eliane Bsaibess. Caractérisation de l'effet électrocalorique dans des matériaux solides et cristaux liquides ferroélectriques. Matériaux. Université du Littoral Côte d'Opale, 2018. Français. NNT : 2018DUNK0512 . tel-02185059

HAL Id: tel-02185059

<https://theses.hal.science/tel-02185059>

Submitted on 16 Jul 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DU LITTORAL CÔTE D'OPALE

THESE

Caractérisation de l'effet électrocalorique dans des matériaux solides et cristaux liquides ferroélectriques

Présentée à

Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires

pour obtenir le grade de

Docteur en Physique

Spécialité Sciences des Matériaux

par

Eliane BSAIBESS

14 Décembre 2018

Mimoun EL MARSSI	Professeur Université de Picardie Jules Verne	Rapporteur
Bertrand GARNIER	Chargé de Recherche CNRS Université de Nantes	Rapporteur
Mihai CHIRTOC	Professeur Université de Reims	Examineur
Christ GLORIEUX	Professeur Université Catholique de Louvain	Examineur
Stéphane LONGUEMART	Maître de Conférences Université du Littoral Côte d'Opale	Co-directeur
Abdelhak HADJ SAHRAOUI	Professeur Université du Littoral Côte d'Opale	Directeur de thèse

Résumé

Caractérisation de l'effet électrocalorique dans des matériaux solides et cristaux liquides ferroélectriques

Ce mémoire de thèse porte sur la caractérisation de l'effet électrocalorique des matériaux ferroélectriques solides et cristaux liquides. La découverte récente d'un effet électrocalorique qualifié de "géant" a relancé l'intérêt pour l'étude et la caractérisation des propriétés électrocaloriques des matériaux. Au-delà de la recherche des matériaux performants, ce domaine de recherche concerne également le développement des techniques de caractérisations appropriées et la réalisation des prototypes de réfrigération électrocalorique. Dans ce contexte, notre étude se focalise sur le développement de nouvelles techniques de caractérisation, la méthode photopyroélectrique (indirecte) et la calorimétrie (directe). La technique photopyroélectrique, développée au sein du laboratoire a été utilisée pour la détermination des propriétés thermiques du matériau pyroélectrique lui-même. L'exploitation de cette technique nous a permis également de déterminer les propriétés pyroélectriques du matériau, en particulier le rapport entre le coefficient pyroélectrique et la capacité calorifique, en fonction de la température et du champ électrique appliqué, nécessaire pour une évaluation indirecte de l'effet électrocalorique. Plusieurs matériaux ferroélectriques solides et liquides ont été étudiés à l'aide de cette méthode, en particulier, un monocristal de TriGlycine Sulfate et deux cristaux liquides. L'effet électrocalorique a été évalué autour de la température de transition de phase que présentent chacun de ces matériaux. Pour valider les résultats obtenus, nous avons procédé à des mesures indirectes de la polarisation par la méthode usuelle du courant de dépolarisation. Dans ce travail, nous avons également développé une technique de mesure directe de l'effet électrocalorique, par mesure calorimétrique, à l'aide d'un nouveau dispositif. Outre l'étude des transitions de phase et de la capacité calorifique, cet instrument permet une mesure directe de la température et de la quantité de chaleur absorbée ou cédée avec le milieu environnant. Une première étude de l'effet électrocalorique a été réalisée sur un matériau multicouche à base de titanate de baryum. Les résultats obtenus par cette approche ont été ensuite comparés à d'autres techniques directes et indirectes existantes dans la littérature. Ces deux nouvelles approches permettent d'élargir les possibilités d'étude de futurs matériaux électrocaloriques et de mesurer à la fois les propriétés thermiques et pyroélectriques nécessaires pour l'étude de l'effet électrocalorique.

Mots-clés : effet électrocalorique, photopyroélectricité, calorimétrie, ferroélectricité, cristaux liquides, propriétés thermiques.

Abstract

Characterization of the electrocaloric effect in solid and liquid crystal ferroelectric materials

This thesis work deals with the characterization of the electrocaloric effect in solid and liquid crystal ferroelectric materials. Following the 2006 discovery of Mischenko and al., the characterization techniques of the electrocaloric effect and the exploration of new caloric materials have attracted much attention. This discovery showed also that electrocaloric materials can be used for efficient innovative solution for refrigeration devices. This PhD dissertation focuses on the development of new techniques used to evaluate the electrocaloric effect by the photopyroelectric technique and by calorimetry. Few years ago, a new particular configuration based on the photopyroelectric technique, developed in our laboratory, was described for measuring thermal parameters of pyroelectric materials themselves. By means of this technique, we indirectly investigate the electrocaloric effect in ferroelectric materials by measuring the ratio of the pyroelectric coefficient to the volumetric heat capacity, as function of temperature and applied field, using Maxwell's relation. Measurements were carried out on ferroelectric solid materials (TriGlycine Sulfate) and liquid crystals. Electrocaloric effect has been evaluated around the phase transition temperature of each sample. To further validate the accuracy of the evaluated adiabatic temperature changes, we proceeded to indirect measurements by using the polarization reversal current technique. In the present work, we also developed a calorimeter in order to directly evaluate the electrocaloric effect. This technique is mainly used to measure with high resolution the heat capacity and enthalpy near phase transition temperature. In addition, this technique allows us to directly measure the temperature and the amount of heat absorbed or transferred from the material to the surrounding environment. A primary study of the electrocaloric effect was carried out on a multilayer material based on barium titanate. The results obtained by this approach have been then compared to conventional direct and indirect measurements. Those two new approaches give access to the measurement of both thermal and pyroelectric properties allowing the evaluation of the electrocaloric effect.

Keywords : electrocaloric effect, photopyroelectricity, calorimetry, ferroelectricity, liquid cristal, thermal properties.

Remerciements

Il est temps pour moi de mettre un terme à ces travaux de thèse en rendant hommage aux personnes ayant contribué, de près ou de loin, à la trajectoire suivie durant ces trois années. Je voudrais les prier d'accueillir ici tous mes sentiments de gratitude qui viennent du fond de mon cœur, en acceptant mes remerciements.

Je voudrais en premier lieu adresser mes remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur Abdelhak HADJ SAHRAOUI, Professeur et directeur de l'Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires pour m'avoir accueillie pendant trois ans au sein de son équipe. Je lui suis également reconnaissante pour le temps conséquent qu'il m'a accordé, ses qualités pédagogiques et scientifiques, ses conseils et sa sympathie. Je voudrais le remercier également pour m'avoir permis de participer à plusieurs conférences scientifiques internationales. J'espère qu'il trouvera ici des résultats à la hauteur de ses espérances.

J'adresse mes remerciements à mon co-directeur de thèse, Monsieur Stéphane LONGUEMART, Maître de conférences au sein de l'équipe Phénomènes de Transport Thermique de l'UDSMM, pour son attention à tout instant sur mes travaux, pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été essentiels pour la bonne réussite de cette thèse. Son énergie et sa confiance ont été des éléments moteurs pour moi. Qu'il soit aussi remercié pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour ses nombreux encouragements qu'il m'a prodigués. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec lui.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur Mimoun EL MARSSI, Professeur à l'université Picardie Jules Vernes ainsi qu'à Monsieur Bertrand GARNIER, Chargé de recherches au CNRS à l'université de Nantes pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de cette thèse. Merci pour avoir consacré leur temps à lire le manuscrit et pour leurs remarques très pertinentes.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Mihai CHIRTOC, professeur à l'université de Reims ainsi qu'à Monsieur Christ GLORIEUX qui ont bien voulu être examinateurs.

Mes remerciements vont aussi à tous les collaborateurs de Katholieke Universiteit Leuven qui m'ont permis d'utiliser leur calorimètre adiabatique, m'ont fourni des explications indispensables et m'ont aidée à mettre en place le calorimètre adiabatique à Dunkerque.

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur Christ GLORIEUX, de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire. Merci pour son enthousiasme à travailler sur

mon projet, pour les discussions fructueuses que nous avons eues ensemble et pour son aide à résoudre les problèmes techniques lors de la mise en place du calorimètre adiabatique à Dunkerque. Que Monsieur Jan THOEN, Professeur à Katholieke Universiteit Leuven soit vivement remercié de m'avoir accordé de son temps pour faire des mesures calorimétriques. Son expertise était d'une grande qualité pour une meilleure compréhension des mesures calorimétriques. Je ne suis pas restée longtemps mais j'en garde un bon souvenir où j'ai appris beaucoup de choses. J'adresse également un grand merci à Monsieur Jan LEYS avec qui j'ai pu commencer ma thèse durant son année de post-doctorat à l'Université du Littoral Côte d'Opale.

Sans eux, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail. Ils étaient toujours disponibles me permettant ainsi de saisir cette organisation même à distance.

Ce travail n'aurait pas pu être mené à bien sans l'aide de différents financeurs qui, au travers de leur soutien matériel, m'ont fait confiance : l'Université du Littoral Côte d'Opale et le Pôle Métropolitain de la Côte d'Opale.

Je tiens à remercier les Professeurs Edmond ABI AAD, Bilal NSOULI, Charles TABET et le Docteur Maher SOUEIDAN qui m'ont fait confiance et m'ont donné l'opportunité de faire une thèse.

Merci à Monsieur Gérard LOUIS, Professeur à l'Université Paris Descartes et à Monsieur Jean-Stéphane ANTONIOW, Professeur à l'université de Reims pour leur participation à mon comité de suivi de thèse.

J'adresse mes remerciements à Yahia BOUSSOUALEM, Abdelylah DAOUDI et Redouane DOUALI pour leur implication dans mes travaux. Qu'ils soient ici remerciés pour leurs discussions extrêmement intéressantes.

J'adresse un grand merci à Mathieu BARDOUX, Benoît DUPONCHEL, Fabrice GOUTIER, Pierre KULINSKI et Dharmandra PRATAP SINGH pour leur implication indirecte dans mes travaux, leurs discussions scientifiques, leur sympathie et leur gentillesse.

Je voudrais adresser une pensée spéciale à Elie BADINE et Allen MATHEW, mes collègues de « bureau », dont le soutien s'est avéré inestimable.

Je désire en outre remercier tous les permanents et doctorants de l'Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires pour leur sympathie et leur amitié. Nous avons partagé de bons moments : Sylvain DELENCLOS, Michael DEPRIESTER,

Abdelaziz ELASS, Benoît ESCORNE, Philippe HUS, Corinne KOLINSKY, Said BEL-LAFKIH, Kirill KONDRATENKO, Alejandro SEGOVIA MERA et Karim TOUATI.

J'ai eu le plaisir de travailler avec Florent DECONINCK au cours de son stage de Master 1 qu'il a effectué avec nous sur ce projet. Je lui souhaite tout le succès possible au cours des années à venir.

Mes sincères remerciements vont à l'équipe administrative en particulier à Virginie PICOTIN et Véronique VANVINCQ pour leur gentillesse et leur aide administrative indispensable.

Je remercie mon partenaire de vie Tony pour son soutien quotidien indéfectible et son enthousiasme contagieux à l'égard de mes travaux comme de la vie en général. Il m'a appuyée sans relâche et m'a soutenue au cours de ce long chemin.

Je remercie énormément ma sœur Berthe et mon frère Rafic pour leur soutien discret et leurs encouragements durant toute la durée de cette thèse. Merci tout simplement pour votre présence et soutien à chaque instant de ma vie.

Ces remerciements ne peuvent s'achever, sans une pensée à ma mère Noha. Sa présence et ses encouragements sont pour moi les piliers fondateurs de ce que je suis et de ce que je fais. Merci pour ton amour et ton soutien inconditionnels.

Enfin, j'ai dans mon cœur une pensée pour DIEU qui m'accompagne en tout temps. Ma foi en lui m'a toujours été un grand secours.

Table des matières

Résumé	iii
Abstract	v
Remerciements	vii
Introduction	1
1 Procédés de réfrigération : Etat de l'art	5
1.1 Les techniques conventionnelles de production de froid	7
1.1.1 La réfrigération à compression de vapeur	7
1.1.2 La réfrigération à absorption de gaz	9
1.1.3 La réfrigération à adsorption	10
1.1.4 Problématique	11
1.2 Méthodes alternatives pour la production de froid	14
1.2.1 L'effet thermoacoustique	14
1.2.2 L'effet thermoélectrique (Peltier)	16
1.2.3 L'effet magnétocalorique	17
1.2.4 L'effet "mécano-calorique"	19
1.3 L'effet électrocalorique	22
1.3.1 Historique	22
1.3.2 Principe de la réfrigération électrocalorique	23
1.3.3 Modélisation thermodynamique de l'effet électrocalorique	24
1.3.4 Mise en oeuvre de l'effet électrocalorique pour la réfrigération .	27
1.3.5 Prototypes de réfrigérateur électrocaloriques	30
2 Ferroélectricité et matériaux électrocaloriques	35
2.1 Les critères de sélection d'un matériau électrocalorique	35
2.1.1 Les propriétés électrocaloriques du matériau	36
2.1.2 Les propriétés thermiques du matériau	40

2.1.3	Les propriétés électriques du matériau	40
2.1.4	Autres contraintes pratiques et environnementales	41
2.2	Les matériaux électrocaloriques	41
2.2.1	Les propriétés ferroélectriques des matériaux	41
2.3	Famille des matériaux électrocaloriques	44
2.3.1	Les matériaux massifs	44
2.3.2	Les couches minces	46
2.3.3	Les films épais	46
2.3.4	Les polymères	47
2.4	Les matériaux électrocaloriques exploités	48
2.4.1	Un monocristal de TriGlycine Sulfate	48
2.4.2	Les cristaux liquides	49
2.4.3	Un condensateur céramique multicouche	55
3	Techniques de caractérisation	57
3.1	Techniques indirectes de caractérisation de l'effet électrocalorique . . .	57
3.1.1	Méthode Tower-Sawyer (courbe P-E)	58
3.1.2	Méthode de mesure de courant de dépolarisation	59
3.1.3	Méthode de Chynoweth	62
3.1.4	Méthode de la rampe de température	62
3.2	Techniques directes de caractérisation de l'effet électrocalorique	64
3.2.1	Mesure du flux de chaleur par calorimétrie	64
3.2.2	Mesure de la variation de température	66
3.3	Mesure indirecte par la technique photopyroélectrique	72
3.3.1	Expression du signal photopyroélectrique	73
3.3.2	Normalisation du signal pyroélectrique pour la détermination des paramètres thermiques	74
3.3.3	Analyse du signal pour l'évaluation de l'effet électrocalorique .	78
3.4	Mesure directe par calorimétrie adiabatique	79
3.4.1	Principe du calorimètre adiabatique à base d'éléments Peltier .	80
3.4.2	Principe de mesure de l'effet électocalorique par calorimétrie adiabatique	84
3.4.3	Calibration des capteurs	85
3.4.4	Calibration de l'élément Peltier	87

4 Etude expérimentale de l'EEC dans des matériaux ferroélectriques	89
4.1 Etude des propriétés diélectriques du TriGlycine Sulfate	89
4.1.1 Principe de mesure de la permittivité diélectrique	90
4.1.2 Dispositif de mesure	91
4.1.3 Propriétés diélectriques du TriGlycine Sulfate	91
4.2 Mesure de l'EEC du TGS par mesure de courant de dépolarisation . .	92
4.2.1 Dispositif de mesure de la polarisation en fonction de la tem- pérature et du champ	92
4.2.2 Propriétés ferroélectriques	94
4.2.3 Propriétés électrocaloriques	95
4.3 Mesure indirecte de l'EEC du TGS par la technique Photopyroélectrique	96
4.3.1 Dispositif expérimental	96
4.3.2 Mesure des paramètres thermiques	97
4.3.3 Propriétés ferroélectriques	98
4.3.4 Propriétés électrocaloriques	101
4.4 Etude de l'effet électrocalorique dans des cristaux liquides ferroélec- triques	102
4.4.1 Propriétés diélectriques	102
4.4.2 Etude de l'effet électrocalorique par courant de dépolarisation .	104
4.4.3 Etude de l'effet électrocalorique par la technique photopyro- électrique	107
4.5 Etude de l'effet électrocalorique par calorimétrie adiabatique	113
4.5.1 Mesure indirecte par courant de dépolarisation	113
4.5.2 Mesure directe par pont de Wheatstone	115
4.5.3 Mesure directe par calorimétrie adiabatique	117
Conclusion générale et perspectives	129

Table des figures

1.1	Evolution de la consommation énergétique mondiale et le rythme de croissance annuelle (d'après www.bp.com).	6
1.2	Représentation schématique d'un cycle de réfrigération à compression de vapeur.	8
1.3	Schéma du principe de la réfrigération à absorption de gaz (ammoniac/eau).	9
1.4	Représentation schématique d'un cycle de réfrigération à adsorption (gel de silice/eau).	11
1.5	Limitation prévue des quotas d'utilisation des fluides frigorigènes contribuant à l'effet de serre [10].	13
1.6	Schéma du principe du refroidissement thermoacoustique.	15
1.7	Schéma du principe de refroidissement par effet Peltier.	17
1.8	Schéma de principe de l'EMC. Le matériau s'échauffe lorsqu'il est placé dans un champ magnétique, il se refroidit lorsqu'il en est retiré.	18
1.9	Extrait d'un article rédigé par Giaouque et MacDougall relatant leurs expérimentations [22].	18
1.10	Variation de température sous l'effet d'une contrainte dans les matériaux à élasticité entropique [31].	20
1.11	L'évolution du nombre des articles liés à l'électrocalorique.	23
1.12	Analogie entre la réfrigération électrocalorique et la réfrigération conventionnelle par fluide frigorigène.	24
1.13	Représentation schématique des cycles thermodynamiques.	28
1.14	Cycle d'une machine de réfrigération.	30
1.15	Classification des réfrigérateurs électrocaloriques.	31
1.16	Principe de fonctionnement d'un système régénérateur utilisant le déplacement d'un fluide.	32
1.17	Répartition des prototypes électrocaloriques dans le monde	33

1.18	Principe de fonctionnement d'un système régénérateur utilisant le déplacement du matériau électrocalorique.	33
2.1	Evolution de ΔT en fonction du champ électrique appliqué pour les différents matériaux électrocaloriques [59, 60, 77].	36
2.2	Evolution de ΔT normalisée par le champ électrique appliqué pour les différents matériaux électrocaloriques [59, 60, 77].	37
2.3	Évolution de la quantité de chaleur Q associée à l'effet électrocalorique en fonction du champ électrique pour différents types de matériaux [60].	37
2.4	Evolution de ΔS en fonction du champ électrique appliqué pour différents matériaux électrocaloriques [60].	38
2.5	Evolution de ΔT en fonction de la température pour différents matériaux électrocaloriques [59, 60, 77].	38
2.6	Comparaison entre une transition du premier et du second ordre. . . .	39
2.7	Variation de l'inverse de la permittivité pour une transition de phase du premier et du second ordre.	43
2.8	Comportement de la partie réelle de la permittivité diélectrique d'un ferroélectrique classique (a) et relaxeur (b) à base de $Ba_{1-x}Na_xTi_{1-x}Nb_xO_3$ en fonction de la température et de la fréquence [81].	44
2.9	La structure monoclinique d'un cristal TGS [104].	49
2.10	Représentation schématique des orientations des molécules dans la phase Smectique C*.	51
2.11	Structure de la phase smectique A.	52
2.12	Structure de la phase cholestérique N*.	52
2.13	Représentation schématique d'une cellule à cristaux liquides.	53
2.14	Structure chimique de la molécule du OB4HOB.	54
2.15	Diagramme schématique d'un condensateur multicouche, montrant des couches alternées d'électrodes et de matériau électrocalorique, la structure pérovskite du $BaTiO_3$ et les dimensions du MLC	55
3.1	Schéma de principe du montage de Sawyer-Tower et l'hystérésis correspondante.	58
3.2	Evolution du courant de polarisation d'un cristal liquide en réponse à un signal triangulaire.	60

3.3 Contributions au courant total dans un matériau ferroélectrique en réponse à un signal triangulaire.	61
3.4 Représentation schématique équivalente d'un matériau pyroélectrique. La tension de sortie est mesurée à l'aide d'un détecteur synchrone, Z_e étant l'impédance d'entrée d'un préamplificateur.	62
3.5 Principe de mesure de courant pyroélectrique par la méthode de rampe en température.	63
3.6 Dispositif de mesure directe de l'effet électrocalorique développé par Wiseman et Kukbler [123]	65
3.7 Dispositif de mesure directe de l'effet électrocalorique (a) et sa courbe de mesure correspondante (b) [100].	66
3.8 Dispositifs de mesure par calorimétrie différentiels (a) et sa courbe de mesure correspondante (b) [129].	67
3.9 Matériaux (PMN-PT) surmontés d'un capteur de température pour une mesure directe de l'effet électrocalorique (a) et une courbe de mesure correspondante (b) [131].	67
3.10 Schéma représentatif d'une mesure électrocalorique directe par pont wheatstone.	68
3.11 Mesure directe ΔT électrocalorique d'un MLC soumis à une tension de 200 V à $T=35^\circ\text{C}$	70
3.12 Dispositif de mesure directe de l'effet électrocalorique par un détecteur infrarouge (a) et un exemple de mesure correspondante [94]. . . .	71
3.13 Dispositif de mesure directe de l'effet électrocalorique par microscopie thermique à balayage (a) et un exemple de mesure correspondante [114].	72
3.14 Configuration générale de la cellule pyroélectrique constituée de trois couches.	73
3.15 Simulation numérique du comportement en fréquence de l'amplitude et de la phase du signal photopyroélectrique normalisé obtenue à partir de l'expression 3.19 pour un monocristal de tantalate de lithium de $300\text{ }\mu\text{m}$ avec de l'eau comme substrat.	76
3.16 Paramètres thermodynamiques mesurés par pASC [147].	82
3.17 Dispositif schématique d'un pASC.	83
3.18 Les différents modes de fonctionnement d'un pASC.	85

3.19	Evolution des résistances (a) de la thermistance de la cellule, (b) de la thermistance de l'écran, (c) de la RTD de l'écran, (d) de la RTD sonde externe et (e) de la RTD de la cellule en fonction de la température ainsi que leurs courbes de tendance correspondantes.	86
3.20	Courbes montrant la puissance de chauffage P de l'élément Peltier en fonction de la différence de potentiel ΔV et sa courbe de tendance correspondante.	88
4.1	Schéma équivalent d'un matériau diélectrique	90
4.2	Evolution de la permittivité ϵ' et de $1/\epsilon'$ du TGS en fonction de la température à différentes fréquences, au voisinage de la transition ferroélectrique-paraélectrique.	92
4.3	Montage expérimental de la technique de mesure de courant de dé-polarisation.	93
4.4	Polarisation du TGS en fonction de la température pour différents champs électriques obtenue par mesure de courant de dépolarisation.	94
4.5	Variation de la température adiabatique du TGS en fonction de la température pour différents champ électrique.	95
4.6	Montage expérimental de la technique PPE.	97
4.7	Evolution de l'amplitude et de la phase normalisée du signal pyroélectrique en fonction de la fréquence. Le trait continu représente l'ajustement numérique des valeurs expérimentales par le modèle théorique (Eq.3.19).	98
4.8	Rampe de température et courant pyroélectrique mesuré pour déterminer le coefficient pyroélectrique d'un monocristal de TGS.	99
4.9	Evolution avec la température du rapport de γ/c pour différents champs électriques appliqués	100
4.10	Evolution du ΔT électrocalorique du TGS obtenue par la technique PPE en fonction de la température pour différents champs électriques	101
4.11	Permittivité diélectrique du OB4HOB mettant en évidence la transition de phase SmC^*-N^*	103
4.12	Evolution de la constante diélectrique ϵ' du FELIX017/000 en fonction de la fréquence au voisinage de la température de transition SmC^*-SmA	103

4.13 Evolution de la polarisation obtenue par mesure indirecte de courant de dépolarisation pour le OB4HOB en fonction de la température pour différents champs électriques.	104
4.14 Evolution de la polarisation obtenue par mesure indirecte de courant de dépolarisation pour le FELIX-017/000 en fonction de la température pour différents champs électriques.	105
4.15 Effet électrocalorique ΔT du OB4HOB en fonction de la température pour différents champs électriques déterminée par courant de dépolarisation.	106
4.16 Evolution de l'effet électrocalorique du FELIX-017/000 en fonction de la température pour différents champ électrique déterminée par courant de dépolarisation.	107
4.17 Phase normalisée du signal pyroélectrique obtenue pour le OB4HOB à $T=82^\circ\text{C}$ (a) et pour le FELIX-017/000 à $T=54^\circ\text{C}$ (b).	109
4.18 Evolution de γ/c du OB4HOB en fonction de la température pour différents champs électriques appliqués.	110
4.19 Evolution de γ/c du FELIX-017/000 en fonction de la température pour différents champs électriques appliqués.	110
4.20 Evolution de l'effet électrocalorique pour le OB4HOB en fonction de la température obtenu avec la PPE.	111
4.21 Evolution de l'effet électrocalorique pour le FELIX-017/000 en fonction de la température obtenu avec la PPE.	112
4.22 Mesure de la polarisation du MLC en fonction de la température pour différents champs électriques appliqués.	114
4.23 Variation de ΔT en fonction de la température pour différents champs électriques appliqués.	114
4.24 Variation de la température sous l'effet d'un champ électrique en fonction du temps à $T=50^\circ\text{C}$	115
4.25 Variation de ΔT en fonction du temps à différentes températures pour un champ appliqué $E=30\text{ MV m}^{-1}$	116
4.26 Vue d'ensemble du dispositif de mesure directe de l'effet électrocalorique par calorimétrie adiabatique	118
4.27 Evolution de l'effet électrocalorique en fonction du temps à $T = 50^\circ\text{C}$ pour un champ 30 MV m^{-1}	119

4.28	Evolution de ΔT en fonction du temps pour différents champs électriques à $T = 50^\circ\text{C}$	120
4.29	Evolution de ΔT en fonction du champ électrique à $T = 50^\circ\text{C}$	120
4.30	Evolution de ΔT en fonction du temps à différentes températures pour un champ électrique de 30 MV m^{-1}	121
4.31	Variation de ΔT en fonction de la température mesurée par trois techniques de caractérisation différentes pour le champ électrique maximal.	122
4.32	Evolution de la puissance thermique évacuée et absorbée par le MLC en fonction du temps au cours de sa polarisation et sa dépolarisation à $T = 50^\circ\text{C}$ et pour un champ $E_{max} = 30\text{ MV m}^{-1}$	123
4.33	Evolution de la puissance thermique absorbée ou évacuée du MLC en fonction du temps pour différents champs électriques à $T = 50^\circ\text{C}$	124
4.34	Evolution de la quantité de chaleur Q en fonction du champ électrique appliqué à $T = 50^\circ\text{C}$	124
4.35	Evolution de la puissance thermique en fonction du temps à différentes températures à $E_{max} = 30\text{ MV m}^{-1}$	125
4.36	Evolution de la quantité de chaleur Q absorbée du MLC en fonction de la température pour un champ de 30 MV m^{-1}	126

Liste des tableaux

1.1	Valeurs du Potentiel de Déplétion Ozonique (Ozone Depletion Potential : ODP) et du Potentiel de Réchauffement Global (Global Warming Potential : GWP) de quelques fluides frigorigènes.	12
2.1	Caractéristiques du cristal liquide ferroélectrique Felix-017/000 à $T = 25\text{ °C}$ [112].	54
2.2	Caractéristiques du cristal liquide ferroélectrique OB4HOB à $T = 80\text{ °C}$ [113].	54
3.1	Les différents paramètres ajustés des thermistances utilisées dans le calorimètre.	87
3.2	Les différents paramètres ajustés des RTD de $1\text{ k}\Omega$ utilisées dans le calorimètre.	87

Liste des Abréviations

CFC	ChloroFluoroCarbures
COP	Coefficient Of Performance
Cr	Phase Cristalline
EBC	Effet BaroCalorique
EEC	Effet ElectroCalorique
EeC	Effet élastoCalorique
EMC	Effet MagnétoCalorique
FE	FerroElectrique
GWP	Global Warming Potential
HCFC	HydroChloroFluoroCarbures
I	Phase Isotrope
ITO	Indium Tin Oxyde
KDP	HydrogénoPhosphate de Potassium
MLC	MultiLayer Capacitor
N*	Phase Cholestérique
ODP	Ozone Depletion Potential
PE	ParaElectrique
PPE	PhotoPyroElectrique
PRG	Potentiel de Réchauffement Global
RoHS	Reduction of Hazardous Substances
RTD	Resistance Temperature Detector
SMA	Shape Memory Alloys
SmA	Phase Smectique A
SmC	Phase Smectique C
SSFLC	Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal
SThM	Scanning Thermal Microscopy
TGS	TriGlycine Sulfate

Liste des Symboles

zT	Facteur de mérite pour un matériau thermoélectrique	
ΔT	Variation de la température adiabatique	K
T	Température	K ou °C
S	Entropie	J K ⁻¹
Q	Quantité de chaleur	J g ⁻¹
W	Travail fourni	J
η_{carnot}	Efficacité énergétique du cycle de Carnot	
U	Energie interne	J
E	Champ électrique appliqué	V m ⁻¹
D	Déplacement électrique	C m ⁻²
H	Enthalpie	J
G	Enthalpie libre ou Energie de Gibbs	J
$\Delta T / \Delta E$	Coefficient électrocalorique	m K V ⁻¹
T_c	Température de Curie	K ou °C
C_c	Constante de Curie	
T_0	Température de Curie-Weiss	K ou °C
c_E	Capacité calorifique volumique à champ constant	J m ⁻³ K ⁻¹
c	Capacité calorifique volumique	J m ⁻³ K ⁻¹
c_p	Capacité calorifique volumique du matériau	J m ⁻³ K ⁻¹
p	Pression	
P	Puissance thermique	W
ϵ_0	Permittivité diélectrique du vide	$8,85 \times 10^{-12}$ F m ⁻¹
χ	Susceptibilité diélectrique	
ϵ	Permittivité diélectrique du matériau	F m ⁻¹
P	Polarisation électrique	C m ⁻²
ϵ_r	Permittivité relative	F m ⁻¹
ϵ'	Partie réelle de la permittivité diélectrique	

ϵ''	Partie imaginaire de la permittivité diélectrique	
θ	Angle de tilt	° ou rad
$\vec{n}$	Vecteur directeur	
γ	Coefficient pyroélectrique	$\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$
Q_e	Charge électrique	C
C	Capacité d'un condensateur	F
V	Tension	V
σ	Densité de charges	C m^{-2}
i_p	Courant de polarisation	A
i_c	Courant capacitif	A
i_r	Courant résistif	A
P_s	Polarisation à saturation	C m^{-2}
P_r	Polarisation rémanente	C m^{-2}
E_c	Champ coercitif	V m^{-1}
R_0	Résistance à $T=0^\circ\text{C}$	Ω
α	Coefficient de température	$3,850\,55 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
μ_p	Longueur de diffusion thermique	m
L_p	Epaisseur	m
R_{ij}	Coefficient de reflexion de l'onde thermique à l'interface (i-j)	
b_{ij}	Rapport des effusivités du milieu	
e_i	Effusivité thermique du milieu	$\text{Ws}^{1/2}\text{K}^{-1}\text{m}^{-2}$
α_i	Diffusivité thermique du milieu	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
k_p	Conductivité thermique	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
I_0	Puissance lumineuse par unité de surface	W m^{-2}
σ_i	Coefficient de diffusion thermique complexe du milieu	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
f	Fréquence de modulation de la source de lumière	Hz
Z_f	Impédance	

*Je dédie cet événement marquant de ma vie à la mémoire de mon père **Adib**. Je lui avais promis, et j'ai tenu promesse. J'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié pour le salut de son âme. Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde !*

Introduction

La production de froid est un besoin indispensable à l'Homme. Ce secteur a connu une croissance exponentielle et représente aujourd'hui une part non négligeable de la consommation mondiale en électricité. A l'heure actuelle, cette demande est principalement assurée par des techniques conventionnelles basées sur la compression et de détente d'un fluide frigorigène. Cette technologie largement utilisée depuis des décennies, dans de nombreux domaines (réfrigérateurs domestiques ou industriels, climatisations de bâtiments ou de véhicules, liquéfacteur, etc), a connu de considérables avancées.

Bien qu'elles puissent être performantes, les techniques classiques rencontrent aujourd'hui quelques limites. D'une part, leur consommation énergétique est relativement élevée. D'autre part, les fluides frigorigènes utilisés dans de tels systèmes de refroidissement sont nocifs pour l'Homme et l'environnement. Ces fluides sont responsables de la destruction de la couche d'ozone ou sont sources d'émissions de gaz à effet de serre qui contribuent au réchauffement climatique ainsi qu'à la destruction de la couche d'ozone. Les normes environnementales limitent de plus en plus fortement l'usage de ces produits.

Pour pallier à ces problèmes, plusieurs axes de recherche ont porté sur l'amélioration du rendement énergétique alors que d'autres se sont orientés vers le développement de nouveaux systèmes de réfrigération. La réfrigération électrocalorique est l'une des solutions alternatives, prometteuses et respectueuses de l'environnement.

La réfrigération électrocalorique est basée sur l'effet électrocalorique, une propriété intrinsèque de certains matériaux polaires. Son principe d'utilisation est analogue à celui d'un cycle de compression et de détente. Il consiste à exploiter la variation de la température d'un matériau induite par l'effet d'un champ électrique externe. En utilisant cet effet, via des processus qui seront décrits dans ce manuscrit, la réfrigération électrocalorique dispose de grands atouts pour la production du froid, telles que son efficacité énergétique, sa compacité et sa haute performance environnementale. Cette technologie enveloppe de nombreux domaines de compétences

scientifiques et technologiques tels que la science des matériaux, les techniques de caractérisations et les dispositifs de refroidissements qui sont actuellement en cours de développement et de recherche.

L'objectif de ce travail de thèse se situe dans le domaine du développement de nouvelles techniques de caractérisation de l'effet électrocalorique. En effet, le pouvoir électrocalorique peut être quantifié par la mesure de la variation de température adiabatique ou la variation de l'entropie isotherme sous l'application d'un champ électrique. Ces paramètres peuvent être mesurés par des méthodes directes ou indirectes. Parmi les méthodes directes, certaines permettent une mesure du flux de chaleur telles que la calorimétrie adiabatique ou différentielle à balayage et d'autres une mesure de la température à l'aide des capteurs de température. Les méthodes indirectes sont basées sur l'intégration numérique de la relation de Maxwell à partir des mesures de la polarisation en fonction de la température ou du coefficient pyroélectrique suite à l'application d'un champ électrique.

Ce travail de thèse concerne le développement de deux techniques de caractérisation de l'effet électrocalorique, l'une est directe (la calorimétrie adiabatique) et l'autre est indirecte (la technique photopyroélectrique). Pour valider nos résultats expérimentaux, une étude comparative a été réalisée avec des techniques de caractérisation conventionnelles. L'effet électrocalorique a été évalué de manière indirecte pour deux cristaux liquides.

Ce rapport de thèse est structuré en quatre parties :

Dans le premier chapitre nous présentons un état de l'art des procédés de réfrigération. Nous décrivons, en particulier, l'historique de l'effet électrocalorique, son principe, les cycles thermodynamiques pouvant être exploités et les prototypes réalisés à ce jour.

Le deuxième chapitre est dédié aux propriétés des matériaux électrocaloriques qui ont été étudiés à ce jour, notamment les plus prometteurs pour la réfrigération électrocalorique. Nos travaux se sont portés sur une évaluation électrocalorique de matériaux ferroélectriques de nature différente : un monocristal de Tri Glycine Sulfate, deux cristaux liquides ferroélectriques et un condensateur multicouche à base de Titanate de Baryum. Les caractéristiques de ces matériaux seront présentées dans ce chapitre.

Le troisième chapitre est consacré aux techniques de caractérisation de l'effet

électrocalorique. Nous présentons dans un premier temps un état de l'art des différentes techniques de caractérisation directe et indirecte et leurs limites. Nous décrivons ensuite deux nouvelles techniques de caractérisation, la technique indirecte photopyroélectrique développée au sein de l'équipe "Phénomènes de Transport Thermique" de l'UDSMM et la technique directe par calorimétrie adiabatique développée au sein de l'UDSMM en collaboration avec le laboratoire "Soft Matter and Biophysics" de l'Université Catholique de Louvain.

Les résultats des mesures électrocaloriques obtenus sont présentés dans le chapitre 4. D'abord, l'étude réalisée sur un monocristal de TriGlycineSulfate a permis de valider l'utilisation de la technique photopyroélectrique comme méthode d'évaluation indirecte de l'effet électrocalorique. Les résultats obtenus sont comparés à ceux de la technique de mesure par courant de dépolarisation. Cette nouvelle technique a ensuite été utilisée sur un nouveau type de matériau original que sont les cristaux liquides, et a permis une étude comparative des propriétés électrocaloriques de deux cristaux liquides ferroélectriques possédant des transitions de phase différentes.

Enfin, une étude directe par calorimétrie adiabatique est réalisée sur une structure multicouche à base de Titanate de Baryum. Les résultats sont comparés à ceux obtenus à l'aide de techniques conventionnelles directe (pont Wheatstone) et indirecte (courant de dépolarisation).

Finalement, en conclusion de ce travail les principaux résultats sont présentés et quelques perspectives sont proposées.

Chapitre 1

Procédés de réfrigération : Etat de l'art

La consommation énergétique mondiale n'a cessé de croître au cours de ces quarante dernières années, passant de 5000 Mtep¹ en 1970 à 12000 Mtep fin 2010, ce qui correspond à un rythme de croissance annuelle moyen supérieur à 2 % (Fig. 1.1). Si cette tendance persistait au cours de ces prochaines décennies, elle conduirait à doubler la demande énergétique mondiale à l'horizon 2050 par rapport au niveau de 2010. Les croissances de la population et de l'économie mondiales ne permettent cependant pas d'imaginer une baisse voire une stagnation de la demande en énergie ces prochaines décennies. Pour satisfaire à cette demande croissante, l'énergie fournie est principalement d'origine fossile (pétrole, charbon et gaz). La raréfaction de ces ressources fossiles et surtout la nécessité de réduire les émissions de carbone dans l'atmosphère pour limiter la hausse de température du globe, nécessite de réduire la demande en énergie et de développer davantage les énergies décarbonnées, telles que les énergies renouvelables et le nucléaire [1].

Le développement d'énergies renouvelables telles que l'éolien, le solaire ou l'utilisation de l'énergie nucléaire fait face à des difficultés technologiques mais est également soumis à l'acceptabilité de la part de la population (risque nucléaire, impact sur le paysage, etc). Il ne permettra pas de répondre seul à la croissance de la demande en énergie.

Il est donc indispensable de réduire également la consommation en améliorant l'efficacité des processus énergivores. Un des domaines les plus concernés par la consommation d'énergie est le secteur de la réfrigération. L'Institut International du Froid estime qu'une part non négligeable de la consommation de l'énergie électrique

1. million de tonnes équivalent pétrole : 1 Mtep $\simeq 4,18 \times 10^{10}$ J

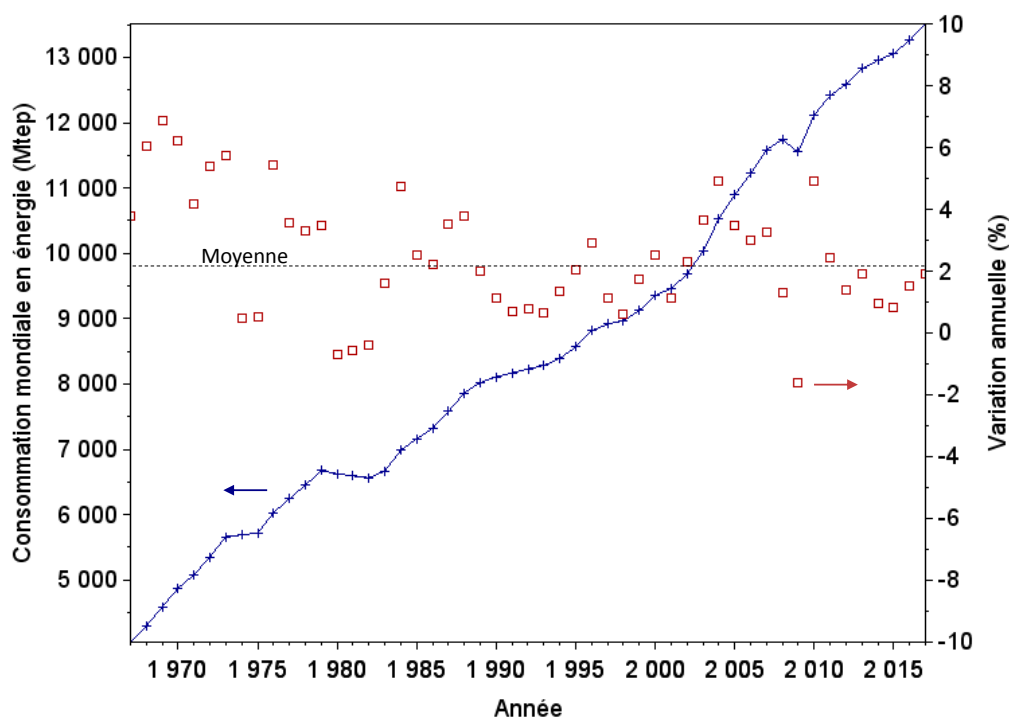


FIGURE 1.1 – Evolution de la consommation énergétique mondiale et le rythme de croissance annuelle (d'après www.bp.com).

dans le monde (environ 15%) est utilisée pour le refroidissement et cette part ne cesse de croître [2].

Si le secteur de la réfrigération est d'un point de vue économique en croissance continue depuis plusieurs décennies, les technologies pour la production de froid ont connu également des améliorations régulières. Le premier brevet fut ainsi délivré à Perkins qui a proposé en 1835 le premier système de réfrigération fonctionnant à l'éther éthylique [3]. Depuis, les développements se poursuivent, aboutissant à la commercialisation de systèmes toujours plus performants. Ces systèmes sont aujourd'hui encore principalement basés sur la compression de vapeur d'un fluide frigorigène. Un des axes de développement de ces dispositifs est l'exploitation de nouveaux fluides frigorigènes plus performants. Cependant, en raison de leur contribution à la destruction de la couche d'ozone et au réchauffement climatique, certains de ces fluides ont été progressivement interdits depuis le protocole de Montréal [4]. Les travaux dans ce domaine visent donc à développer des fluides moins nocifs pour l'environnement.

Une autre solution consisterait à s'affranchir de l'utilisation de fluides frigorigènes. Ainsi, de nouvelles technologies de refroidissement "propres" sont en cours de développement telles que la réfrigération thermoacoustique, thermoélectrique, magnétocalorique, mécano-calorique ou électrocalorique. Ces technologies peuvent également être intégrées dans de nombreuses applications comme la réfrigération domestique et industrielle, et le refroidissement des systèmes électroniques.

Dans ce chapitre, nous présenterons les différentes techniques conventionnelles de production de froid et leurs contraintes environnementales. Nous aborderons ensuite les nouvelles technologies alternatives, en particulier celles basées sur l'effet calorique et notamment l'effet électrocalorique. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée aux aspects fondamentaux et applicatifs de l'effet électrocalorique.

1.1 Les techniques conventionnelles de production de froid

Depuis la fin du 19^{ème} siècle, différents procédés ont été développés pour la production de froid [5, 6]. Les premières technologies qui ont été introduites sont également celles qui sont à l'heure actuelle les plus exploitées. Elles sont basées sur les échanges de chaleur qui se produisent lors des changements d'état (évaporation et condensation) d'un fluide frigorigène soumis à des cycles de compression/détente. Si des améliorations ont bien sûr étaient apportées aux dispositifs de compression et d'échange de chaleur, les principales évolutions ont concerné les fluides frigorigènes utilisés. En effet, les propriétés thermodynamiques sont à l'origine de la performance de ces dispositifs. Mais au delà de ces propriétés, c'est aussi leur dangerosité pour l'utilisateur (toxicité, inflammabilité) et pour l'environnement (destruction de la couche d'ozone, effet de serre) qui a motivé une intense activité de recherche pour développer de nouveaux fluides frigorigènes plus sûrs et respectueux de l'environnement. Dans cette section, le principe des machines frigorifiques à base de frigorigène, qualifiées de conventionnelles, est introduit ainsi que l'évolution des fluides frigorigènes utilisés jusqu'à nos jours.

1.1.1 La réfrigération à compression de vapeur

Les systèmes à compression de vapeur exploitent le changement d'état d'un fluide frigorigène sous l'effet de la pression. Leur principe est schématisé sur la figure 1.2. Ils sont composés essentiellement de quatre éléments : le compresseur, le

condenseur, le détendeur et l'évaporateur.

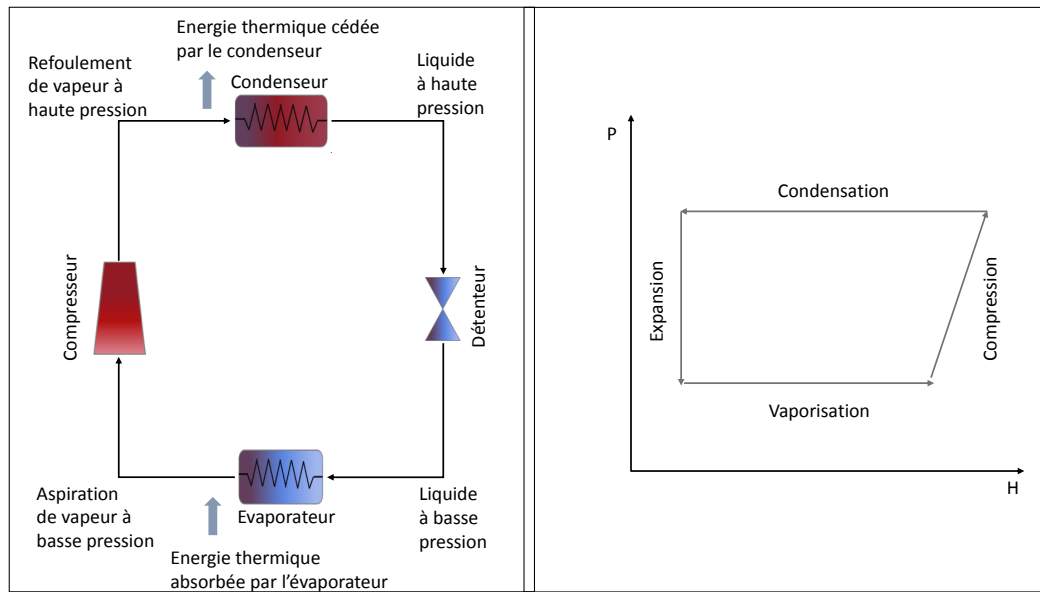


FIGURE 1.2 – Représentation schématique d'un cycle de réfrigération à compression de vapeur.

Le cycle frigorifique consiste dans un premier temps à comprimer un fluide frigorigène en phase vapeur, qui va ensuite se liquéfier à température et pression constante dans le condenseur. Ce liquide traverse ensuite un détendeur où sa pression est diminuée. Le liquide passe alors dans l'évaporateur, où il se vaporise en absorbant de la chaleur. Enfin, il est redirigé vers le compresseur pour entamer un nouveau cycle. Dans un tel système frigorifique, le milieu à refroidir est placé au contact de l'évaporateur pour lui céder de la chaleur, qui est ensuite évacuée vers l'extérieur au cours de la traversée dans le condenseur.

Ce procédé est le plus couramment utilisé pour la réfrigération dans différents domaines notamment le domaine de l'agro-alimentaire, médical, ou la climatisation dans les transports. Cette technologie a connu un succès considérable en particulier pour son coût de production relativement faible, son efficacité thermique, et sa maturité technologique. Cependant, cette technique est limitée par l'utilisation de fluides frigorigènes (R134a ($C_2H_2F_4$), R600 (n-butane), R410a (mélange 50/50 CH_2F_2 et C_2HF_5) considérés comme dangereux pour l'environnement et contribuant fortement au réchauffement climatique (voir tableau 1.1).

1.1.2 La réfrigération à absorption de gaz

Le cycle frigorifique utilisé dans un système à absorption présenté dans la figure 1.3 est semblable au cycle à compression de vapeur. Il en diffère simplement par la substitution du compresseur mécanique par un dispositif thermochimique utilisant un second fluide appelé absorbeur. En effet, une machine frigorifique à absorption exploite la faculté de certains liquides d'absorber et de désorber une vapeur.

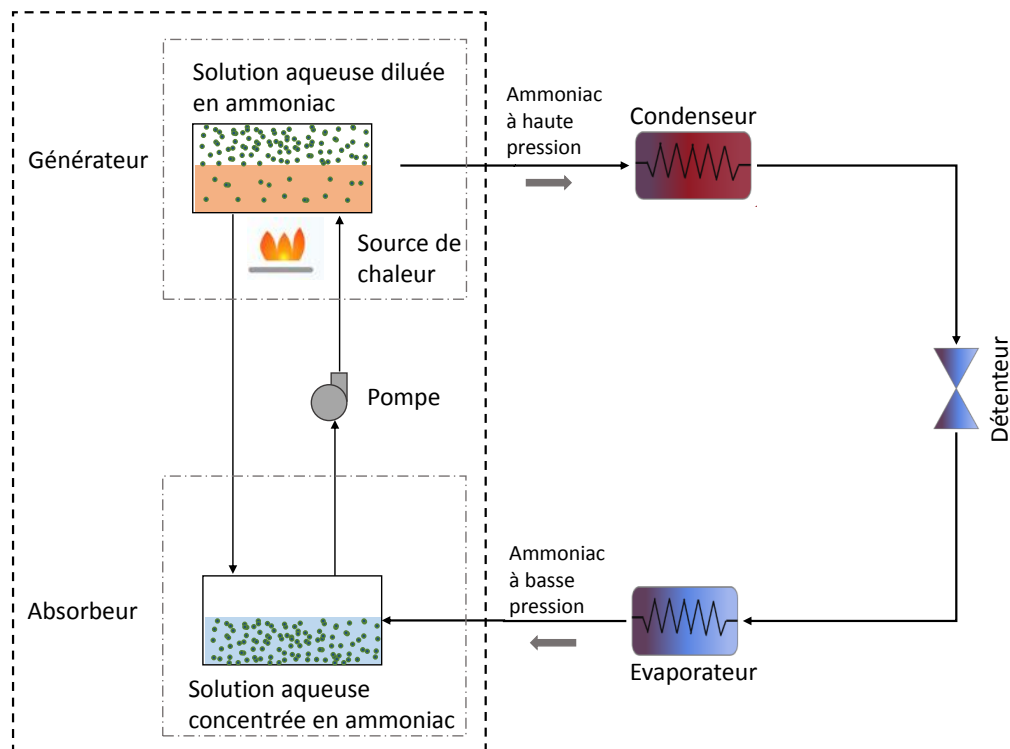


FIGURE 1.3 – Schéma du principe de la réfrigération à absorption de gaz (ammoniac/eau).

Elle est constitué d'un mélange de deux constituants : un fluide frigorigène (l'ammoniac par exemple) qui va circuler dans l'ensemble condenseur-évaporateur et un solvant (l'eau) qui interagit très fortement avec le réfrigérant : A basse température, l'ammoniac se mélange facilement dans l'eau (absorption). Lorsque la solution concentrée en ammoniac est chauffée, l'ammoniac se desorbe sous forme de vapeur et on obtient une solution diluée. Cette vapeur parcourt ensuite le condenseur, le détendeur et l'évaporateur comme elle le ferait dans un système classique de compression/détente de vapeur. A la sortie de l'évaporateur, l'ammoniac gazeux et de nouveau dissout dans l'eau qui a été auparavant refroidie, formant ainsi une solution concentrée nécessaire pour recommencer un nouveau cycle.

Ce système évite l'utilisation d'un compresseur mais nécessite une troisième source de chaleur, ils sont qualifiés de trithermes.

Ce mode de réfrigération présente une faible nuisance sonore due au remplacement du compresseur par un circuit de solvant. Il est donc convenable pour des chambres d'hôtels. Ce système est également idéal pour les zones ne disposant pas suffisamment d'électricité ou d'autres disposant d'une source de chaleur gratuite (fort ensoleillement, gaz ou liquide chaud issue d'une turbine ou d'un procédé industriel). Outre le mélange Eau/ammoniac, on peut utiliser une solution saline à base de Bromure de Lithium, dans ce cas, c'est le bromure de lithium qui joue le rôle d'absorbant. Outre le fait qu'elles utilisent également des fluides dangereux, ces machines thermiques présentent l'inconvénient d'avoir des rendements inférieurs à ceux de la réfrigération par compression, et une longue durée de production d'un cycle (12 h environ entre la production du chaud et du froid).

1.1.3 La réfrigération à adsorption

Les machines frigorifiques par adsorption reposent sur le même principe que les machines à absorption. Comme le montre la figure 1.4, dans un système à adsorption, le liquide absorbant est remplacé par un solide adsorbant, le plus souvent un gel de silicium. Le système comprend deux compartiments remplis d'un solide adsorbant. Dans le premier, l'adsorbant est saturé par le fluide réfrigérant, de l'eau par exemple. Le chauffage du premier compartiment permet de produire la vapeur par désorption de l'eau. Le frigorigène sous forme vapeur poursuit le processus classique de condensation, détente et évaporation pour ensuite être adsorbée dans le second compartiment maintenu à une température basse. Ce processus va se poursuivre jusqu'à ce que toute l'eau contenue dans le premier compartiment ait été désorbée ou que l'adsorbant du second compartiment soit saturé.

Ces machines ne peuvent donc pas fonctionner en continu : il n'est pas possible de régénérer le solide adsorbant en le faisant circuler comme dans une machine à absorption. Une solution consiste alors à permuter les compartiments pour entamer un nouveau cycle.

Différents fluides peuvent être utilisés, comme le méthanol et l'ammoniac. De même, en dehors du gel de silicium, plusieurs adsorbants sont utilisés notamment le charbon actif, la zéolithe et l'argile. L'avantage de cette technique est la température convenable requise au générateur (comprise entre 60 °C et 80 °C) et la faible

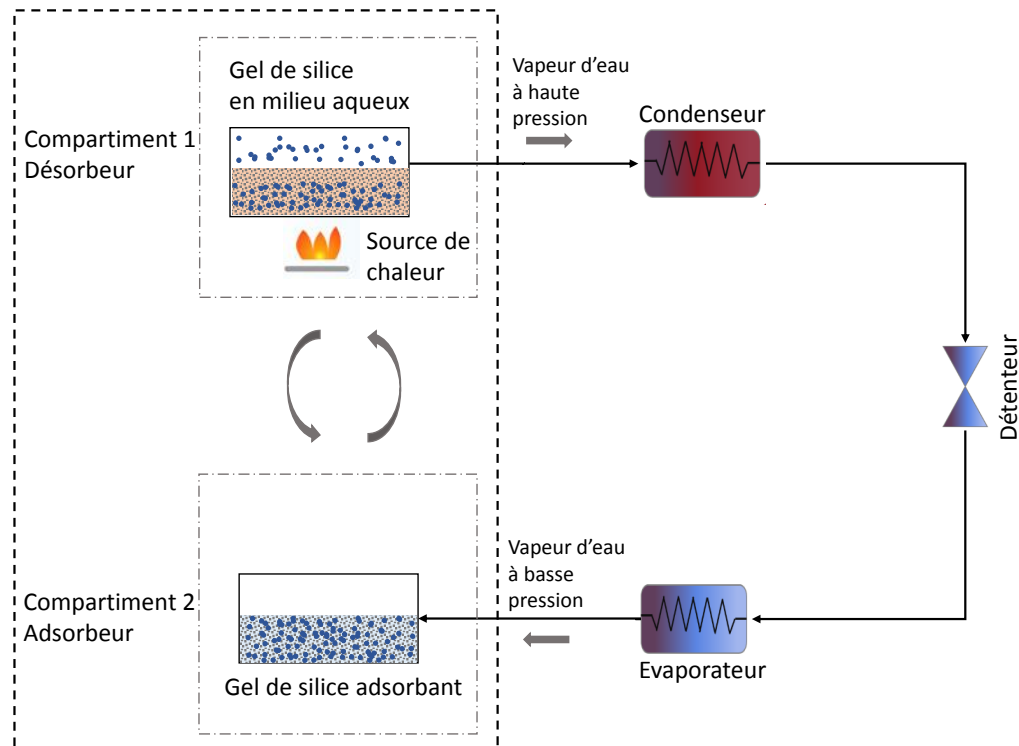


FIGURE 1.4 – Représentation schématique d'un cycle de réfrigération à adsorption (gel de silice/eau).

consommation électrique due à l'absence de pompe. Sa mise en œuvre reste toutefois délicate pour une production à grande échelle et de manière continue.

1.1.4 Problématique

Depuis l'apparition du concept de réfrigération artificielle, l'évolution des fluides frigorigènes a connu trois principales périodes. Les premiers fluides frigorigènes étaient toxiques ou inflammables. En effet, le premier fluide frigorigène utilisé à une large échelle était l'éther éthylique, suite à l'invention de J.Perkins en 1835 [3]. Puis d'autres fluides frigorigènes ont fait leur apparition, tels que l'éther diméthylique, les dioxydes de carbone ou de soufre, l'ammoniac ou le chlorométhane.

La recherche de fluides non toxiques et non inflammables a conduit à l'introduction dans les années 30 des premiers frigorigènes fluorés classés en deux familles, les HCFC (hydrochlorofluorocarbures) tels que le R-22 et les CFC (chlorofluorocarbures) tels que R-11 (tableau 1.1).

Bien que non toxiques et non inflammables, ces composés ont été au cœur d'une controverse au début des années 80. En effet, les travaux scientifiques de M. Molina et S. Rowland ont permis de démontrer que les atomes de chlore présent dans ces

Fluide frigorigène	Nomenclature	Famille	ODP	GWP
R-11	Trichlorofluorométhane	CFC	1	3500
R-12	Dichlorofluorométhane	CFC	0,9	7300
R-22	Chlorodifluorométhane	HCFC	0,05	1500
R-32	Difluorométhane	HFC	0	650
R-134a	1,1,1,2-tétrafluoroéthane	HFC	0	1300
R-404A	R125/R143a/R134a (44/52/4)	HFC	0	3260
R-407A	R32/R125/R134a (20/40/40)	HFC	0	1800
R-410A	R32/R125 (50/50)	HFC	0	1725
R-507	R125/R143a (50/50)	HFC	0	3330
R-717	Ammoniac	Réfrigérant naturel	0	1
R-744	Dioxyde de carbone	Réfrigérant naturel	0	1
R-600	Butane	Hydrocarbure	0	3

TABLE 1.1 – Valeurs du Potentiel de Déplétion Ozonique (Ozone Depletion Potential : ODP) et du Potentiel de Réchauffement Global (Global Warming Potential : GWP) de quelques fluides frigorigènes.

fluides étaient capables d'interagir avec l'ozone (O_3) de la haute atmosphère en libérant une molécule d'oxygène [7]. La prise de conscience de l'implication des HCFC et CFC dans la destruction de la couche d'ozone a conduit la communauté internationale à en limiter et interdire progressivement leur utilisation dans le cadre du protocole de Montréal en 1987 [4]. La nocivité de ces gaz pour la couche d'ozone est quantifiée à travers leur Potentiel de Destruction de la couche d'Ozone (ODP selon l'acronyme anglais : Ozone Depletion Potential). L'ODP de quelques HCFC et CFC est rassemblé dans le tableau 1.1. Depuis 2009, les CFC et les HCFC sont interdits à la production en Europe [8]. Depuis, les fluides hydrofluorocarbures HFC ont progressivement remplacés les CFC et HCFC et la couche d'ozone s'est reconstituée.

A la fin des années 90, des mesures dans l'atmosphère ont montré une augmentation de la concentration en CO_2 et ont permis une prise de conscience de l'impact des gaz à effet de serre sur le réchauffement climatique. Cet impact est mesuré à travers leur Potentiel de Réchauffement Global (PRG ou GWP selon l'acronyme anglais : Global Warming Potential). Le protocole de Kyoto a conduit en 1997 à limiter l'émission de gaz à effet de serre, et parmi eux, les HFC [9]. Si la production des HFC n'est pas interdite, leur utilisation s'accompagne de contraintes liées à la vérification de l'étanchéité des installations et la qualification des installateurs. Par ailleurs, la taxation et limitation des HFC présentant les GWP les plus élevés (tableau 1.1) conduit les industriels à trouver des alternatives à termes pour remplacer les HFC qui contribuent le plus au réchauffement climatique (Fig. 1.5).

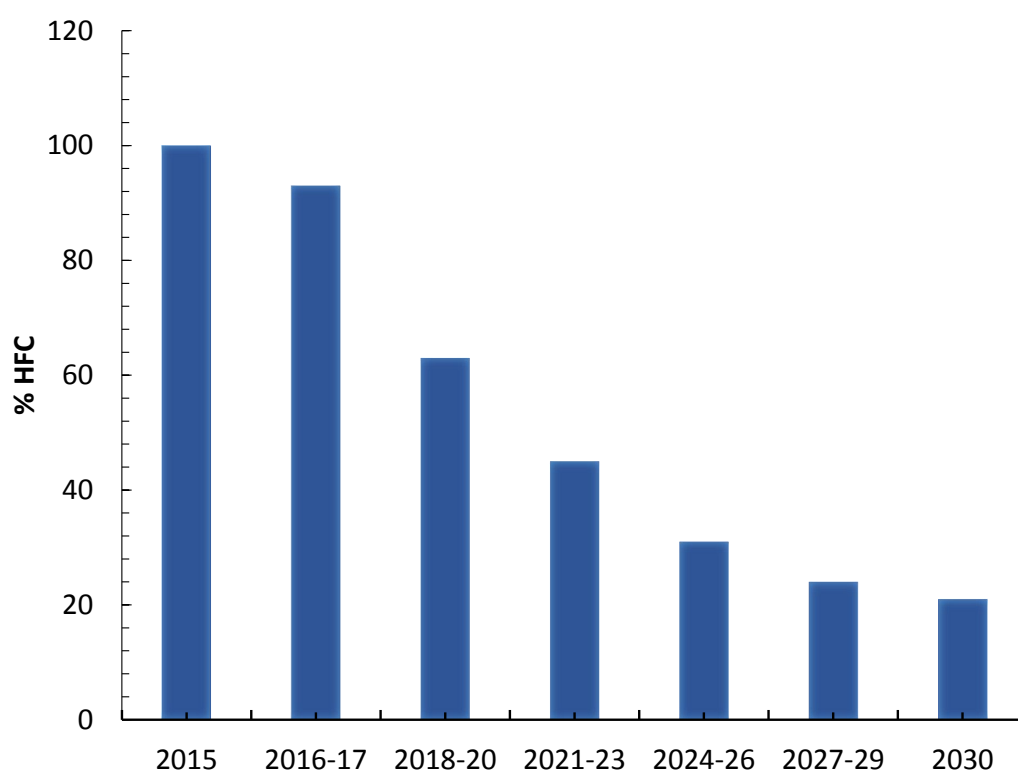


FIGURE 1.5 – Limitation prévue des quotas d'utilisation des fluides frigorigènes contribuant à l'effet de serre [10].

Les solutions pour remplacer ces gaz réfrigérants sont limitées. L'utilisation du CO_2 est à nouveau envisagée, ainsi que celle de l'ammoniac, si la législation sur l'usage des fluides toxiques est assouplie. D'autres technologies sont cependant l'objet d'une importante activité de recherche et permettraient de s'affranchir de l'utilisation de gaz réfrigérants. Dans la suite de ce chapitre, quelques technologies alternatives sont présentées, notamment celles exploitant les matériaux caloriques, et en

particulier l'effet électrocalorique.

1.2 Méthodes alternatives pour la production de froid

L'apparition de normes de plus en plus restrictives (pour répondre aux enjeux environnementaux et énergétiques) nous conduit à rechercher des solutions technologiques pouvant se substituer aux machines conventionnelles exploitant des fluides frigorigènes. Plusieurs phénomènes physiques ne faisant pas appel à ces fluides peuvent être exploités. Certains de ces phénomènes sont connus depuis longtemps, mais n'ont pas conduit à la production de nouvelles machines de réfrigération du fait de leurs performances modestes et leurs coûts de développement élevés. Le contexte récent a relancé l'intérêt des scientifiques et industriels pour le développement de ces alternatives.

Nous présenterons dans cette section quelques alternatives parmi les plus étudiées. L'exploitation de l'effet thermoacoustique peut trouver des applications dans le domaine industriels, mais "la réfrigération à l'état solide" est un domaine en plein développement. La thermoélectricité est dans ce domaine la technologie probablement la plus avancée, mais d'autres techniques, exploitant les effets caloriques suscitent ces dernières années un intérêt grandissant, en particulier les effets magnéto-calorique et mécano-calorique. L'effet électrocalorique, lui aussi en développement, fera l'objet d'une section spécifique.

1.2.1 L'effet thermoacoustique

L'effet thermoacoustique est basé sur une conversion de l'énergie acoustique en énergie thermique. Comme illustré sur la figure 1.6, ce phénomène est exploité au moyen d'une source acoustique qui génère une onde acoustique stationnaire dans un résonateur. Cette dernière va entraîner des fluctuations de pression et donc la compression et la détente de particules de fluide. Pour favoriser le transfert de chaleur, un empilement de plaques (stack) parallèles à la direction des oscillations est utilisé. Si la distance entre les plaques est bien choisie, un transfert thermique s'effectue entre les particules de fluide et les plaques permettant d'obtenir une différence de température pouvant atteindre plusieurs dizaines de degrés Celsius [11].

Cette approche s'est avérée prometteuse pour la réalisation d'un système de refroidissement, du fait de l'utilisation de gaz inoffensifs et non polluants tels que

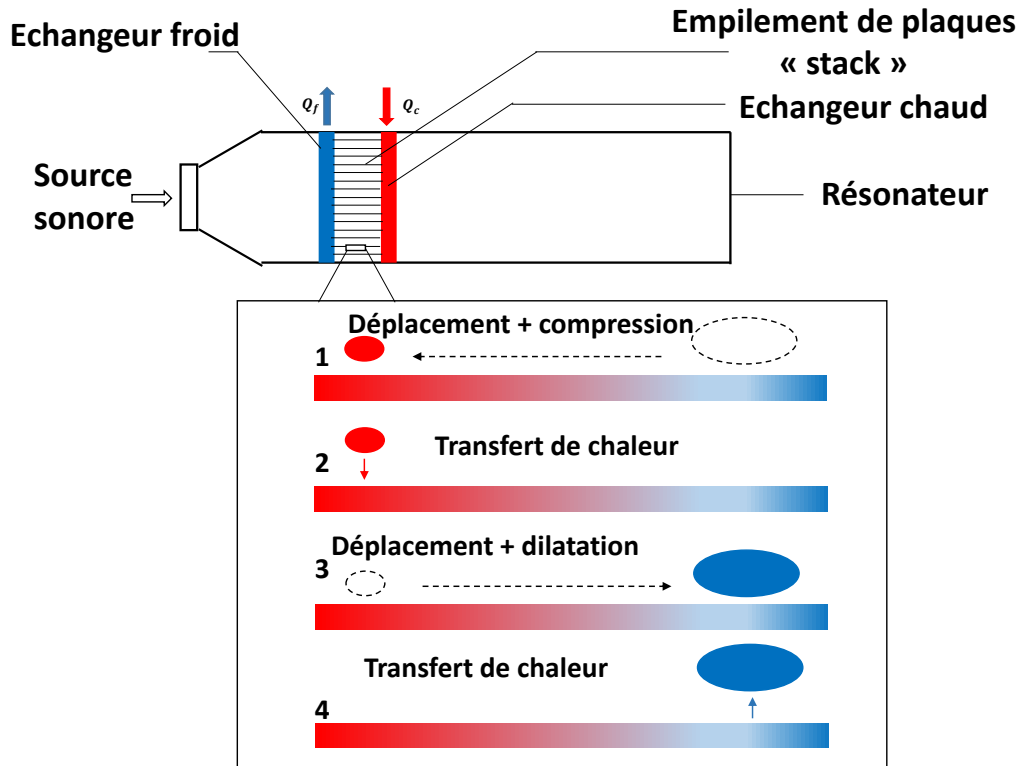


FIGURE 1.6 – Schéma du principe du refroidissement thermoacoustique.

l'hélium, l'hydrogène et l'argon. En outre, l'absence de piston, de lubrifiant et de joint, facilite la maintenance et rend un réfrigérateur thermoacoustique plus robuste qu'un réfrigérateur classique. Par ailleurs, le même dispositif peut fonctionner en mode "moteur". Dans ce cas on exploite une différence de température pour générer une onde acoustique. En combinant donc deux systèmes, l'un moteur exploitant la différence de température entre l'ambiante et une source de chaleur (le soleil par exemple) et un autre, réfrigérateur, exploitant cette onde acoustique, on peut créer un gradient de température entre la température ambiante et le corps à refroidir sans source sonore.

Cependant, cette technique de réfrigération présente quelques inconvénients : leur rendement reste encore limité par rapport à des systèmes de réfrigération conventionnelles notamment à cause des pertes liées à la viscosité et des échanges thermiques imparfaits entre les plaques et le gaz. Par ailleurs, pour des puissances sonores élevées, les machines thermoacoustiques sont le siège de phénomènes non linéaires complexes qui réduisent leur rendement.

1.2.2 L'effet thermoélectrique (Peltier)

Les propriétés thermoélectriques sont celles qui permettent de relier une différence de potentiel ou le passage d'un courant électrique à un gradient de température dans un circuit.

En 1822, Thomas Johann Seebeck, un physicien allemand a mis en évidence l'apparition d'un courant dans un circuit fermé formé par deux conducteurs différents dont les jonctions sont à des températures différentes. Quelques années plus tard, en 1834, le physicien français Jean Peltier découvrit l'effet inverse à celui de Seebeck [12]. Peltier montre qu'il y a absorption ou dégagement de chaleur au niveau de la jonction entre deux conducteurs différents formant un circuit traversé par un courant continu. L'absorption ou le dégagement de chaleur dépend du sens de parcours du courant dans le circuit. Ces deux effets ont été expliqués en 1851 par William Thomson (Lord Kelvin) [13].

L'effet Seebeck a rapidement été exploité pour la mesure de température avec des thermocouples. En revanche, la possibilité de pouvoir se servir de l'effet Seebeck pour la production d'énergie électrique ou de l'effet Peltier pour la réfrigération a motivé une activité de recherche importante dès les années 1920. Les rendements des dispositifs de conversion d'énergie basés sur la thermoélectricité étaient cependant décevants et peu de progrès ont été accomplis jusqu'à la fin des années 1960.

La performance des matériaux pour la conversion thermoélectrique est quantifiée par le facteur de mérite zT . Dans les années 50, la découverte de matériaux présentant des zT élevés, en particulier les semi-conducteurs a encouragé la fabrication de thermoéléments qui, associés thermiquement en parallèle (Fig. 1.7), permettent d'obtenir des conversions suffisantes pour des applications spécifiques.

Le matériau le plus exploité dans ce domaine est le Tellure de Bismuth (Bi_2Te_3). Les propriétés de ce dernier sont d'autant plus améliorées lorsqu'ils sont associés à des alliages de Tellure d'Antimoine (Sb_2Te_3) [14]. L'utilisation de refroidisseur à effet Peltier pour divers secteurs d'applications atteste des avantages comme le faible coût de fabrication, l'absence de bruit, de vibration et de gaz toxique. Les puissances thermiques sont cependant limitées par les difficultés à évacuer la chaleur et les applications concernent surtout la réfrigération de petits volumes ou des domaines très spécifiques, comme la régulation thermique de composants électroniques.

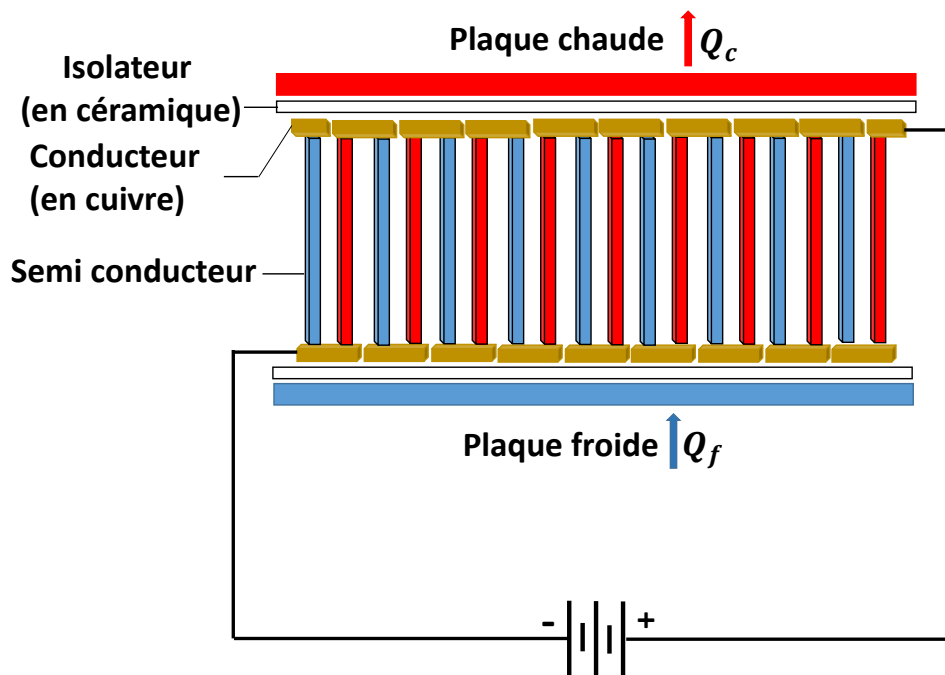


FIGURE 1.7 – Schéma du principe de refroidissement par effet Peltier.

L'intérêt pour l'étude des matériaux thermoélectriques a été relancé dans les années 1990, ou de nouvelles idées, dans le domaine des nanotechnologies, ont permis l'émergence d'une nouvelle classe de matériaux thermélectriques présentant à la fois des grandes conductivités électriques et des conductivités thermiques faibles [15]. Les matériaux thermoélectriques sont aujourd'hui considérés comme une des solutions pour répondre aux enjeux environnementaux, notamment pour la récupération et la conversion des énergies fatales [16].

1.2.3 L'effet magnétocalorique

Souvent attribué à Emil Warburg lors de ces travaux sur l'aimantation du fer en 1881 [17], l'effet magnétocalorique (EMC), c'est à dire la variation réversible de température d'un matériau soumis à un champ magnétique variable (Fig. 1.8), a en fait été découvert expérimentalement par Weiss et Piccard sur un échantillon de nickel [18, 19]. Ils furent les premiers à le mesurer et fournir une description thermodynamique convenable, à partir de la théorie de Langevin [20].

Quelques années plus tard, P. Debye [21] démontra la possibilité refroidir un matériau jusqu'à de très basses températures, inférieures à 1 K, en exploitant cet effet.



FIGURE 1.8 – Schéma de principe de l'EMC. Le matériau s'échauffe lorsqu'il est placé dans un champ magnétique, il se refroidit lorsqu'il en est retiré.

W.F Giauque et P.D McDougall en ont donné une démonstration expérimentale en 1933 [22]. Ils sont parvenus à atteindre une température de 0,25 K sur du sulfate de gadolinium $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Ce travail a permis à W.F Giauque de recevoir le prix Nobel de chimie en 1949 (Fig. 1.9).

768

LETTERS TO THE EDITOR

Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$

We have recently carried out some preliminary experiments on the adiabatic demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ at the temperatures of liquid helium. As previously predicted by one of us, a large fractional lowering of the absolute temperature was obtained.

An iron-free solenoid producing a field of about 8000 gauss was used for all the measurements. The amount of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ was 61 g. The observations were checked by many repetitions of the cooling. The temperatures were measured by means of the inductance of a coil surrounding the gadolinium sulfate. The coil was immersed in liquid helium and isolated from the gadolinium by means of an evacuated space. The thermometer was in excellent agreement with the temperature of liquid helium as indicated by its vapor pressure down to 1.5°K.

On March 19, starting at a temperature of about 3.4°K, the material cooled to 0.53°K. On April 8, starting at about 2°, a temperature of 0.34°K was reached. On April 9, starting at about 1.5°, a temperature of 0.25°K was attained.

It is apparent that it will be possible to obtain much lower temperatures, especially when successive demagnetizations are utilized.

W. F. GIAUQUE
D. P. MACDOUGALL

Department of Chemistry,
University of California,
Berkeley, California,
April 12, 1933.

FIGURE 1.9 – Extrait d'un article rédigé par Giauque et MacDougall relatant leurs expérimentations [22].

L'exploitation commerciale de l'EMC ne viendra qu'une trentaine d'années plus tard. A la suite des premiers travaux de G.V Brown et J.A Barclay [23], divers prototypes plus puissants ont été fabriqués, pour être utilisés dans différents domaines : certains étaient dédiés à des applications basses températures telles la liquéfaction d'hydrogène, d'autres visaient des applications de réfrigération classiques. Les applications à température ambiante n'ont réellement été développées qu'à la fin des années 1990, pour répondre aux problématiques environnementales et proposer des systèmes réfrigérants innovants, non polluants, accessibles à tous.

En 1997, K. Zimm a développé un dispositif de réfrigération à base de gadolinium et en utilisant des aimants supraconducteurs. Une puissance de réfrigération de 500 W pour une différence de température d'environ 12 K a pu être obtenue sous un champ magnétique de 5 T [24]. L'utilisation de matériaux supraconducteurs limite les applications de la réfrigération magnétocalorique. Ces aimants doivent être refroidis pour rester dans leur état supraconducteurs ce qui contribue à une consommation d'énergie élevée, sans oublier la taille nécessairement grande des installations qui est incompatible avec les applications domestiques. C'est pourquoi les prototypes de réfrigération magnétocalorique privilégient l'utilisation d'aimants permanents. Le premier dispositif utilisant des aimants permanents pour une réfrigération au voisinage de la température ambiante fut réalisé en 2001 à l'Astronautics corporation [25]. Depuis, de nombreux prototypes ont été développés, proposant des nouveaux designs, exploitant des aimants plus puissants et travaillant à des fréquences plus élevées.

Un autre axe de développement concerne la recherche et la synthèse de nouveaux matériaux magnétocaloriques [26]. Les matériaux les plus utilisés sont le gadolinium et le $Gd_5Ge_2Si_2$. Ce dernier présente un effet géant ($\Delta T \approx 15^\circ\text{C}$) à la température ambiante [27]. La plupart des matériaux étudiés pour leurs propriétés magnétocaloriques sont des alliages métalliques à base de terres rares (les plus utilisées sont le Gd et le La) [28–30].

1.2.4 L'effet "mécano-calorique"

Cet effet se traduit par un changement thermique réversible suite à l'application d'une contrainte mécanique. On distingue deux types de réfrigération mécano-calorique : élastocalorique et barocalorique.

Effet élastocalorique

L'effet élastocalorique (EeC) correspond au changement de température que subissent certains matériaux sous l'effet d'une tension ou d'une compression qui leur est appliquée. Cet effet s'accompagne d'une déformation du matériau. Il faut donc distinguer les mécanismes de déformation qui se produisent dans les matériaux conventionnels et les matériaux ferro-élastiques.

La plupart des métaux, céramiques et verres sont concernés par un mécanisme de déformation caractérisé par une dépendance linéaire entre la contrainte et la déformation jusqu'à une contrainte appelée limite élastique à partir de laquelle le matériau subit une déformation plastique irréversible ou se fracture. Dans la zone élastique, le rapport entre la contrainte et la déformation correspond au module élastique. Pour ces matériaux, l'énergie de cohésion est très élevée, le domaine élastique réversible très limité et le module d'élasticité est grand mais il diminue avec la température. La déformation induit une variation importante de l'énergie interne mais l'entropie n'est pratiquement pas modifiée.

Dans les matériaux à élasticité entropique, en revanche, la déformation est très largement associée à un changement de la structure du matériau. Ces matériaux sont caractérisés par une boucle d'hystérésis : la courbe de l'évolution de la déformation lors de la suppression de la contrainte ne suit pas le même chemin que celui suivi lors de l'application de cette contrainte. Pour ces matériaux, le module d'élasticité augmente avec la température. Ces caractéristiques permettent l'utilisation de ces matériaux dans un cycle de réfrigération.

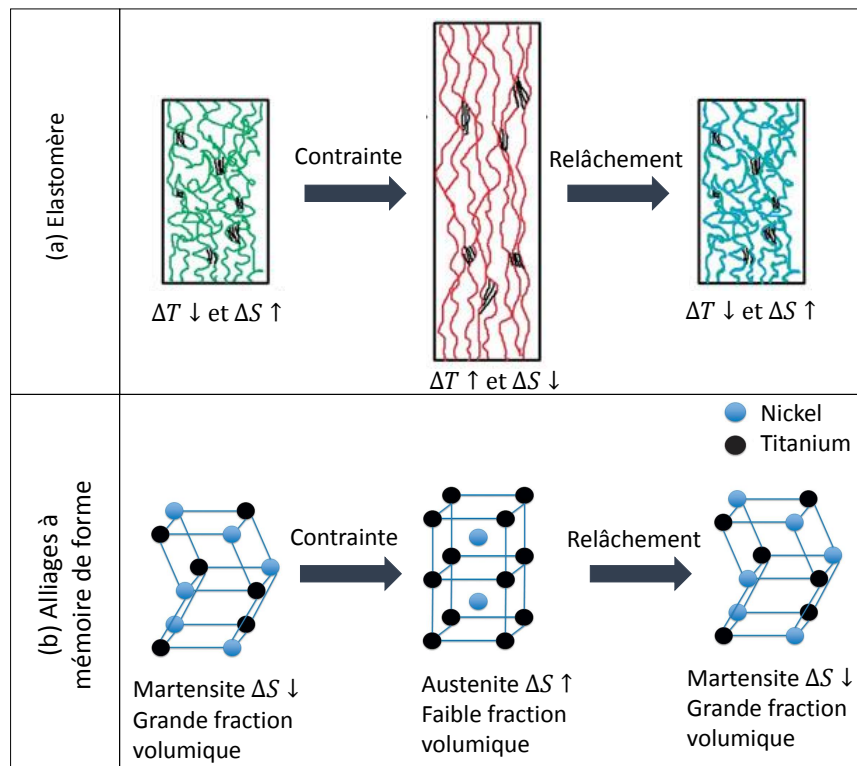


FIGURE 1.10 – Variation de température sous l'effet d'une contrainte dans les matériaux à élasticité entropique [31].

On peut classer les matériaux à entropie élastique en trois principales familles :

- les élastomères réticulés (tel que le caoutchouc naturel) pour lesquels la variation d'entropie est liée à l'alignement des chaînes polymères le long de la direction de déformation [32, 33] (Fig. 1.10 (a)) ;
- les alliages à mémoire de forme (SMA selon l'acronyme anglais correspondant à : Shape Memory Alloys). Dans ce cas, c'est le changement de structure (liée à une transition de phase) sous l'effet de la contrainte qui est responsable de l'EeC [34, 35] (Fig. 1.10 (b)) ;
- les matériaux ferroélectriques pour lesquels la variation d'entropie est liée à un réarrangement des dipôles sous l'effet de la déformation [36, 37].

L'effet élastocalorique des alliages à mémoire de forme est relativement important en comparaison avec d'autres matériaux à entropie élastique et permet leur utilisation pour des applications de réfrigération élastocalorique [38, 39]. L'idée d'exploiter l'effet élastocalorique est récente, aussi très peu de prototypes ont à ce jour été réalisés. Toutefois, il s'agit d'un domaine très actif. Ainsi, Schmidt et al. [40] ont proposé un dispositif pour évaluer la performance d'un matériau élastocalorique. Depuis, quelques prototypes ont été décrits dans la littérature. Tušek et al. [41] ont proposé un prototype utilisant des empilements de plaques d'un alliage Nickel-Titane (NiTi). Dans leur démonstrateur, Qian et al. [42] ont utilisé le même matériau mais sous forme de tube. Pour des applications à plus petite échelle, Ossmer et al. [43] ont développé un démonstrateur basé sur l'utilisation de films d'une épaisseur de 30 μm . En 2018, Kirsch et al. [44] ont présenté à la Conférence THERMAG VIII (Darmstadt) un prototype fonctionnant en continu et utilisant des fils de NiTi.

Effet barocalorique

De manière similaire à l'effet élastocalorique, l'effet barocalorique (EBC) correspond au changement d'entropie isotherme ou variation de la température dans des conditions adiabatiques induit par une contrainte hydrostatique. L'effet est suffisamment grand pour les gaz pour pouvoir être exploité dans un système de réfrigération. Il est néanmoins trop faible dans la plupart des solides pour envisager son utilisation. Toutefois, dans la mesure où la pression peut également avoir une influence sur la polarisation d'un matériau ferroélectrique ou l'aimantation d'un matériau ferromagnétique, il a été démontré que ces matériaux peuvent également présenter un effet barocalorique géant [45, 46]. Aujourd'hui l'effet barocalorique, est

étudié en combinaison avec l'effet magnétocalorique [46, 47]. Czernuszewicz et al. ont d'ailleurs proposé un design pour un prototype exploitant l'effet magnéto-barocalorique [48].

1.3 L'effet électrocalorique

La section précédente a permis de mettre en évidence le regain d'intérêt pour l'effet magnétocalorique, dont l'exploitation pour la réfrigération avait été envisagée peu de temps après sa découverte. Ce nouvel intérêt s'est élargi à un ensemble plus vaste d'effets caloriques, que la présentation de l'effet mécano-calorique a pu illustrer. A l'instar de ces deux effets, l'effet électrocalorique a été l'objet d'une attention nouvelle au cours de cette dernière décennie. Dans cette section, on présente plus en détail cet effet, sa description thermodynamique et son exploitation dans quelques prototypes déjà proposés dans la littérature.

1.3.1 Historique

L'effet électrocalorique (EEC) correspond à la variation de température que subit un matériau lors de l'application ou la suppression d'un champ électrique. La découverte de cet effet, dans des sels de Seignette ou sels de Rochelle, est attribuée à Kobeco et Kurtschatov en 1930, qui recherchaient un effet électrique analogue à l'effet magnétocalorique déjà connu à cette époque [49].

Cette découverte n'a ensuite suscité que très peu d'intérêt, il faut attendre l'année 1950 pour trouver la communication d'une mesure indirecte de l'effet électrocalorique, de l'ordre de 1 K pour un échantillon d'hydrogénophosphate de potassium (KDP) [50]. Par la suite, plusieurs caractérisations de l'EEC ont été reportées pour différents types de matériau : des pérovskites ($SrTiO_3$ [51], $BaTiO_3$ [52] et PZT : $Pb(Zr, Ti)O_3$ [53]), des halogénures alcalins dopés [54] et un monocristal de Tri-Glycine Sulfate (TGS) [55]. Les effets dans ces matériaux restaient cependant trop faibles et leurs exploitations étaient réservées à des domaines très spécifiques tels que la cryogénie. Dans les années 80, des effets électrocaloriques plus grands (jusqu'à 2 K) ont pu être observés dans des céramiques à base de plomb [56] mais les effets étaient toujours insuffisants pour pouvoir envisager des applications dans le domaine de la réfrigération.

L'année 2006 marqua une étape importante dans le domaine de la réfrigération électrocalorique grâce à la découverte d'un effet géant (≈ 12 K) par Mischenko et al. dans des films minces de PZT [57]. Dès lors, les travaux sur l'étude de l'effet électrocalorique et de son exploitation pour la réfrigération ont connu une progression considérable (Fig. 1.11). Ces travaux concernent autant le développement de technique de caractérisation de l'EEC que la synthèse de nouveaux matériaux électrocaloriques et le développement de prototypes de réfrigération électrocalorique [58].

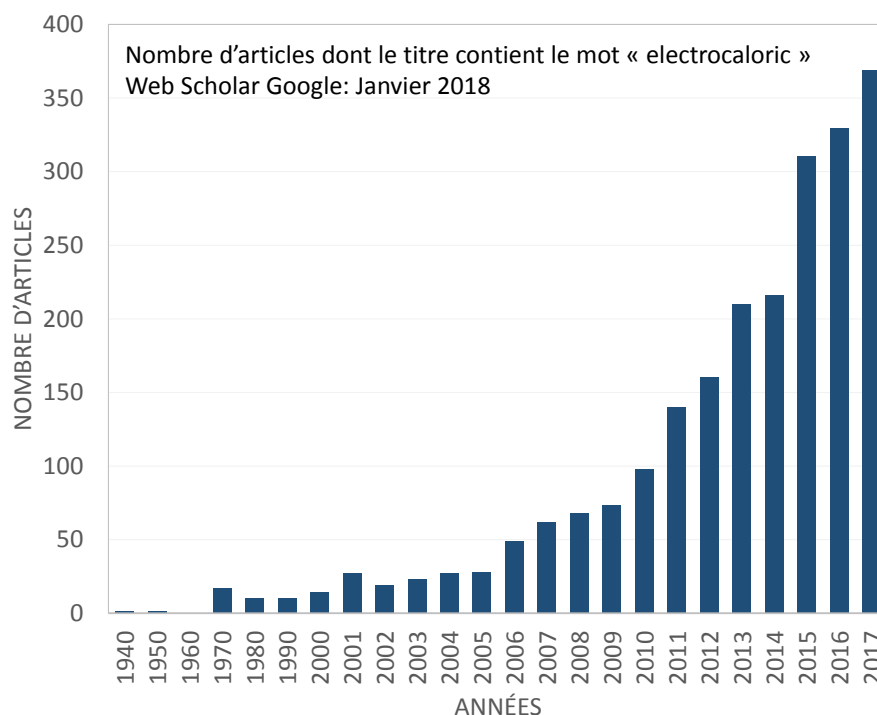


FIGURE 1.11 – L'évolution du nombre des articles liés à l'électrocalorique.

1.3.2 Principe de la réfrigération électrocalorique

L'effet électrocalorique est une propriété intrinsèque des matériaux polaires. Il se traduit par un changement adiabatique et réversible de la température d'un matériau électrocalorique sous l'effet d'un champ électrique externe [59, 60]. En effet, l'application d'un champ électrique provoque l'alignement des dipôles, il en résulte alors une diminution de l'entropie.

La réfrigération électrocalorique implique un cycle thermodynamique constitué

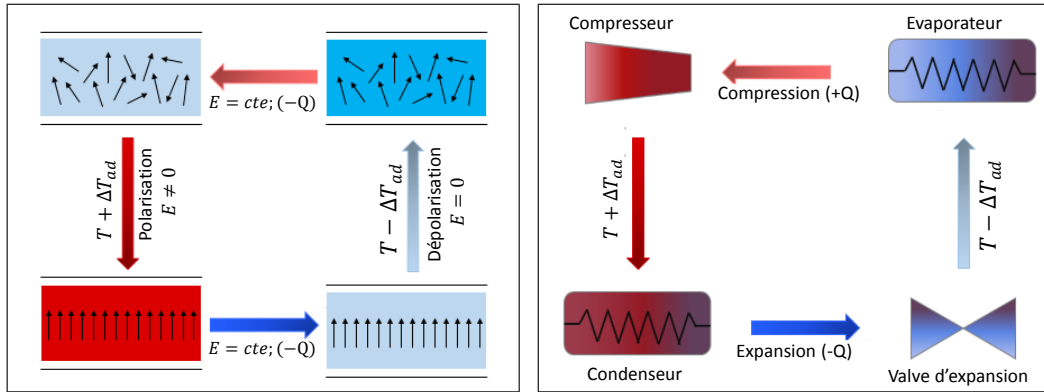


FIGURE 1.12 – Analogie entre la réfrigération électrocalorique et la réfrigération conventionnelle par fluide frigorigène.

de quatre étapes, deux adiabatiques et deux isothermes, analogue au cycle de réfrigération par compression/détente d'un fluide frigorigène (Fig. 1.12). Ce processus est, par ailleurs, le même que celui utilisé pour la réfrigération magnétocalorique.

1. Polarisation adiabatique : Le matériau est soumis à une augmentation brutale du champ électrique conduisant à une diminution de l'entropie des dipôles. En l'absence d'échange de chaleur, la température du matériau augmente ($T + \Delta T$).
2. Refroidissement isoélectrique : En maintenant un champ électrique constant, le matériau est ensuite placé en contact avec la source chaude, lui cède de la chaleur et voit sa température diminuer.
3. Dépolarisation adiabatique : Le matériau à nouveau isolé, le champ électrique est supprimé permettant l'orientation aléatoire des dipôles et une augmentation de l'entropie du système dipolaire. La température du matériau diminue ($T - \Delta T$).
4. Réchauffement isoélectrique : En maintenant un champ électrique nul, le matériau est ensuite placé en contact avec la source froide, absorbe de la chaleur et revient à sa température initiale.

Ce processus cyclique se répète afin de créer et de maintenir un écart de température entre la source froide et chaude.

1.3.3 Modélisation thermodynamique de l'effet électrocalorique

L'effet électrocalorique peut être décrit à partir des équations de la thermodynamique.

Pour une transformation réversible, la différentielle de l'énergie interne s'écrit

$$dU = \delta W + \delta Q. \quad (1.1)$$

A volume et pression constants le travail est celui effectué par le matériau pour se polariser, $\delta W = EdD$ et la différentielle de l'énergie interne spécifique se réduit à

$$dU = EdD + TdS. \quad (1.2)$$

La relation définissant l'enthalpie H s'écrit :

$$H = U - ED, \quad (1.3)$$

où E l'intensité du champ électrique appliqué, D le déplacement électrique.

La différentielle de l'enthalpie H est donc

$$dH = dU - EdD - DdE,$$

soit encore

$$dH = TdS - DdE. \quad (1.4)$$

L'enthalpie libre G sera, elle, donnée par

$$G = H - TS, \quad (1.5)$$

et sa différentielle s'écrit :

$$dG = dH - TdS - SdT,$$

ou encore

$$dG = -DdE - SdT. \quad (1.6)$$

La différentielle totale dG est exacte nous avons alors d'après le théorème de Schwartz (relation de Maxwell) :

$$\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T. \quad (1.7)$$

Maintenant voyons une relation qui nous sera utile en mesure électrocalorique.

Comme dS et dH sont des différentielles exactes, nous pouvons l'écrire en fonction des paramètres de température et du champ électrique seuls :

$$dS(T, E) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E dT + \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T dE; \quad (1.8)$$

$$dH(T, E) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_E dT + \left(\frac{\partial H}{\partial E} \right)_T dE; \quad (1.9)$$

En introduisant la relation 1.8 dans l'expression 1.4 on obtient la variation d'enthalpie en fonction de la température et du champ électrique :

$$dH = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E dT + \left[\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T - D \right] dE. \quad (1.10)$$

Pour un champ électrique constant, on a

$$dH = dQ = T dS$$

et on peut définir la capacité calorifique à champ constant

$$c_E = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_E = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E. \quad (1.11)$$

La différentielle de l'entropie peut alors s'écrire

$$dS(T, E) = c_E \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T dE,$$

ou, en utilisant la relation de la Maxwell (Eq. 1.7) :

$$dS(T, E) = c_E \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_E dE. \quad (1.12)$$

Pour une polarisation/dépolarisation isentropique (adiabatique et réversible) on peut écrire

$$dS(T, E) = 0.$$

D'après la relation 1.12 on en déduit

$$c_E \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_E dE = 0, \quad (1.13)$$

et la variation de température adiabatique d'un matériau électrocalorique lors de sa (dé)polarisation est obtenue par la relation :

$$\Delta T = - \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{c_E} \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_E dE. \quad (1.14)$$

On peut également considérer le processus isotherme où $dT = 0$ et, dans ce cas, la variation d'entropie est :

$$\Delta S = \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_E dE. \quad (1.15)$$

Le déplacement électrique D est une combinaison du champ électrique E et de la polarisation électrique P du matériau [61] :

$$D = \epsilon_0 E + P, \quad (1.16)$$

où ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide égale à $8,85 \times 10^{-12}$ F/m. Pour un matériau homogène et linéaire, la polarisation dépend uniquement du champ électrique appliqué :

$$D = \epsilon_0 E + \epsilon_0 \chi E = \epsilon_0 E(1 + \chi) = \epsilon E, \quad (1.17)$$

avec χ la susceptibilité électrique, ϵ la permittivité diélectrique du matériau.

Expérimentalement on a accès à P , les équations 1.14 et 1.15 sont donc utilisées sous la forme :

$$\Delta T = - \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{c} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE. \quad (1.18)$$

$$\Delta S = \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE. \quad (1.19)$$

Les équations 1.18 et 1.19 permettent ainsi de calculer les deux grandeurs ΔS et ΔT , respectivement la variation de l'entropie isotherme et celle de la température adiabatique, nécessaires pour l'évaluation indirecte de l'EEC.

1.3.4 Mise en oeuvre de l'effet électrocalorique pour la réfrigération

La mise en oeuvre de l'effet électrocalorique est similaire à celle de l'effet magnéto-calorique. Afin d'extraire de la chaleur de la source froide et de la céder à la source

chaude on utilise un cycle thermodynamique.

Cycles thermodynamiques

Les principaux cycles utilisables pour la réfrigération électrocalorique sont les cycles de Carnot, d'Ericsson ou de Brayton [62]. Ces cycles sont présentés dans la figure 1.13.

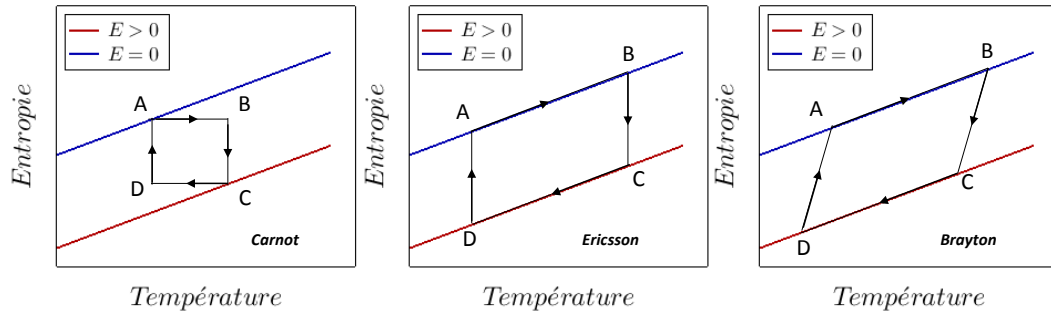


FIGURE 1.13 – Représentation schématisée des cycles thermodynamiques.

- **Le cycle de Carnot** appliqué à un matériau électrocalorique comporte quatre étapes (deux adiabatiques et deux isothermes). Le cycle débute en A, où le champ électrique est nul. Le champ électrique est progressivement appliqué dans des conditions adiabatiques, l'entropie reste constante et la température augmente (processus AB). A partir du point B, le matériau est placé dans des conditions isothermes : le champ électrique augmente jusqu'à atteindre la valeur maximale au point C. Le champ est ensuite réduit dans des conditions adiabatiques, la température diminue (processus CD). Puis de nouveau dans des conditions isothermes, le champ continue à diminuer jusqu'à atteindre la valeur nulle au point A. Dans ce cycle, le matériau absorbe de la chaleur au cours du processus isotherme DA et la cède au cours du processus isotherme BC. Théoriquement, ce cycle permet d'atteindre l'efficacité la plus élevée. Il n'est cependant pas facile à réaliser en pratique.
- **Le cycle d'Ericsson** est formé de quatre étapes : deux isothermes et deux iso-champs. Au cours du processus isotherme AB le champ électrique est progressivement appliqué, passant de 0 à E_{max} . L'entropie diminue et le matériau cède de la chaleur à la source chaude. Dans le processus isochamp BC, le matériau cède la chaleur au régénérateur. Dans le processus isotherme CD le champ diminue de E_{max} à 0 et le matériau absorbe de la chaleur de la source

froide. Puis dans le processus isochamp DA le matériau absorbe de la chaleur du régénérateur.

- **Le cycle de Brayton** est constitué de deux processus isochamps et deux autres adiabatiques. Au cours du processus AB le champ est appliqué, passant de 0 à E_{max} , la température du matériau EC augmente. Dans le processus isochamp BC, la matériau cède la chaleur à la source chaude puis au régénérateur. La suppression adiabatique du champ dans la troisième étape CD entraîne une diminution de la température du matériau. Dans la dernière étape à champ nul, la matériau absorbe de la chaleur dans un premier temps de la source froide puis dans le régénérateur. L'application ou la suppression d'un champ externe entraîne un chauffage ou un refroidissement du matériau calorique. Ce processus est réalisé sans échange de chaleur entre le matériau et le fluide durant les transformations adiabatiques.

Le cycles de Ericsson et de Brayton nécessite l'emploi d'un régénérateur. Il sont en théorie moins efficace que le cycle de Carnot mais plus facile à réaliser. Le cycle d'Ericsson présente le défaut d'être long, notamment à cause des processus AB et CD où la conductivité finie du matériau électrocalorique nécessite des durées de cycle longue. Ce défaut est éliminé dans le cycle de Brayton où l'application rapide d'un champ dans des conditions adiabatiques est plus facile à réaliser.

D'une manière générale, l'efficacité d'un réfrigérateur est caractérisée par la quantité de chaleur que le système peut extraire par rapport à la quantité de travail qu'il faut fournir (Fig. 1.14). Cette valeur est appelée coefficient de performance (coefficient of performance : COP) :

$$COP = \frac{Q_{extraite}}{W_{fourni}}. \quad (1.20)$$

Pour un cycle thermodynamique ABCD, on aura donc

$$COP = \frac{Q_{froide}}{W} = \frac{T_{froide}(S_A - S_D)}{T_{chaude}(S_B - S_C) - T_{froide}(S_A - S_D)} \quad (1.21)$$

Idéalement, la chaleur absorbée au cours du processus DA égale celle cédée au cours du processus BC. Le COP s'écrit alors

$$COP = \frac{T_{froide}}{T_{chaude} - T_{froide}} = \eta_{carnot}. \quad (1.22)$$

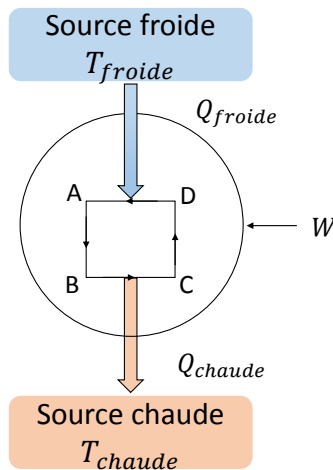


FIGURE 1.14 – Cycle d'une machine de réfrigération.

Dans le cadre d'une réfrigération, cette valeur correspond à une limite théorique qu'on ne peut pas dépasser.

Il est difficile de comparer les COP de différents systèmes de réfrigération dans la mesure où cela va dépendre notamment de la différence de température entre la source chaude et la source froide. Toutefois, Ozbolt et al. ont comparé les COP d'un réfrigérateur magnétocalorique et électrocalorique et ont montré que les réfrigérateurs électrocaloriques pouvaient atteindre théoriquement des COP plus élevés [63]. Ces COP dépendent notamment des fréquences du cycle et de la viscosité du fluide utilisé dans le régénérateur.

1.3.5 Prototypes de réfrigérateur électrocaloriques

L'efficacité d'un système de réfrigération basé sur l'effet électrocalorique dépend non seulement de la performance du matériau électrocalorique (ΔT élevée) mais également des principes et méthodes retenus pour sa mise en œuvre. Comme précisé dans la section précédente, l'efficacité du dispositif dépendra notamment de la qualité des transferts de chaleur avec les sources chaude et froide. Le principe retenu pour faciliter ce transfert avec le matériau électrocalorique permet de définir le type de réfrigérateur. Blumenthal et Raatz ont récemment recensé les différentes possibilités et ont permis une classification des dispositifs qui pourraient être réalisés [64].

Cette classification peut être réalisée à partir de quatre critères (Fig. 1.15) :

- Le premier critère concerne le processus d'amplification (le ΔT_{ECE} est insuffisant pour la plupart des applications). Il y a deux possibilités pour augmenter

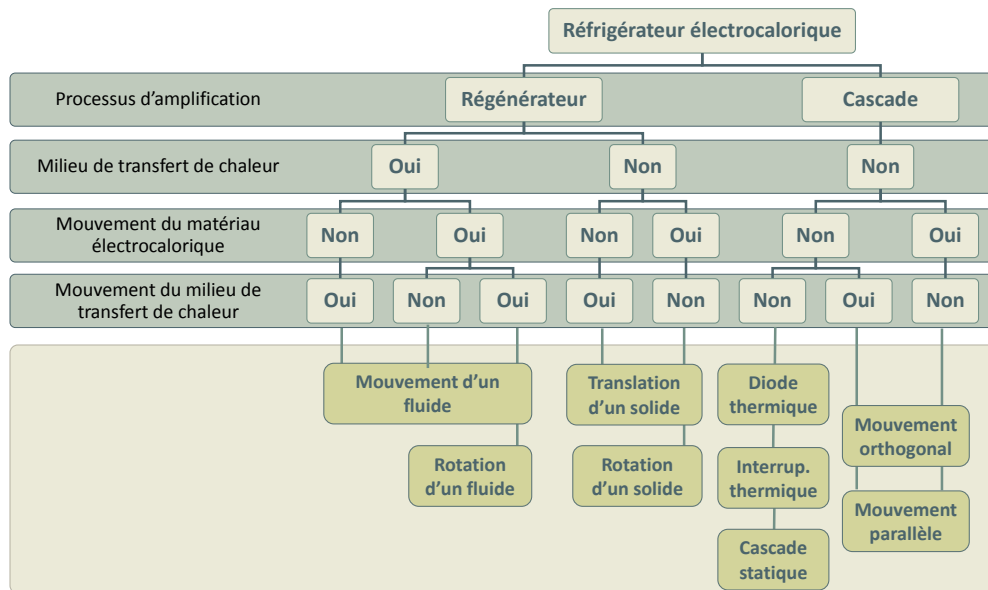


FIGURE 1.15 – Classification des réfrigérateurs électrocaloriques.

l'écart de température entre les deux réservoirs chaud et froid : l'utilisation d'un régénérateur ou d'un "effet cascade".

- On peut ensuite classer les systèmes selon la nature du milieu utilisé pour les transferts de chaleur dans le réfrigérateur électrocalorique. Dans un système cascade on utilisera un solide tandis que dans les systèmes avec régénérateur on pourra utiliser un fluide ou un solide.
- Les deux derniers critères concernent la nécessité ou non d'avoir un déplacement du matériau électrocalorique et/ou du milieu de transfert de chaleur. On peut en effet utiliser un déplacement du fluide (Fig. 1.16) ou un déplacement du matériau électrocalorique (Fig. 1.18).

Sur la base de cette classification, on peut dénombrer 9 prototypes de réfrigération électrocalorique à travers le monde (Fig. 1.17).

Les prototypes exploitant un effet cascade sont rares et peuvent être considérés comme fonctionnant sur le principe d'une pompe à chaleur. On dénombre en effet deux prototypes à ce jour, l'un exploitant le mouvement d'un film de $BaTiO_3$ entre une source chaude et un thermostat [65], l'autre utilisant des modules Peltier comme "diodes thermiques" [66]. Il existe cependant plusieurs travaux de modélisation de systèmes exploitant l'effet cascade et l'utilisation d'interrupteurs thermiques notamment ceux réalisés par Epstein et al. [67].

Les autres démonstrateurs utilisent un régénérateur fluide ou solide. La réalisation d'un premier démonstrateur de la réfrigération électrocalorique est à mettre

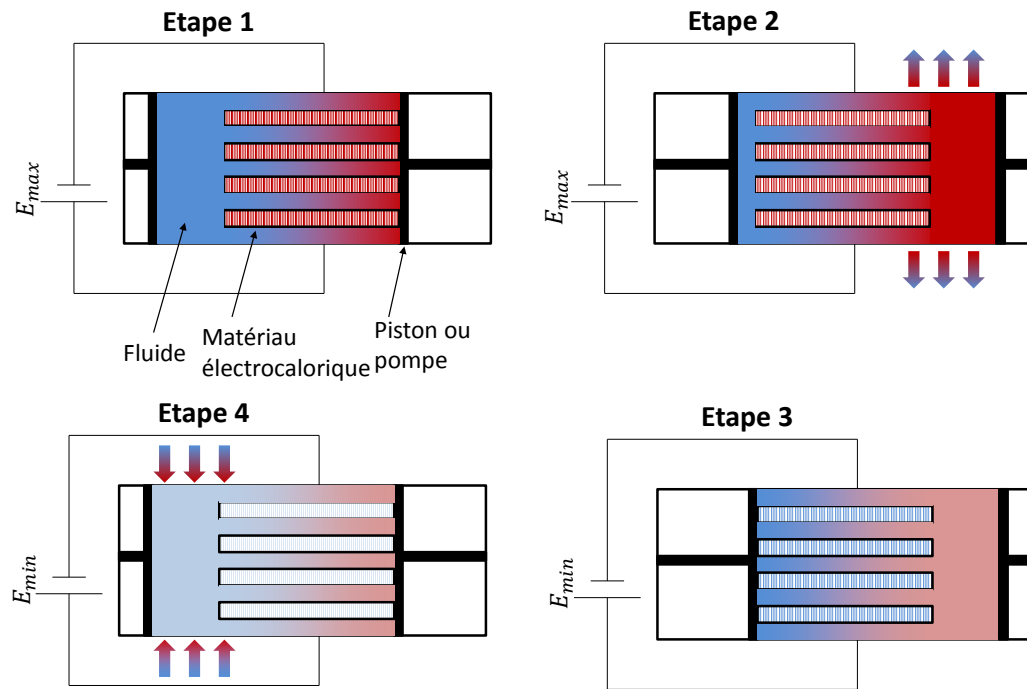


FIGURE 1.16 – Principe de fonctionnement d'un système régénérateur utilisant le déplacement d'un fluide.

à l'actif de Sinyavsky et al. [68] qui dès 1992 ont réussi à obtenir un écart de température de 5 K en faisant circuler périodiquement un fluide entre un empilement de plaques de $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$. En 2013, W. Sato propose d'utiliser l'évaporation d'un fluide pour le transport de chaleur (principe du caloduc). Il utilise un matériau électrocalorique commercial et de l'acétone comme fluide de transfert [69]. En 2015, Plaznik et al. [70] ont utilisé le même principe que Sinyavsky, c'est à dire la circulation oscillante d'un fluide, mais sur des systèmes plus petits, en utilisant un empilement de couches de $(PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3)_{0.9}(PbTiO_3)_{0.1}(PMN - 10PT)$ et ont obtenu un écart de température de 3,3 K. Blumenthal et al. ont proposé un dispositif équivalent en 2016 [71].

Une autre possibilité consiste à déplacer le matériau électrocalorique (Fig. 1.18). Sette et al. a proposé en 2016 un prototype dans lequel un matériau électrocalorique commercial à base de Titanate de Barium était déplacé dans le fluide (huile de silicone) [72]. Le matériau électrocalorique peut également être déplacé sur un support solide. Gu et al. ont proposé deux prototypes exploitant ce principe : dans le premier le matériau électrocalorique (polymère ferroélectrique) réalise un mouvement de translation oscillant [73] tandis que dans le second il s'agit d'un mouvement de rotation [74]. Ils ont réussi à atteindre une différence de température de 2,4 K.

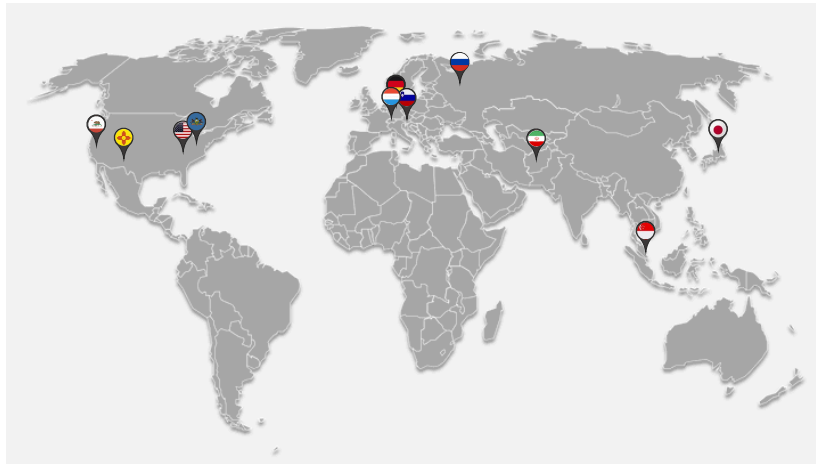


FIGURE 1.17 – Répartition des prototypes électrocaloriques dans le monde

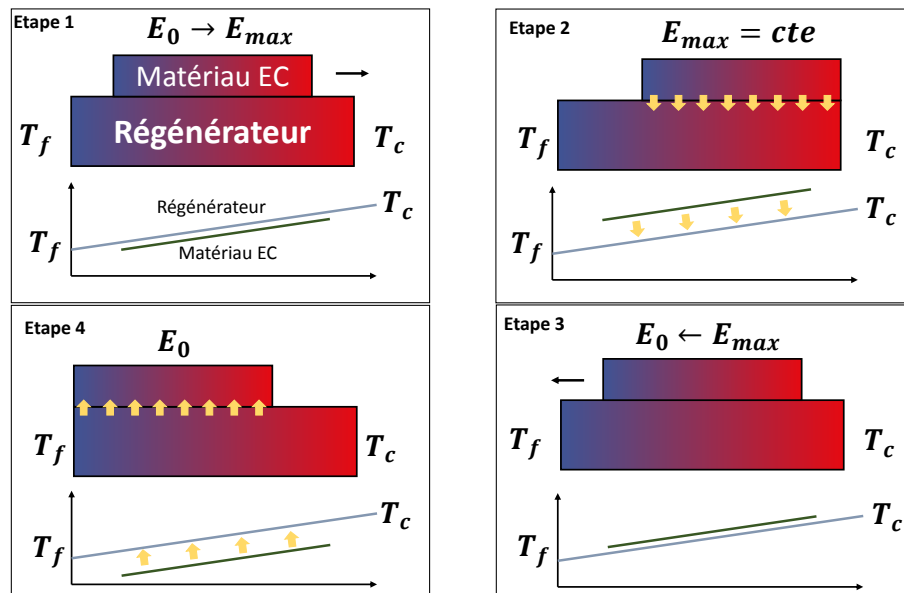


FIGURE 1.18 – Principe de fonctionnement d'un système régénérateur utilisant le déplacement du matériau électrocalorique.

Très récemment, Ma et al. ont proposé d'utiliser un effet électrostatique pour générer le mouvement d'un film électrocalorique entre la source chaude et la source froide [75].

Bien que les prototypes utilisant un régénérateur sont les plus nombreux, les dispositifs exploitant des interrupteurs thermiques semblent très prometteurs. Epstein et al. [67] ont proposé l'utilisation de cristaux liquides pour contrôler de manière dynamique les flux de chaleur, mais la faible anisotropie thermique intrinsèque des

cristaux liquides constitue une contrainte majeure. L'utilisation d'interrupteur thermique sous la forme d'une membrane mise en mouvement grâce à des forces électrostatique semble une solution intéressante. Elle permettrait d'avoir des différences importantes de conductance thermique entre les deux états (ON et OFF) et pourrait fonctionner à des fréquences élevées [76].

Ce chapitre a permis d'introduire la nécessité de chercher des alternatives pour la production de froid. Au cours du 20ème siècle, le froid a été produit en exploitant la compression et la détente d'un fluide frigorigène. La prise de conscience de la nocivité de ces fluides pour la couche d'ozone d'une part puis plus récemment pour le réchauffement climatique a conduit la communauté scientifique et les industriels à rechercher de nouveaux réfrigérants plus propres. A côté des techniques conventionnelles d'autres concepts peuvent être exploités, notamment "la réfrigération à l'état solide". Ce chapitre nous a permis de présenter quelques uns de ces concepts et en particulier l'exploitation de l'effet électrocalorique. La dernière partie de ce chapitre a été consacrée à la présentation du principe de la réfrigération électrocalorique et des premiers prototypes et solutions techniques qui ont été proposés à ce jour. Un autre axe d'amélioration concerne la recherche de matériaux électrocaloriques performants. Le chapitre suivant sera consacré à une synthèse des matériaux électrocaloriques étudiés à ce jour et en particulier ceux qui ont été exploités dans ce travail de thèse.

Chapitre 2

Ferroélectricité et matériaux électrocaloriques

L'effet électrocalorique a été détecté dès les années 30 et les premières mesures datent de la fin des années 50. L'effet était faible et les applications étaient limitées à des domaines très spécifiques comme la cryogénie. La découverte en 2006 d'un effet géant dans des films minces par Mischenko et al. a cependant relancé l'intérêt pour l'étude des matériaux électrocaloriques et depuis de nombreux nouveaux matériaux ont été synthétisés et se sont révélés être intéressants pour des applications dans la réfrigération électrocalorique.

Dans ce chapitre, nous détaillerons dans un premier temps les principaux critères qui doivent guider les choix du matériau pour la conception d'une machine frigorifique exploitant l'effet électrocalorique. Puis nous présenterons les familles des matériaux électrocaloriques disponibles et étudiés jusqu'à présent. Enfin, dans une troisième partie, nous détaillerons les matériaux qui ont été caractérisés dans ce travail de thèse.

2.1 Les critères de sélection d'un matériau électrocalorique

Lorsque l'on souhaite réaliser un réfrigérateur électrocalorique il faut bien sûr choisir le matériau électrocalorique le plus adapté à notre application. En effet, bien que de nombreux autres paramètres interviennent dans l'efficacité globale de la machine de réfrigération (cf. § 1.3.5), les propriétés électrocaloriques, mais pas seulement, du matériau réfrigérant ont une importance majeure. Dans cette partie, nous allons décrire les propriétés physico-chimiques qui doivent nous guider dans le choix du matériau électrocalorique.

2.1.1 Les propriétés électrocaloriques du matériau

Dans la figure 2.1 sont représentées les valeurs de la variation adiabatique de température de l'effet électrocalorique, disponibles dans la littérature [59, 60, 77] pour différents matériaux en fonction de la valeur du champ électrique appliqué. On peut constater qu'à ce jour, le ΔT peut atteindre des valeurs supérieures à 30 K. Toutefois, ces valeurs élevées sont en général obtenues pour des valeurs importantes du champ électrique appliqué, qui ne sont pas toujours compatibles avec des mises en œuvre pratiques. Un des critères pour choisir le matériau électrocalorique est donc le rapport $\Delta T/\Delta E$ (coefficient électrocalorique). Ainsi, comme le montre la figure 2.2 si les films minces ou polymères fournissent les ΔT les plus élevés, les champs électriques nécessaires correspondants réduisent ce rapport. La seule recherche de matériau présentant les ΔT élevés n'est donc pas suffisante.

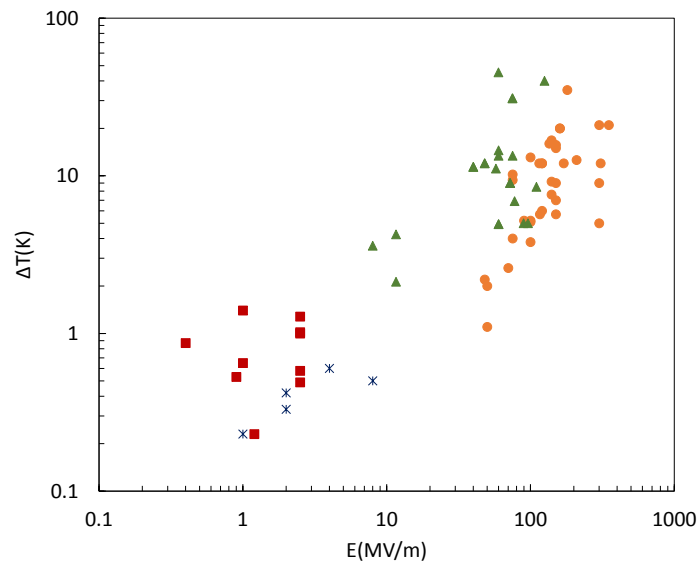


FIGURE 2.1 – Evolution de ΔT en fonction du champ électrique appliqué pour les différents matériaux électrocaloriques [59, 60, 77].

Pour les applications, un autre critère est important, il s'agit de la chaleur qui peut être échangée au cours des processus isothermes. Les figures 2.3 et 2.4 représentent les valeurs disponibles dans la littérature des chaleurs Q associées à l'effet électrocalorique et des variations d'entropie ΔS [59, 60, 77]. On constate là encore que les plus grandes variations d'entropie sont obtenues pour les champs électriques appliqués les plus élevés.

Par ailleurs, l'effet électrocalorique est plus important au voisinage d'un changement de phase du matériau électrocalorique. Comme le montre la figure 2.5 les

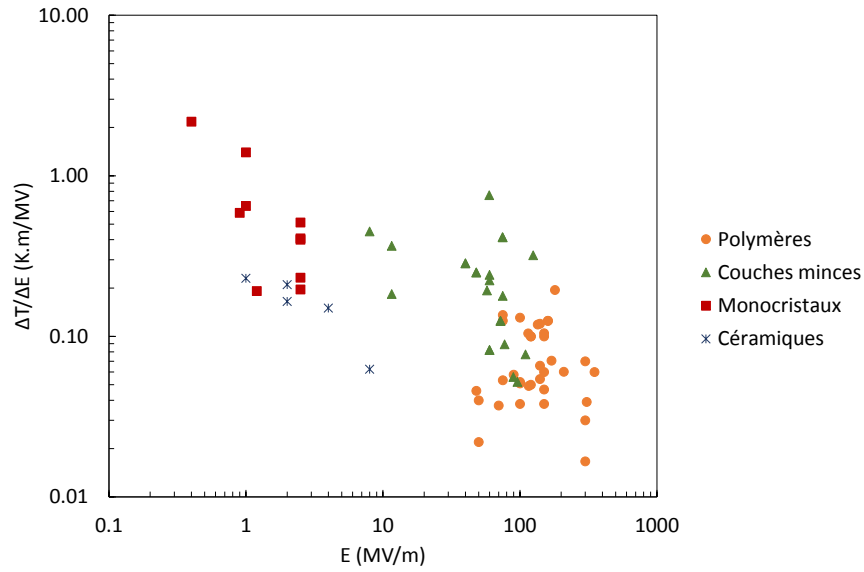


FIGURE 2.2 – Evolution de ΔT normalisée par le champ électrique appliqué pour les différents matériaux électrocaloriques [59, 60, 77].

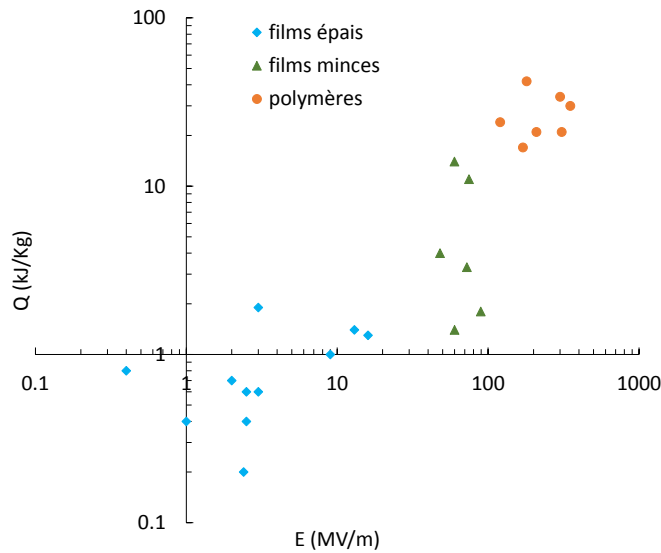


FIGURE 2.3 – Évolution de la quantité de chaleur Q associée à l'effet électrocalorique en fonction du champ électrique pour différents types de matériaux [60].

températures pour lesquelles les plus grands ΔT ont été obtenus sont très variables selon la nature du matériau.

Ainsi, on remarque qu'un effet électrocalorique a pu être détecté sur une très large gamme de température, de quelques kelvins à plus de 600 K. Là encore, cela dépend de la nature du matériau. S'il est possible de couvrir une large gamme de température avec des céramiques, les polymères eux sont performants autour de la

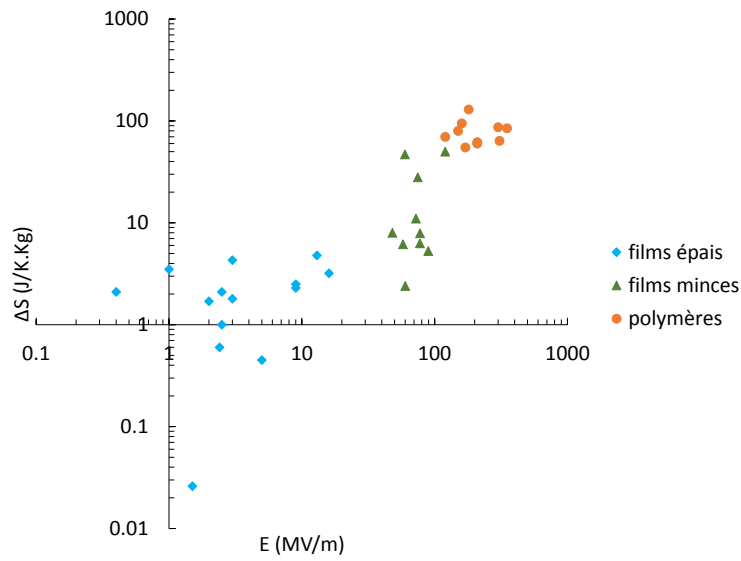


FIGURE 2.4 – Evolution de ΔS en fonction du champ électrique appliqué pour différents matériaux électrocaloriques [60].

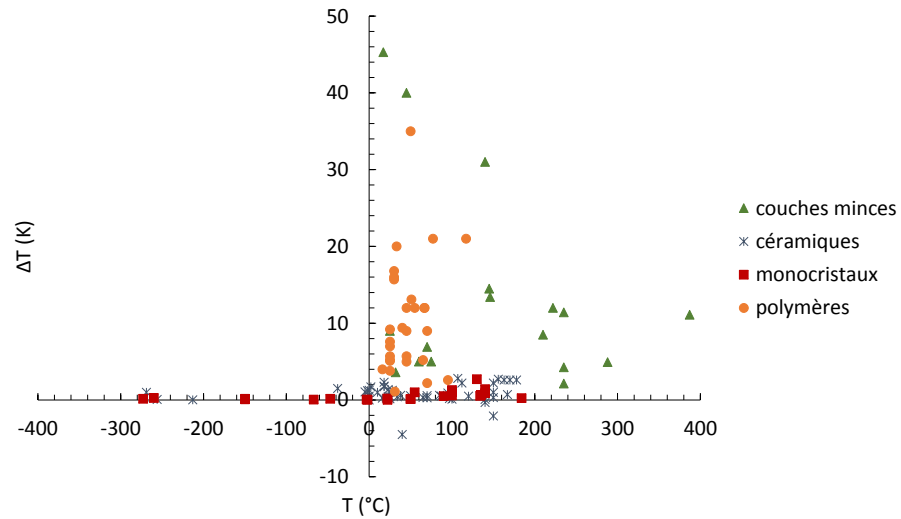


FIGURE 2.5 – Evolution de ΔT en fonction de la température pour différents matériaux électrocaloriques [59, 60, 77].

température ambiante. La température de transition est donc un critère important pour le choix du matériau, celle-ci devant être au voisinage de la température de réfrigération souhaitée. Les matériaux ayant des ΔT élevés à basses températures sont donc intéressants pour des applications cryogéniques ou la liquéfaction de gaz, tandis que ceux efficaces à hautes températures pourraient être utilisés dans des applications de pompe à chaleur.

En outre, si la température de transition est importante dans le choix du matériau, la nature elle-même de la transition influe sur la performance du matériau électrocalorique. En effet, la valeur de ΔT est fortement dépendante de la variation de la polarisation électrique avec la température, (ou le coefficient pyroélectrique γ). Celle-ci est d'autant plus grande que l'on est proche de la transition de phase. On distingue deux types de transitions : du premier ordre ou second ordre. Comme illustré dans la figure 2.6, une transition du premier ordre est associée à une variation brutale de la polarisation et une chaleur latente contribuant à une grande variation d'entropie et donc un grand ΔT sur un intervalle limité de température autour de la transition. Pour une transition du second ordre, la variation est plus progressive et l'effet électrocalorique est généralement plus faible mais peut être obtenu sur un plus large domaine de température autour de la transition.

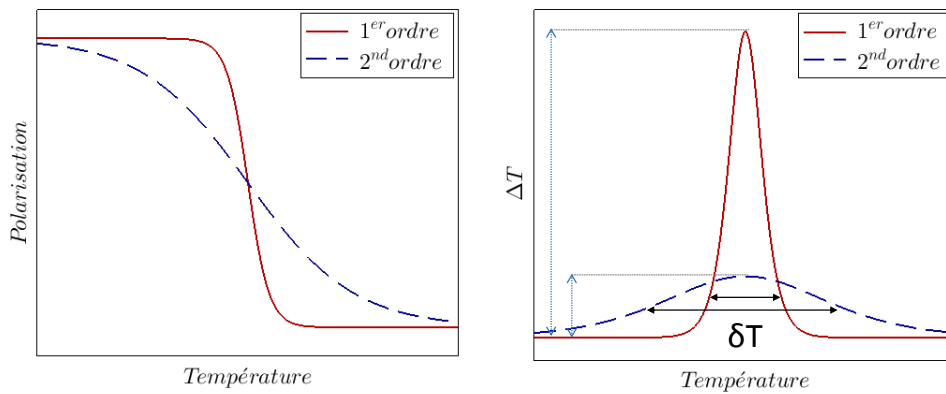


FIGURE 2.6 – Comparaison entre une transition du premier et du second ordre.

On peut alors évaluer la performance d'un matériau électrocalorique à l'aide d'un paramètre équivalent à celui qui a été proposé dans le cadre de la réfrigération magnétocalorique [78, 79]. Ce paramètre, appelé la capacité réfrigérante RC, correspond à la quantité de chaleur transférée entre les sources chaude et froide lors d'un cycle idéal. RC dépend non seulement de la valeur maximale de ΔS_{max} mais également de l'intervalle de température δT considérée pour un cycle de réfrigération donné ($\delta T = T_{chaude} - T_{froide}$, cf. Fig. 1.14) :

$$RC = \Delta S_{max} \times \delta T. \quad (2.1)$$

D'autres matériaux, dits relaxeurs, présentent une transition de phase diffuse.

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer ce comportement. L'avantage de ces matériaux réside dans le fait qu'ils permettent d'obtenir un effet électrocalorique sur une très large gamme de température.

2.1.2 Les propriétés thermiques du matériau

Nous avons déjà vu que la nature et la température de la transition de phase polaire/non polaire jouent un rôle fondamentale dans la performance du matériau électrocalorique. Il faut noter que cette transition de phase doit pouvoir être reproductible au cours des nombreux cycles de réfrigération, autrement dit que le matériau ne subisse pas un vieillissement trop important. D'autres propriétés thermiques sont également importantes :

La quantité de chaleur associée à l'effet électrocalorique est reliée à la variation de température adiabatique via la capacité calorifique : $Q_{ECE} = c \Delta T$. Si l'on veut pouvoir échanger facilement de la chaleur avec l'extérieur, il faut que le ΔT soit le plus grand possible et donc que la capacité calorifique soit la plus petite possible.

L'autre paramètre important pour pouvoir évacuer la chaleur est la conductivité thermique du matériau. La chaleur étant produite dans tout le volume, son évacuation vers l'extérieur sera d'autant plus importante que la conductivité thermique k est élevée ou que l'échantillon est de petite taille (faible épaisseur), mais dans ce dernier cas, c'est la quantité de chaleur qui est réduite. Ces paramètres (capacité calorifique et conductivité thermique) sont particulièrement importants si l'on souhaite élaborer des matériaux multicouches.

2.1.3 Les propriétés électriques du matériau

Il a été mis en évidence précédemment que, pour avoir des ΔT élevées, il faut appliquer des champs électrique relativement forts. La tension à appliquer dépend de l'épaisseur du matériau. Pour obtenir des champs élevés sur des matériaux massifs ou films épais, il est alors nécessaire d'appliquer des tensions élevées. Au-delà des contraintes pratiques que cela impose, il existe pour chaque matériau une tension maximale au-delà de laquelle il se produit un phénomène de claquage. L'arc électrique produit lors de ce claquage altère définitivement les propriétés isolantes du matériau électrocalorique. Cette tension de claquage varie selon la nature du matériau. Les polymères peuvent par exemple supporter des champs électriques élevés.

Dans les matériaux électrocaloriques des variations de température sont induites par application d'un champ électrique. Si le matériau n'est pas parfaitement isolant, l'application de ce champ donne naissance à un courant électrique qui sera responsable d'un échauffement par effet joule. La variation de la température lors de la dépolarisation sera alors réduite, ainsi que globalement l'efficacité du cycle réfrigérateur. Par conséquent la conductivité électrique du matériau électrocalorique doit être la plus faible possible.

2.1.4 Autres contraintes pratiques et environnementales

La commercialisation d'une machine de réfrigération basée sur l'effet électrocalorique implique d'autres contraintes. D'une part, le coût des éléments de base et des procédés de synthèse doivent être faibles pour que la machine soit compétitive par rapport à d'autres systèmes de réfrigération. Par ailleurs, le matériau doit être stable chimiquement et résister à la corrosion. Enfin, l'accroissement des exigences et des normes environnementales impliquent l'utilisation de matériaux non polluants. La directive RoHS (Reduction of Hazardous Substances) implique le remplacement progressif de nombreuses substances dangereuses (plomb, cadmium, etc) dans les dispositifs électroniques.

2.2 Les matériaux électrocaloriques

La plupart des matériaux présentant un effet électrocalorique important sont ferroélectriques. Après un bref rappel sur la ferroélectricité, nous présenterons les principales familles de matériaux électrocaloriques étudiés à ce jour.

2.2.1 Les propriétés ferroélectriques des matériaux

Dans la majorité des cas, la matière est neutre et les barycentres des charges positives et négatives coïncident. Quand on applique un champ électrique, les barycentres des charges négatives et positives ne coïncident plus, la matière est polarisée. La matière peut alors être décrite comme un ensemble de dipôles électriques. Dans le cas des matériaux polaires, les dipôles existent initialement et sont portés par les molécules ou les mailles élémentaires non centro-symétriques.

L'état de polarisation est alors décrit par la polarisation macroscopique $\vec{P}$ qui correspond à un moment dipolaire par unité de volume. Dans le cas des milieux

diélectriques homogènes et isotropes, la polarisation est proportionnelle au champ électrique appliqué $\vec{E}$ et on définit la susceptibilité diélectrique χ_e tels que :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (2.2)$$

avec $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ la permittivité du vide.

La permittivité relative ϵ_r s'obtient en combinant cette équation à la définition du vecteur induction électrique $\vec{D}$ et aux équations de Maxwell :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}$$

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

donc,

$$\epsilon_r = 1 + \chi_e \quad (2.3)$$

La permittivité diélectrique ϵ , est le produit de la permittivité du vide ϵ_0 par la permittivité relative ϵ_r :

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r \quad (2.4)$$

La valeur de ϵ est caractéristique d'un matériau diélectrique.

Pour un matériau linéaire homogène isotrope, la permittivité est une grandeur complexe :

$$\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2.5)$$

où ϵ' est la partie réelle et ϵ'' la partie imaginaire de la permittivité diélectrique complexe qui représente les pertes diélectriques du milieu.

Certains matériaux possèdent une polarisation électrique spontanée en dessous d'une température critique dite température de Curie (T_c). Ils sont qualifiés de ferroélectriques. La polarisation P dépend de la température et peut être inversée par application d'un champ électrique. Au-delà de la température de Curie, ils sont paraélectriques.

On peut caractériser un matériau ferroélectrique à partir de sa permittivité diélectrique. L'évolution avec la température de la partie réelle de la permittivité ϵ' présente à T_c une discontinuité qui se traduit par un maximum. Au-delà de cette température, ϵ' suit la loi de Curie-Weiss :

$$\epsilon' = \frac{C_c}{(T - T_0)}, \quad (2.6)$$

où C_c est la constante de Curie et T_0 la température de Curie-Weiss. On peut distinguer deux types de transitions de phases. Pour une transition du second ordre, les variations de la ϵ' sont continues et la température de Curie-Weiss T_0 est égale à la température de Curie T_c (Fig. 2.7). En revanche, pour une transition du premier ordre, les variations de la permittivité diélectrique sont discontinues et la température de Curie-Weiss est inférieure à celle de Curie.

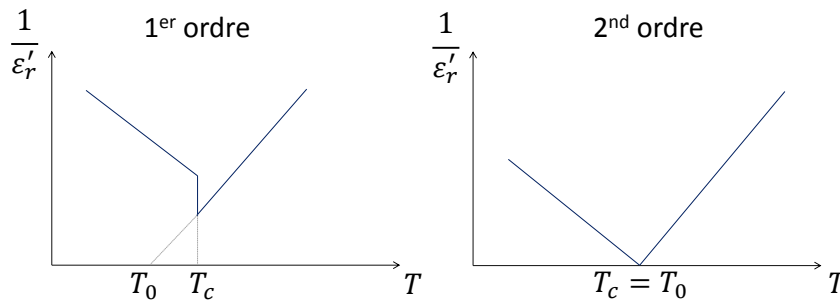


FIGURE 2.7 – Variation de l'inverse de la permittivité pour une transition de phase du premier et du second ordre.

Parmi les matériaux ferroélectriques, il est possible de distinguer, les ferroélectriques relaxeurs des ferroélectriques classiques, suivant les caractéristiques de leur transition de phase et leur comportement en fréquence.

Les ferroélectriques classiques sont caractérisés, au chauffage, par une transition de phase abrupte de la phase polaire vers la phase non polaire à T_c (Fig. 2.8). En outre, les deux parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique ne dépendent pas globalement de la fréquence. La valeur de T_c est donc indépendante de la fréquence.

En revanche, pour les ferroélectriques relaxeurs la transition de phase est diffuse, la température du maximum de la partie réelle de la permittivité se déplace vers les plus hautes températures lorsque la fréquence augmente. On ne parle plus alors de la température de Curie mais de la température du maximum de permittivité T_m .

Le comportement relaxeur a été mis en évidence dans des composés pérovskites

à base de Titanate de Baryum et des composés à base de Plomb [80]. Il a depuis également été mis en évidence dans des polymères. Plusieurs modèles physiques et structuraux ont été proposés pour décrire ce comportement. Ces propriétés sont en général attribuées à un ordre polaire qui se développe à courte distance sous forme de domaines ou "clusters".

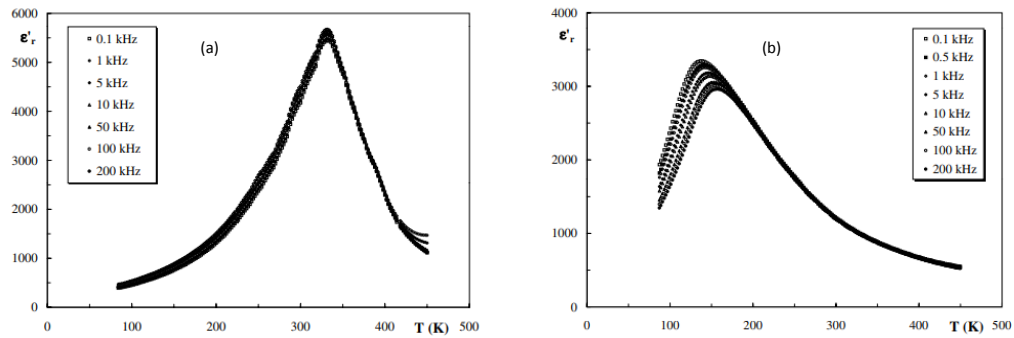


FIGURE 2.8 – Comportement de la partie réelle de la permittivité diélectrique d'un ferroélectrique classique (a) et relaxeur (b) à base de $Ba_{1-x}Na_xTi_{1-x}Nb_xO_3$ en fonction de la température et de la fréquence [81].

2.3 Famille des matériaux électrocaloriques

L'effet électrocalorique est présent dans des matériaux de natures différentes. Il a d'abord été étudié et exploité dans les matériaux massifs (les monocristaux et les céramiques) puis plus récemment dans les films minces, épais et les polymères. Dans cette section sont présentés les principales familles de matériaux électrocaloriques étudiés à ce jour.

2.3.1 Les matériaux massifs

Les matériaux massifs ont été les premiers à être étudiés pour leurs propriétés électrocaloriques, compte tenu de la maîtrise des méthodes d'élaborations à l'époque. Bons conducteurs thermiques, ils sont aussi de bons isolants électriques. Cependant, ils possèdent en général une faible rigidité diélectrique et tension de claquage limitant l'intensité des champs électriques que l'on peut leur appliquer.

a. Les céramiques

Une céramique est un matériau polycristallin. Les céramiques possèdent en général un coefficient électrocalorique ($\Delta T/\Delta E$) important (Fig. 2.2). Cependant la variation de la température adiabatique reste faible et varie de 0.1 à 2,2 °C (Fig. 2.1). Très étudiées pour leurs propriétés piezoélectriques, les céramiques à base de plomb ont également fait l'objet de nombreuses mesures électrocaloriques [82]. Il a notamment pu être constaté que la variation de composition en plomb affecte peu le ΔT mais permet de modifier la température de Curie. Les restrictions d'utilisation de plomb ont conduit la communauté scientifique à s'intéresser à d'autres céramiques, essentiellement des pérovskites à base de Titanate de Baryum. De nombreuses études ont en effet été réalisées en dopant le composé avec d'autres métaux (calcium, zirconium, etc) [83, 84] ou avec des terres rares (cerium, europium, etc) [85, 86]. Elles ont montré que le dopage permettait, pour certaines compositions d'augmenter légèrement le ΔT par rapport à celui du titanate de baryum pur (de l'ordre de 0,95 K) mais également d'abaisser la température de Curie (130 °C pour le titanate de baryum pur). De manière générale, à ce jour, les composés à base de plomb restent ceux qui ont l'effet électrocalorique le plus grand.

Il faut enfin noter qu'il existe des céramiques à base de plomb [87] ou de titanate de baryum [88] qui possèdent des phases antiferroélectriques. Dans ce cas, un effet électrocalorique inverse a pu être détecté : l'application d'un champ électrique conduit à un refroidissement électrocalorique. Ceci s'explique par le fait que pour ces phases antiferroélectriques l'application d'un champ électrique augmente l'entropie.

b. Les monocristaux

Les monocristaux, à la différence des céramiques, nécessitent des méthodes de fabrication plus délicates qui rendent leur coût généralement plus élevé. L'effet électrocalorique a également été étudié sur des monocristaux à base de titanate de baryum et de plomb. Bien que leur coefficient électrocalorique ($\Delta T/\Delta E$) soit légèrement plus élevé que pour les céramiques (Fig. 2.2), les ΔT obtenus sont comparables (Fig. 2.1), à l'exception du titanate de baryum qui présente un effet plus grand [89, 90].

Compte tenu de leur coût moins élevé, les céramiques sont préférées aux monocristaux pour les applications. Elles ont été utilisées dans les premiers prototypes de

réfrigération électrocalorique [66, 91, 92]. Leur volume élevé et leur bonne conductivité thermique permet d'avoir des puissances élevées de refroidissement [91]. Par ailleurs, elles possèdent une bonne tenue au vieillissement.

2.3.2 Les couches minces

L'étude de l'effet électrocalorique dans les couches minces a été initiée par Mishchenko et al. après la découverte d'un effet qu'ils ont qualifié de "géant" car, de 12 K il était bien supérieur aux ΔT connus jusqu'alors [57]. Bien que cette découverte ait été contestée au départ, compte tenu de son évaluation indirecte, elle a entraîné un intérêt accru pour l'étude des propriétés électrocaloriques de ces matériaux. Par la suite, plusieurs travaux ont confirmé des ΔT plus élevés pour les films minces (Fig. 2.1). Ces valeurs plus élevées ont cependant été obtenues en appliquant des champs électriques plus grands grâce à la meilleure rigidité diélectrique des films minces lorsqu'ils sont de bonne qualité. Les coefficients électrocaloriques de ces films sont en effet inférieurs à ceux que l'on peut obtenir avec des matériaux massifs (Fig. 2.2). Ainsi, Peng et al. ont pu évaluer d'une manière indirecte un effet électrocalorique de 45 K dans un film mince de $Pb_{0.8}Ba_{0.2}ZrO_3$ sous un champ de 60 MV m^{-1} [93]. Lu et al. ont reporté un ΔT de 40 K mesuré de manière directe sur un film de $Pb(ZrTi)O_3$ dopé de lanthanum pour un champ électrique de 125 MV m^{-1} [94]. Les mesures directes sur ces films restent cependant rares.

Cela est dû à la difficulté de mesurer les variations de température de ces films déposés sur un substrat. En effet, compte tenu de la faible masse de film électrocalorique par rapport à la masse du substrat, la faible quantité de chaleur émise est rapidement absorbée par le substrat et les variations de température de l'ensemble sont très faibles. C'est d'ailleurs, le principale obstacle à l'utilisation de ces films pour des applications de réfrigérations électrocaloriques. Il y a cependant un intérêt fondamental à étudier ces systèmes notamment l'influence du type de substrat et de la technique de dépôt sur les propriétés électrocaloriques de ces films. Ceci nécessiterait néanmoins d'avoir des techniques de caractérisation adaptées.

2.3.3 Les films épais

Afin de s'affranchir des défauts de films minces (besoin d'un substrat) et de ceux des matériaux massifs (champ électrique limité), le développement de techniques de

dépôt a permis d'exploiter des films épais. Ces films peuvent être obtenus par sérigraphie à partir du dépôt d'une encre constituée d'une poudre de matériau ferroélectrique mélangée à un liant organique. Ces films d'une épaisseur de quelques microns permettent d'appliquer des champs plus élevés que pour des matériaux massifs et ainsi d'obtenir des ΔT plus élevés. Ils permettent également d'obtenir des structures plus complexes sous la forme d'un empilement de films épais électrocaloriques et d'électrodes conductrices. Ainsi, l'utilisation d'un substrat n'est pas nécessaire et on peut obtenir des valeurs de ΔT élevées grâce à des champs ΔE plus élevés et obtenir des quantités de chaleur également plus importantes grâce à la quantité plus grande de matériau utilisée. Shebanovs et al. [95] ont mesuré un ΔT de 3,5 K dans un matériau multicouche (16 couches de 70 μm environ) à base de $\text{Pb}(\text{Sc}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_3$ sous un champ électrique de $13,8 \text{ MV m}^{-1}$ alors que pour l'équivalent massif, ils ont obtenu un ΔT maximum de 2,3 K sous un champ électrique de $2,9 \text{ MV m}^{-1}$. De par leurs qualités, ces matériaux multicouches ont très vite été exploités dans des démonstrateurs [65, 69, 71, 72, 96, 97].

2.3.4 Les polymères

A partir des années 2008, le groupe de Zhang de Pennsylvanie en collaboration avec l'équipe de Kutnjak de Slovénie s'est intéressé aux propriétés électrocaloriques dans les polymères et plus particulièrement ceux à base de polyvinylidène-fluorure (PVDF) [98, 99]. Ces matériaux présentent un effet électrocalorique élevé par rapport aux autres familles de matériaux jusqu'à 30 K [100]. Leur grande rigidité diélectrique permet l'application de champ électrique important et l'obtention de ΔT élevé malgré les coefficients électrocaloriques modestes (Fig. 2.1 et 2.2). Ce sont des ferroélectriques relaxeurs, ils peuvent donc être utilisés sur une large gamme de température.

Le PVDF seul, ne cristallise pas spontanément en phase ferroélectrique, il est nécessaire de lui appliquer un traitement mécanique ou un champ électrique élevé pour le rendre ferroélectrique. Toutefois, l'ajout de chlorotrifluoroéthylène (CTFE), le chlorofluoroéthylène (CFE) ou le trifluoroéthylène (TrFE) dans la synthèse du PVDF permet l'obtention de films directement ferroélectriques. La composition de ces polymères permet également d'abaisser la température de Curie vers l'ambiante.

L'utilisation de ces matériaux pour la réfrigération peut paraître à priori intéressante. En effet, outre leur effet électrocalorique important, il n'est pas nécessaire

d'utiliser de support. Cependant, il faut utiliser des champs électriques élevés correspondants à des tensions appliquées très grandes ce qui pose des problèmes pratiques de sécurité. Par ailleurs, ces matériaux ont une résistance aux vieillissements thermique et électrique faible, leur propriétés se dégradent rapidement après plusieurs cycles. Guo et al. a proposé un prototype utilisant un film PVDF comme matériau réfrigérant [101].

Les polymères fluorés ne sont pas les seuls matériaux électrocaloriques de nature organique. Des travaux récents ont montré que les cristaux liquides pouvaient également être intéressants pour les applications électrocaloriques. Ils seront présentés plus en détails dans le §. 2.4.2.

2.4 Les matériaux électrocaloriques exploités

Au cours de ce travail de thèse, nous avons étudié des matériaux électrocaloriques de différentes natures. La validation d'une nouvelle approche de caractérisation des matériaux électrocaloriques a été réalisée sur un monocristal de Triglycine Sulfate. Cette nouvelle méthode a ensuite été utilisée pour caractériser deux cristaux liquides présentant des séquences de phase différentes. Enfin, les premières mesures directes réalisées avec le calorimètre adiabatique que nous avons développé ont été réalisées sur un condensateur multicouche commercial. Dans cette partie, nous allons décrire les principales caractéristiques de ces matériaux.

2.4.1 Un monocristal de TriGlycine Sulfate

Les premières mesures électrocaloriques que nous avons réalisées ont concerné sur un monocristal de TriGlycine Sulfate (TGS) de formule $(NH_2CH_2COOH)_3H_2SO_4$ et d'une épaisseur de 500 μm . La ferroélectricité du TGS a été rapportée pour la première fois en 1956 par Matthias et al. [102] et son origine a été établie par Hoshino, Okaya et Pepinsky [103]. Le TGS possède une polarisation spontanée le long de l'axe b pour des températures inférieures à température de Curie de 49 °C. Le TGS est également connu pour son utilisation dans la fabrication des premiers détecteurs infrarouges, de tubes vidicon pyroélectriques fonctionnant à température ambiante, de condensateurs, de transducteurs et de capteurs. Ce cristal a une structure monoclinique (Fig. 2.9). Les paramètres de maille du TGS pur sont $a = 9,41 \text{ \AA}$, $b = 12,64 \text{ \AA}$, $c = 5,7 \text{ \AA}$ et $\beta = 110,13^\circ$.

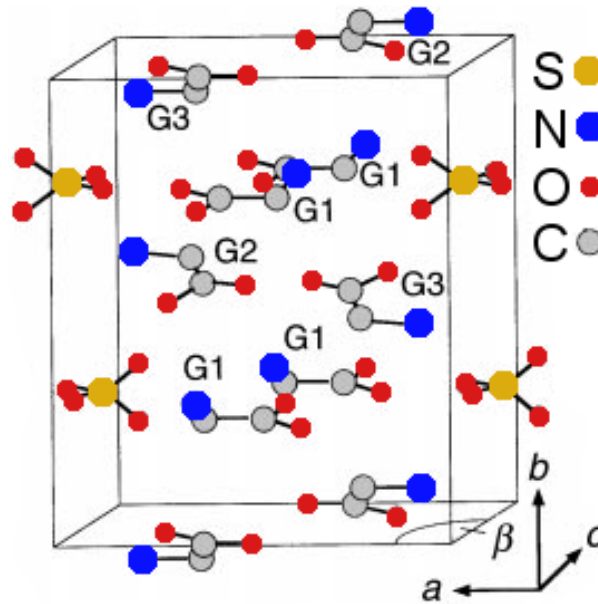


FIGURE 2.9 – La structure monoclinique d'un cristal TGS [104].

L'étude de l'effet électrocalorique dans le TGS a été réalisée dans les années 1960 [105] révélant une variation faible de la température adiabatique, de l'ordre de $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour un champ électrique de $1,7\text{ kV cm}^{-1}$ au voisinage de la température de Curie du matériau.

Nous avons choisi ce matériau pour valider une nouvelle méthode indirecte d'évaluation de l'effet électrocalorique, basée sur la technique photopyroélectrique (PPE) qui sera détaillée dans le chapitre suivant. Outre le fait que ce matériau soit connu, il présente l'avantage d'être peu onéreux, d'avoir une température de Curie supérieure à l'ambiante et en même temps pas trop élevée, et enfin d'être sensible à l'application de champs électriques peu élevés, permettant l'utilisation d'une épaisseur assez importante ($500\text{ }\mu\text{m}$) sous des tensions électriques raisonnables ($\leq 200\text{ V}$).

2.4.2 Les cristaux liquides

Les études électrocaloriques se sont très longtemps et jusqu'à ces dernières années limitées sur des matériaux électrocaloriques solides pouvant notamment être utilisés comme réfrigérants, mais depuis peu est apparu un intérêt croissant pour les propriétés électrocaloriques des cristaux liquides. Les cristaux liquides ont été associés dès 2009 à des applications électrocaloriques dans les travaux d'Epstein et al. [67] qui ont proposé leur utilisation comme interrupteurs thermiques pour la fabrication de réfrigérateurs électrocaloriques par effet cascade. L'anisotropie thermique des cristaux liquides permettrait de contrôler le flux de chaleur en réorientant

les cristaux liquides via un champ électrique. Toutefois, l'étude de l'effet électrocalorique dans les cristaux liquides est plus récente.

Cet effet a été observé dans des cristaux liquides thermotropes, le 5CB et le 12CB dopés avec des nanoparticules autour de la température ambiante [106, 107]. La possibilité de disposer d'un matériau réfrigérant électrocalorique liquide performant serait en effet très intéressante et offrirait de nouvelles opportunités pour la réalisation de réfrigérateurs électrocaloriques.

Notre laboratoire disposant d'une longue expérience dans la caractérisation et la modélisation des propriétés optiques, électro-optiques, diélectriques et thermiques des cristaux liquides [108, 109], il nous est apparu opportun de s'intéresser également aux propriétés électrocaloriques de ces matériaux, et en particulier sur deux cristaux liquides possédant une phase ferroélectrique.

Généralités sur les cristaux liquides

Découverts à la fin du XIX^{ème} siècle par Reinitzer et Lehmann, les cristaux liquides doivent leur appellation à leurs propriétés uniques liées à l'existence d'une ou plusieurs phases intermédiaires entre l'état solide cristallin et l'état liquide isotrope. Ces états intermédiaires de la matière, appelés mésophases, sont généralement caractérisés par un ordre partiel des molécules à la manière des solides cristallins tout en possédant une fluidité comme les liquides ordinaires. Ces molécules peuvent être de différentes formes : allongées ou en forme de bâtonnet (calamitiques), en forme de disques (discotiques), en forme de pyramides (pyramidiques) ou encore en forme de "bananes" (banana-shape). Les cristaux liquides sont habituellement classés en deux grandes familles : les lyotropes et les thermotropes. Les cristaux liquides lyotropes résultent d'un mélange de plusieurs substances sensibles à la concentration du soluté. En revanche, les cristaux liquides thermotropes peuvent changer de phases par simple variation de la température. Les cristaux liquides étudiés dans ce travail sont calamitiques et thermotropes. A l'échelle moléculaire, la disposition et l'orientation des molécules conduit à des phases distinctes dont les phases nématiques et les phases smectiques.

Les cristaux liquides ferroélectriques

La ferroélectricité dans les cristaux liquides fut découverte en 1975 par R.B Meyer dans les phases smectiques [110]. L'origine de la ferroélectricité est attribuée à la

présence d'un carbone asymétrique (C^* centre chirale) conduisant à des mésophases particulières et notamment la phase SmC^* . La structure de la phase SmC^* est illustrée sur la figure 2.10. Dans cette phase, les molécules sont disposées au sein de couches régulièrement espacées (structure smectique). Dans chaque couche, les molécules sont réparties sans ordre de position mais il existe un ordre d'orientation : les molécules sont inclinées avec le même angle moyen θ (angle de tilt) par rapport à la normale au plan des couches. La direction moyenne des molécules dans chaque couche est représentée par le directeur $\vec{n}$. De plus, la chiralité moléculaire induit une torsion continue. En effet, la phase SmC^* présente un axe de symétrie d'ordre 2 (C_2), montrant l'existence d'une polarisation, dans le plan des couches, dirigée suivant l'axe d'ordre 2 (polarisation perpendiculaire au plan formé par le directeur et la normale aux couches). Au niveau macroscopique, cette polarisation s'annule en raison de la structure hélicoïdale induite par la chiralité.

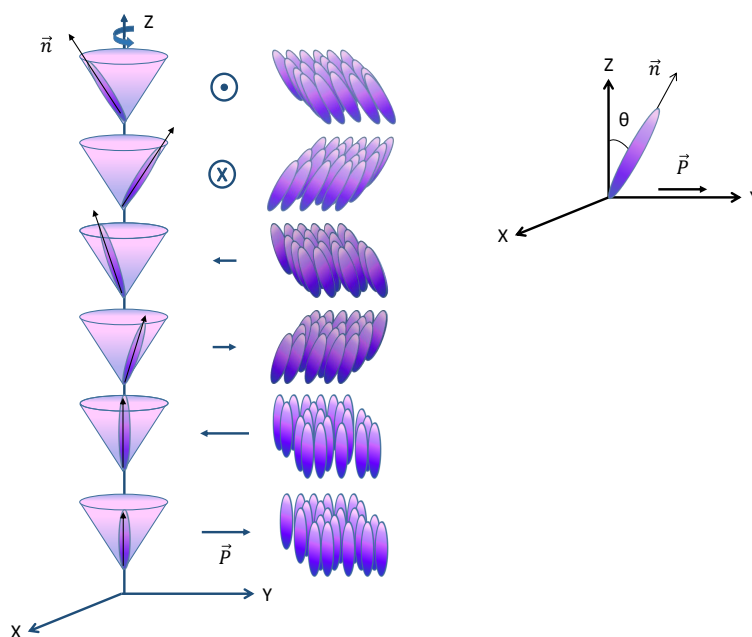


FIGURE 2.10 – Représentation schématique des orientations des molécules dans la phase Smectique C^* .

L'observation de la ferroélectricité nécessite le déroulement de l'hélice. Ceci est obtenu suite à l'application d'un champ électrique : les molécules s'orientent parallèlement au champ appliqué tout en déroulant l'hélice.

A plus haute température, les cristaux liquides ferroélectriques peuvent présenter d'autres phases avant d'atteindre la phase isotrope.

En phase smectique A (SmA), les molécules de cristal liquide conservent leur

répartition en couches, mais l'angle de tilt est nul (Fig. 2.11). La phase n'est plus ferroélectrique

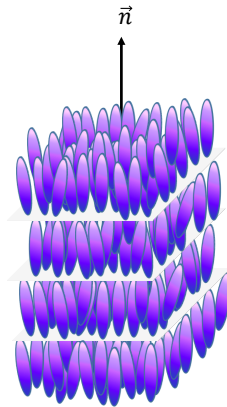


FIGURE 2.11 – Structure de la phase smectique A.

En phase cholestérique (N^*), il ne subsiste plus qu'un ordre orientationnel. Les molécules sont parallèles entre elles suivant la direction $\vec{n}$ du directeur. La chiralité entraîne une rotation du directeur suivant une hélice dont l'axe est perpendiculaire à l'orientation locale des molécules.

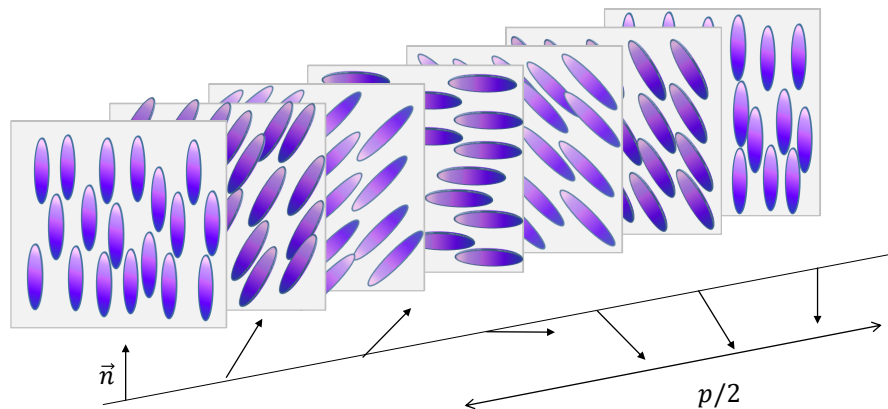


FIGURE 2.12 – Structure de la phase cholestérique N^* .

Dans le cadre de ce travail, nous nous limiterons aux cristaux liquides ferroélectriques et nous étudions leurs propriétés électrocaloriques. L'objectif de cette étude fondamentale est de comparer cet effet au voisinage de deux transitions de phase de natures différentes.

Le dispositif "Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal" (SSFLC)

L'étude expérimentale d'un cristal liquide nécessite la réalisation de cellules avec des cristaux liquides orientés. En 1984, les physiciens N.A. Clark et S.T. Lagerwall

ont proposé un dispositif de cellule à cristaux liquides permettant l'obtention d'une polarisation électrique en l'absence de tout champ électrique [111].

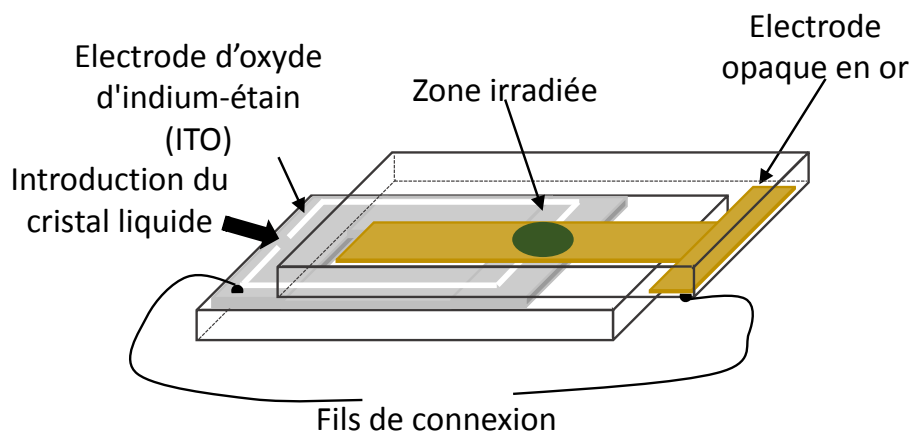


FIGURE 2.13 – Représentation schématique d'une cellule à cristaux liquides.

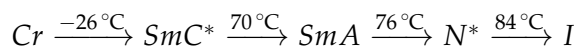
Ce dispositif représenté dans la figure 2.13 est constitué de deux plaques de verre espacées d'une distance suffisamment faible pour assurer le déroulement de l'hélice. Les plaques sont traitées de sorte que les molécules s'alignent selon une direction définie. On distingue deux types d'orientation : planaire ou homéotrope. Elles diffèrent par l'angle formé entre le directeur et la surface. Une orientation planaire (homogène) où le directeur s'aligne parallèlement à la surface, et une orientation homéotrope où le directeur s'aligne perpendiculairement à la surface. Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisées des cellules commerciales (AWAT, Pologne) d'orientation planaire, constituées de deux plaques de verre munies chacune d'une électrode conductrice, l'une opaque (couche d'or) et l'autre transparente oxyde d'indium et d'étain (ITO). La couche transparente permet d'observer la texture de la phase et l'état d'alignement au microscope en lumière polarisée. La couche opaque en or sert pour les études photopyroélectriques. L'épaisseur des cellules utilisées sont de 15 μm et 20 μm et la surface des électrodes est égale à 25 mm^2 .

Les cristaux liquides utilisés

Les cristaux liquides ferroélectriques utilisés dans cette étude sont un mélange commercial (FELIX-017/000) fourni par la société AZ electronics Co. Ltd., Allemagne et un cristal liquide pur, le 4-(octyloxy)-[1,1-biphenyl]-4-yl 4-(heptan-2-yloxy)

-benzoate [OB4HOB], fourni par la société AWAT, Pologne.

Le composé FELIX-017/000 présente la séquence de phases suivante :



Les propriétés de la phase SmC^* du FELIX-017/000 sont rassemblées dans le tableau 2.1.

TABLE 2.1 – Caractéristiques du cristal liquide ferroélectrique Felix-017/000 à $T = 25^{\circ}\text{C}$ [112].

$P_s(\text{nC cm}^{-2})$	9,5
Viscosité rotationnelle (mPa sec)	47
Angle de cône (2θ)	51,6
Anisotropie optique	0,172
Pas d'hélice dans la phase N^* (μm)	32

L'autre cristal liquide, le 4-(octyloxy)-[1,1-biphenyl]-4-yl 4-(heptan-2-yloxy)benzoate [OB4HOB], possède la structure chimique représentée dans la figure 2.14.

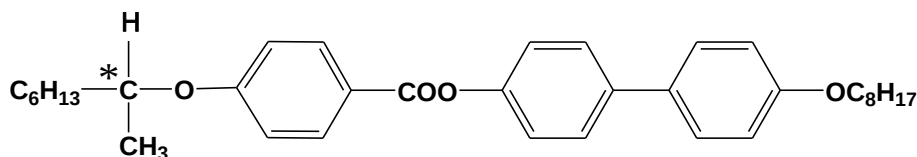
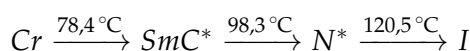


FIGURE 2.14 – Structure chimique de la molécule du OB4HOB

Le OB4HOB possède la séquence de phases suivante :



Les propriétés de la phase SmC^* du OB4HOB sont rassemblées dans le tableau 2.2.

TABLE 2.2 – Caractéristiques du cristal liquide ferroélectrique OB4HOB à $T = 80^{\circ}\text{C}$ [113].

$P_s(\text{nC cm}^{-2})$	58
Viscosité rotationnelle (mPa sec)	8
Angle de cône (2θ)	44
Anisotropie optique	-
Pas d'hélice dans la phase N^* (μm)	-

La ferroélectricité est présente dans la phase smectique C^* , jusqu'à 70 et 98,3 $^{\circ}\text{C}$ respectivement pour le FELIX-017/000 et le OB4HOB. La différence principale des

deux composants réside dans le fait que le FELIX-017/000 présente une phase smectique A de symétrie plus élevée, où l'arrangement en couche persiste mais l'inclinaison des molécules a disparu. Le passage de la phase SmC^* à la phase SmA se fait progressivement, sans chaleur latente. La transition est du second ordre. En revanche, la phase SmA n'est pas présente pour le OB4HOB, qui passe par chauffage de la phase SmC^* à la phase N^* où ne subsiste plus d'ordre de position partiel en couche. Cette transition est du premier ordre, comme l'évolution de la polarisation et de la permittivité diélectrique avec la température le montreront (chapitre 4).

Cette différence permettra de mettre en évidence l'influence de la nature de la transition de phase dans les cristaux liquides ferroélectriques sur leurs propriétés électrocaloriques.

2.4.3 Un condensateur céramique multicouche

Un condensateur multicouche céramique (MLC) commercial de type Y5V fourni par la société AVX a été également utilisé pour l'évaluation de l'effet électrocalorique. Ce MLC comprend 200 couches de films électrocaloriques d'épaisseur $6,5\ \mu\text{m}$ de Titanate de Baryum BaTiO_3 séparées par des plaques métallisées à base de nickel d'épaisseur $2\ \mu\text{m}$. La capacité du MLC est de $22\ \mu\text{F}$.

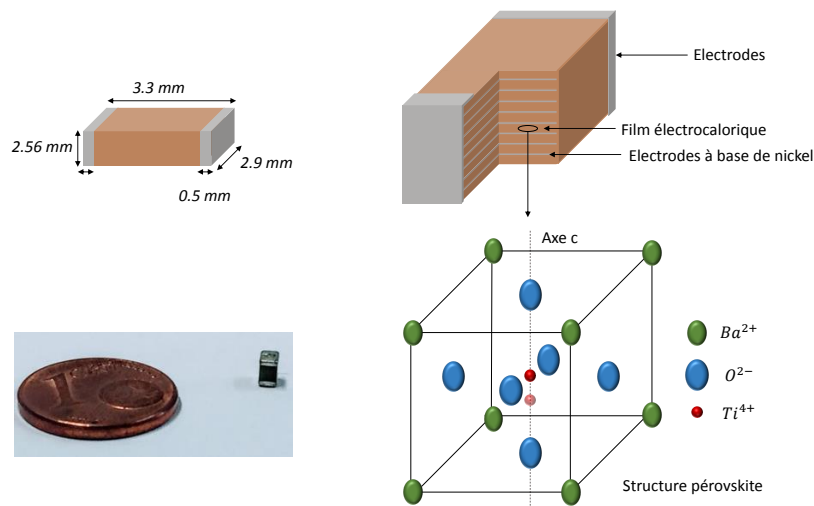


FIGURE 2.15 – Diagramme schématique d'un condensateur multicouche, montrant des couches alternées d'électrodes et de matériau électrocalorique, la structure pérovskite du BaTiO_3 et les dimensions du MLC

Le BaTiO_3 est un oxyde ferroélectrique ayant une structure pérovskite représentée dans la figure 2.15. Ce matériau a largement été étudié depuis les années 1950

compte tenu de ses propriétés ferroélectriques intéressantes et sa constante diélectrique élevée. La ferroélectricité réside dans sa structure tétragonale et est due au déplacement relatif de l'atome de titane selon l'axe c à partir de son centre de symétrie et par conséquent la création d'un dipôle électrique permanent pour chaque maille cristalline. Les propriétés ferroélectriques disparaissent au-dessus de la température de Curie de $T_c = 130^\circ\text{C}$ à partir de laquelle le matériau passe à sa phase cubique paraélectrique.

L'exploitation d'un matériau multicouche présente de nombreux avantages qui ont été décrits précédemment. Nous avons choisi d'utiliser un condensateur multicouche (MLC) à base de BaTiO_3 pour mettre au point notre technique de mesure directe. Il présente un effet électrocalorique relativement élevé, de l'ordre de 0,5 K qui a été caractérisé par Kar-Narayan et al. [114, 115], ce qui permettra de comparer nos résultats.

Ce chapitre a été consacré à une présentation des matériaux électrocaloriques étudiés à ce jour. Nous avons introduit les principales caractéristiques que doit avoir un matériau électrocalorique performant pour les applications de réfrigération. Il s'agit d'un domaine de recherche très actif et de nouveaux matériaux sont synthétisés et caractérisés régulièrement. Les cristaux liquides font partie de ces nouveaux matériaux étudiés pour leurs propriétés électrocaloriques. La nature de ces nouveaux matériaux impliquent parfois d'adapter les techniques de caractérisation. Dans le chapitre suivant, nous présenterons les techniques qui ont été développées pour déterminer de manière directe ou indirecte l'effet électrocalorique ainsi que celles que nous avons mises au point au cours de ce travail de thèse.

Chapitre 3

Techniques de caractérisation

Pour mesurer les grandeurs électrocaloriques (ΔT et/ou ΔS) des diverses catégories de matériaux présentées dans le chapitre 2, il est nécessaire d'utiliser des techniques de caractérisation adaptées. Au fil des années, différentes techniques ont été développées. Ces dernières sont classées en deux catégories : les méthodes directes et les méthodes indirectes.

Dans ce chapitre, nous présenterons l'état de l'art des différentes techniques directes et indirectes utilisées actuellement. Dans le cadre de ce travail, nous avons développé deux nouvelles techniques de mesure de l'effet électrocalorique : la technique photopyroélectrique et la calorimétrie adiabatique. Dans ce chapitre nous décrirons ces deux techniques ainsi que leur apport à l'évaluation de l'effet électrocalorique.

3.1 Techniques indirectes de caractérisation de l'effet électrocalorique

Les mesures indirectes de l'effet électrocalorique sont largement utilisées pour déterminer les propriétés électrocaloriques des matériaux ferroélectriques. Elles sont toutes basées sur l'intégration numérique des expressions obtenues grâce aux relations de Maxwell (1.18 et 1.19). Pour cela, il est nécessaire de déterminer l'évolution, en fonction du champ et de la température, du coefficient pyroélectrique $\gamma = dP/dT$ qui apparaît dans ces équations. Ce coefficient peut être déterminé en utilisant la méthode de la rampe linéaire de température [116] ou la méthode Chynoweth [117].

Il peut aussi être déterminé en mesurant l'évolution de la polarisation en fonction de la température [118, 119] soit par mesure du courant de dépolarisation ou par la méthode Tower-Sawyer (boucle P-E).

3.1.1 Méthode Tower-Sawyer (courbe P-E)

C. B. Sawyer et C. H. Tower [120] ont mis au point en 1930 cette technique qui porte leurs noms et qui a été appliquée sur le sel de Rochelle. Elle consiste à appliquer un champ électrique externe aux bornes d'un matériau polaire. Un couplage se produit entre les dipôles et le champ appliqué permettant de polariser le matériau.

Le principe du circuit Sawyer-Tower représenté dans la figure 3.1 est basé sur la mise en série d'une capacité C_0 connue et d'une autre capacité C correspondant au matériau ferroélectrique.

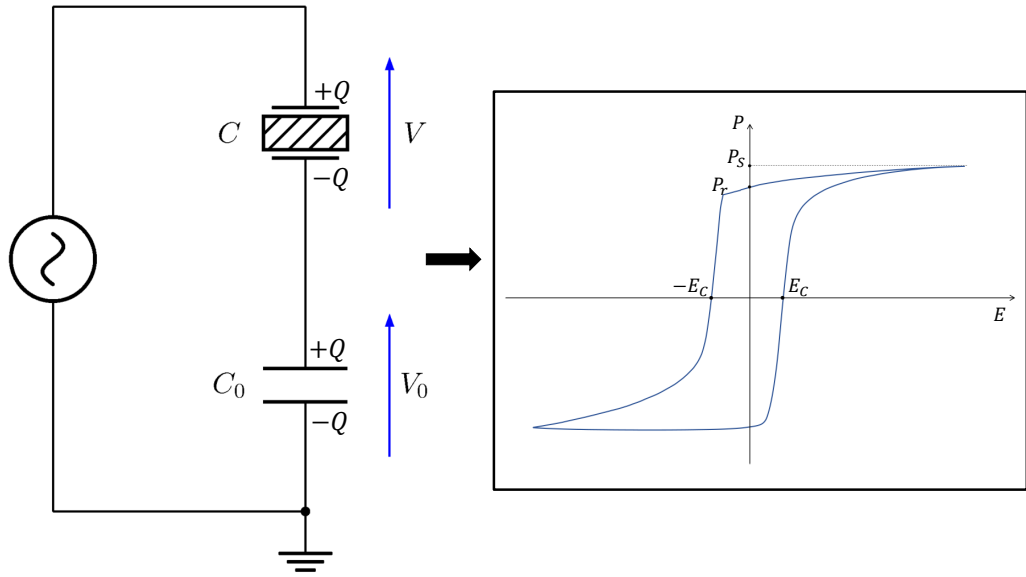


FIGURE 3.1 – Schéma de principe du montage de Sawyer-Tower et l'hystérésis correspondante.

Les condensateurs en série présentent une charge identique :

$$Q_e = C_0 \times V_0 = C \times V, \quad (3.1)$$

avec une densité surfacique de charges :

$$\sigma = \frac{Q_e}{S}, \quad (3.2)$$

sur la surface S de normale $\vec{n}$ de ce matériau. Cette charge Q_e correspond à une polarisation telle que :

$$\frac{Q_e}{S} = \vec{P} \cdot \vec{n} \quad (3.3)$$

A partir des relations 3.1 et 3.3, nous obtenons la polarisation :

$$P = \frac{Q_e}{S} = \frac{C_0 \times V_0}{S}. \quad (3.4)$$

Ainsi, la tension de sortie V_0 mesurée à l'aide d'un oscilloscope rend compte de l'évolution de la polarisation en fonction du champ appliqué aux bornes du matériau. Cela permet de visualiser la boucle d'hystérésis à partir de laquelle on peut déterminer la valeur de la polarisation rémanente et le champ coercitif correspondant (voir figure 3.1).

L'utilisation de cette technique pour la détermination de P présente différents inconvénients :

- Elle ne permet pas d'obtenir la valeur absolue de P car la charge Q_e ainsi mesurée contient non seulement la contribution du courant de dépolarisation mais également celles du courant capacitif et résistif du matériau.
- Ces mesures induisent une incertitude sur la valeur de la polarisation mesurée à proximité de la température de transition de phase à partir de laquelle le matériau devient paraélectrique car la tension de sortie V_0 diminue progressivement et disparaît peu après la température de Curie.
- Cette technique ne fournit aucune information sur l'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température nécessaire pour évaluer indirectement ΔT à l'aide de la relation de Maxwell. Dans la plupart des études, la capacité calorifique est considérée comme constante et la valeur utilisée est celle mesurée à proximité de la température de Curie.

3.1.2 Méthode de mesure de courant de dépolarisation

La mesure du courant de dépolarisation est une technique conventionnelle également utilisée pour déterminer la polarisation de matériaux ferroélectriques et son évolution en fonction de la température pour divers champs appliqués.

La technique de mesure du courant de dépolarisation consiste à appliquer une tension alternative aux bornes du matériau ferroélectrique, permettant d'orienter les dipôles dans la direction du champ E [121].

Comme le montre la figure 3.2, si le champ électrique est appliqué dans le même sens que la polarisation, aucun courant ne circule dans le circuit, et lorsque la polarité est inversée, on observe un pic du courant i_p qui est du à l'inversion du signe des charges qui apparaissent sur les électrodes .

$$i_p = \frac{dQ_p}{dt} \quad (3.5)$$

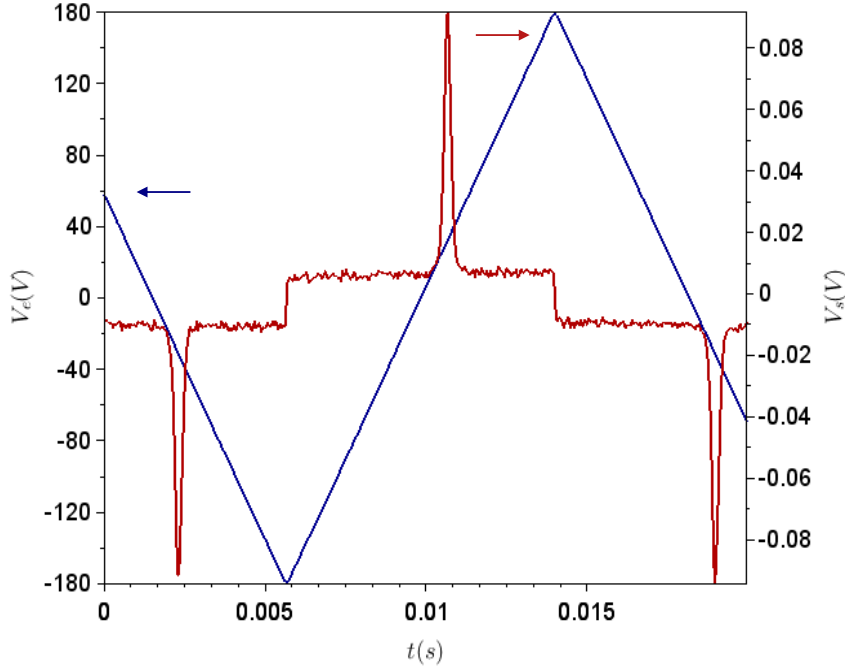


FIGURE 3.2 – Evolution du courant de polarisation d'un cristal liquide en réponse à un signal triangulaire.

Dans une cellule de surface S et de polarisation P , le renversement implique le déplacement d'une charge total égale à $2Q_p$, soit :

$$\int_0^\infty i_p dt = 2Q_p = 2\sigma_p S = 2PS \quad (3.6)$$

Où σ_p est la densité surfacique de charges. La figure 3.3 montre l'évolution de la tension de sortie V_s en fonction du temps qui est directement liée à la polarisation. Elle rend compte de l'évolution de trois paramètres : le courant I_c capacitif de la cellule, le courant I_p de dépolarisation dû à la réorientation des dipôles et le courant I_r résistif de l'échantillon :

$$V_s = Ri = R(i_c + i_r + i_p) = C \left(\frac{dv}{dt} \right) + \frac{v}{R} + S \left(\frac{dP}{dt} \right) \quad (3.7)$$

La polarisation résultante (P) est calculée en intégrant numériquement le courant i_p . Par conséquent, une telle mesure implique de soustraire graphiquement les

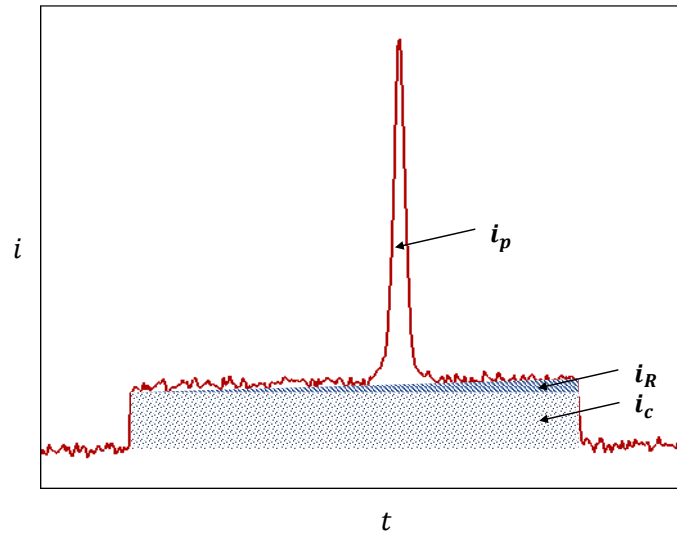


FIGURE 3.3 – Contributions au courant total dans un matériau ferroélectrique en réponse à un signal triangulaire.

courants i_r et i_c . L'intégration du signal sur une période deux pics de courant de dé-polarisation) décrit une boucle d'hystérésis caractéristique des matériaux ferroélec-triques. Les valeurs de la polarisation à saturation P_s , de la polarisation rémanente P_r (à champ nul) et de E_c le champ coercitif, peuvent ainsi être déduits (voir figure 3.1).

En pratique, on constate que ce pic de dépoléarisation et de moins en moins pro-noncé en s'approchant de la température de Curie et de la phase paraélectrique ca-ractérisée par l'absence de polarisation spontanée. Pour cette raison, les mesures au voisinage de la transition de phase sont susceptibles de présenter une plus grande incertitude. Par ailleurs, cette technique ne fournit pas d'information sur la varia-tion de la capacité calorifique en fonction de la température nécessaire pour évaluer indirectement ΔT par la relation de Maxwell.

Outre les deux méthodes présentées dans cette section (Tower-Sawyer et courant de dépoléarisation), il est possible d'étudier l'évolution de la polarisation du matériau à travers la mesure du coefficient pyroélectrique. Ce coefficient peut être mesuré soit par la méthode de la rampe linéaire de température [116] ou par la méthode Chynoweth [117]. Dans la section suivante, ces deux techniques seront présentées et comparées aux deux méthodes précédentes.

3.1.3 Méthode de Chynoweth

Cette technique consiste à générer un courant électrique dans un matériau pyroélectrique suite à une excitation lumineuse périodique. Cette dernière crée une variation périodique de la température dT qui à son tour va provoquer une variation périodique de la polarisation dP donnant naissance, par effet pyroélectrique, à un signal pyroélectrique v . Le signal recueilli aux bornes d'une résistance est amplifié à l'aide d'un détecteur synchrone (voir figure 3.4) et est proportionnel au coefficient pyroélectrique γ du matériau étudié.

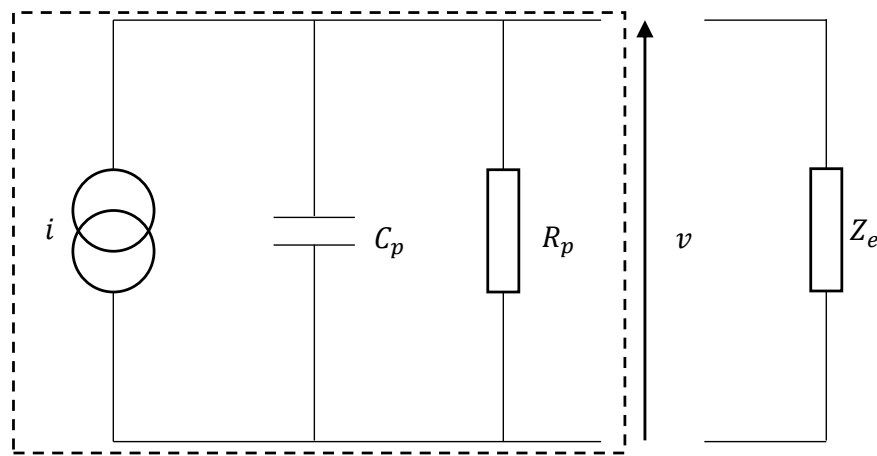


FIGURE 3.4 – Représentation schématique équivalente d'un matériau pyroélectrique. La tension de sortie est mesurée à l'aide d'un détecteur synchrone, Z_e étant l'impédance d'entrée d'un préamplificateur.

Cette technique présente l'avantage, notamment par rapport aux méthodes présentées au début de cette section, d'obtenir une résolution nettement meilleure à la température de Curie où le coefficient pyroélectrique atteint sa valeur maximale. Cependant, à l'instar des techniques précédentes, cette méthode ne permet pas de mesurer la capacité calorifique nécessaire pour l'évaluation de l'effet électrocalorique.

3.1.4 Méthode de la rampe de température

Cette méthode dynamique connu sous l'appellation de "Byer Round method", consiste à soumettre un échantillon à une rampe de température de pente dT/dt maintenue constante et à enregistrer simultanément le courant pyroélectrique qui traverse le matériau.

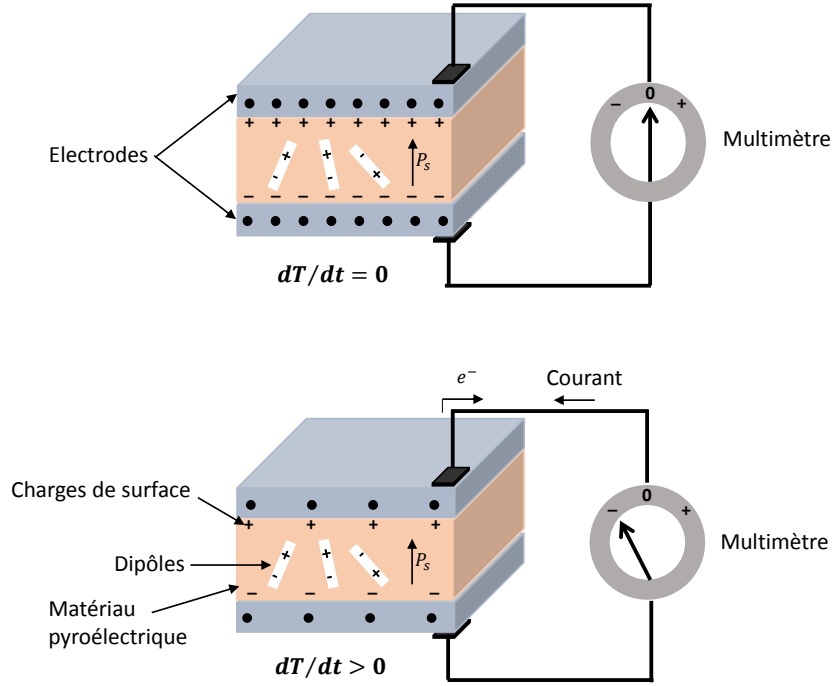


FIGURE 3.5 – Principe de mesure de courant pyroélectrique par la méthode de rampe en température.

La figure 3.5 illustre le mécanisme d'apparition d'un courant sur un matériau pyroélectrique sous l'effet d'une variation de température. On observe que le sens du courant s'inverse lors du refroidissement.

L'analyse de cette réponse dynamique nous permet de déterminer l'évolution du courant pyroélectrique i_p en fonction de la température comme le montre l'équation suivante :

$$i_p = \frac{dQ}{dt} = S \frac{dP}{dt} = S \frac{dP}{dT} \frac{dT}{dt} = S\gamma \frac{dT}{dt} \quad (3.8)$$

L'intensité du courant pyroélectrique est directement proportionnelle au coefficient pyroélectrique on aura donc :

$$\gamma = \frac{i_p}{S dT/dt} \quad (3.9)$$

où i_p est le courant pyroélectrique exprimée en $C m^{-2} K^{-1}$, S est la surface du matériau pyroélectrique exprimée en m^2 , et dT/dt est la vitesse de chauffage en $K s^{-1}$.

Cette technique a été largement utilisée pour étudier les propriétés des matériaux pyroélectriques grâce à la possibilité d'extraire la valeur du coefficient pyroélectrique sur un large intervalle de température.

Dans notre étude, cette méthode a été appliquée à l'étude des matériaux ferroélectriques en complément de la technique photopyroélectrique (PPE) qui sera présentée dans la section 3.3.

Tout comme la méthode Chynoweth, la méthode "rampe de température" présente un avantage majeur par rapport aux autres techniques indirectes présentées dans cette section : le signal mesuré en sortie s'accroît en s'approchant de la transition de phase (à la température de Curie) réduisant ainsi l'erreur estimée de la valeur de ΔT à la température de transition. En revanche, cette technique ne permet pas la mesure de la capacité calorifique.

3.2 Techniques directes de caractérisation de l'effet électrocalorique

Depuis la découverte de l'effet électrocalorique, divers études électrocaloriques ont été réalisées sur différentes familles de matériaux. Récemment, des études comparatives ont été menées à l'aide de techniques de mesures directes et indirectes. Ces études ont montré que dans certains cas le ΔT mesuré à l'aide de méthodes directes et indirectes ne sont pas le même. Les auteurs ont attribué cette différence au fait que les relations de Maxwell ne sont pas applicables pour une classe particulière de matériaux ferroélectriques, les relaxeurs [122]. Il est donc indispensable de développer de nouvelles méthodes directes applicables à l'ensemble des matériaux polaires. Ces techniques sont classées en deux catégories : celles qui mesurent le flux de chaleur au sein du matériau et celles qui mesurent les variations de température engendrées à la surface de l'échantillon. Différents techniques de mesure directes ont été proposées. Elles sont décrites de manière détaillée dans la section suivante.

3.2.1 Mesure du flux de chaleur par calorimétrie

En 1963, Wiseman et Kuebler [123] ont mis au point un dispositif de mesure directe de la variation de flux de chaleur représenté dans la figure 3.6. Il est constitué d'une enceinte adiabatique thermostatée dans laquelle loge un matériau ferroélectrique de Sel de la Rochelle. L'application d'un champ électrique externe aux bornes

du matériau, génère un gradient thermique au sein de l'échantillon. Ce type de mesure permet de déterminer la quantité de chaleur libérée au moyen de deux thermocouples en cuivre-constantan dont l'un en contact direct avec le matériau électrocalorique et l'autre lié à la chambre à vide (en cuivre) qui sert de référence.

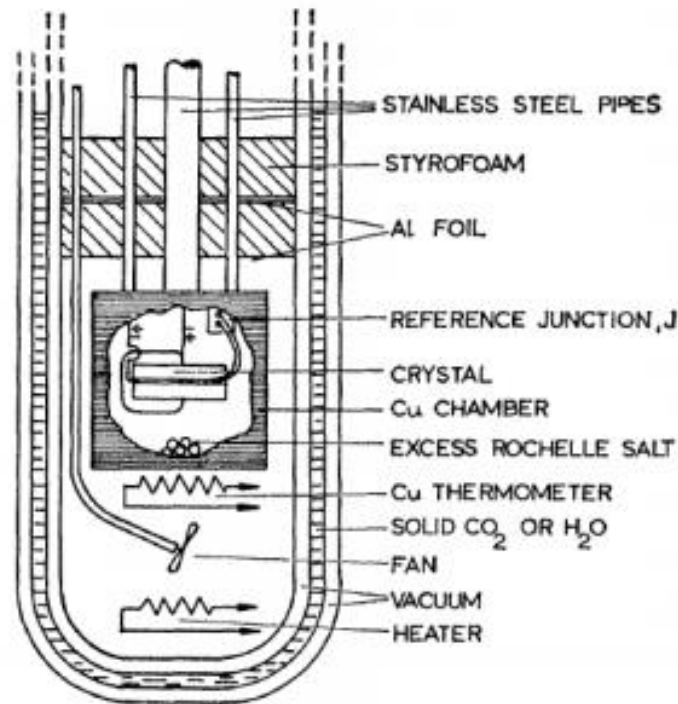


FIGURE 3.6 – Dispositif de mesure directe de l'effet électrocalorique développé par Wiseman et Kukbler [123]

Le matériau étant suspendu dans la chambre à vide, ce qui implique des pertes thermiques avec le milieu environnant qui doivent être prises en compte pendant le cycle de mesure électrocalorique.

Plus récemment, un autre système de mesure directe de la variation de flux de chaleur par calorimétrie a été mis au point par Li et al [100]. Ce dispositif illustré dans la figure 3.7 (a) est constitué d'un capteur de flux de chaleur (modèle RdF P/N 27134-3), qui délivre un signal V proportionnel au flux thermique Q . La chaleur générée par effet joule par une résistance chauffante de référence permet de calibrer le système et d'obtenir le flux généré par le matériau électrocalorique après soustraction de celui généré par la résistance (Fig. 3.7 (b)).

Cependant, lors de l'application d'un champ électrique externe, il se produit un effet de conduction électrique qui génère un effet joule et affecte la valeur du flux de chaleur. Cet effet doit être supprimé du signal détecté.

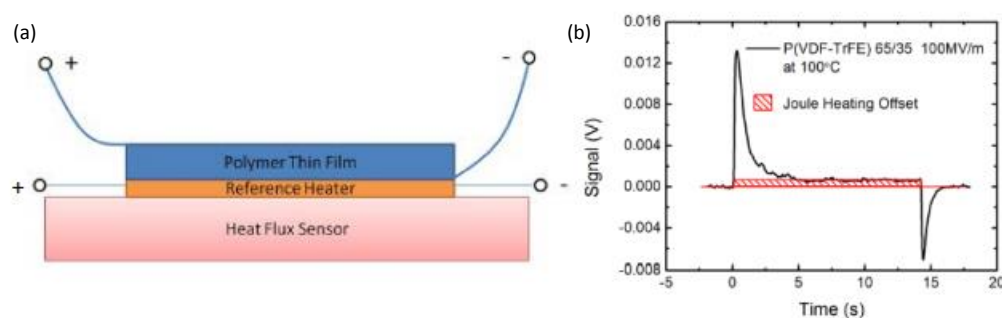


FIGURE 3.7 – Dispositif de mesure directe de l’effet électrocalorique (a) et sa courbe de mesure correspondante (b) [100].

Une autre approche pour la mesure du flux de chaleur consiste à utiliser des calorimètres différentiels (DSC selon l’acronyme anglais correspondant à : Differential Scanning Calorimetry) [98, 99, 119, 124–129], permettant après modification d’appliquer une tension à l’échantillon étudié (Fig. 3.8). Lors de l’application d’un champ électrique, une différence de température s’établit entre l’échantillon et une référence. Cette dernière est mesurée et convertie en flux de chaleur ΔQ traversant le matériau. L’intégration du flux de chaleur par rapport au temps permet de remonter à l’effet électrocalorique. En procédant ainsi, la variation d’entropie peut être déterminée en utilisant la relation suivante $\Delta S = \Delta Q/T$. La variation de la température adiabatique est mesurée au cours des cycles de chauffage et/ou de refroidissement en appliquant la relation suivante $\Delta T = \Delta Q/c$ où c est la capacité calorifique du matériau.

Cette technique de caractérisation se révèle être utile pour tout matériau électrocalorique en particulier les films polymères. L’avantage que présentent ces méthodes calorimétriques est de pouvoir mesurer une variation du flux engendrée dans l’ensemble du volume de l’échantillon et non dans certaines zones. Par ailleurs, ces mesures permettent d’évaluer un échauffement éventuel par effet Joule lors de l’application du champ électrique pour des matériaux pas parfaitement isolants. En revanche, ces mesures ne permettent pas d’accéder à la variation de température sous l’effet du champ dans la mesure où, par définition, elles ne sont pas réalisées dans des conditions adiabatiques.

3.2.2 Mesure de la variation de température

Ils existent également d’autres systèmes qui permettent une mesure directe de la température du matériau. Ceux-ci utilisent des thermocouples ou des thermistances

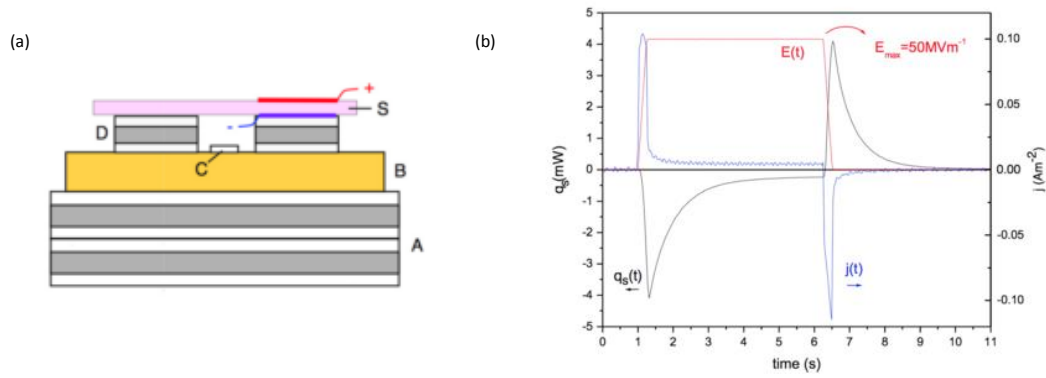


FIGURE 3.8 – Dispositifs de mesure par calorimétrie différentiels (a) et sa courbe de mesure correspondante (b) [129].

[115, 130–135], des détecteurs [94] ou des caméras infrarouge [124, 136].

Thermocouple ou thermistance

Les dispositifs les plus couramment utilisés sont ceux qui comportent un ou plusieurs thermocouples ou thermistances situés à proximité d'un échantillon (Fig. 3.9). Une calibration de ces capteurs permet de mesurer directement l'évolution de la température absolue de l'échantillon.

Cependant, l'utilisation de thermocouples présente plusieurs inconvénients :

- Ce système de mesure est limité seulement aux matériaux massifs.
- La mesure de température est ponctuelle et induit des erreurs liées à l'inhomogénéité du champ de température

Pour pallier à ces inconvénients, ces capteurs sont souvent intégrés dans d'autres systèmes calorimétriques permettant d'atteindre une meilleure résolution.

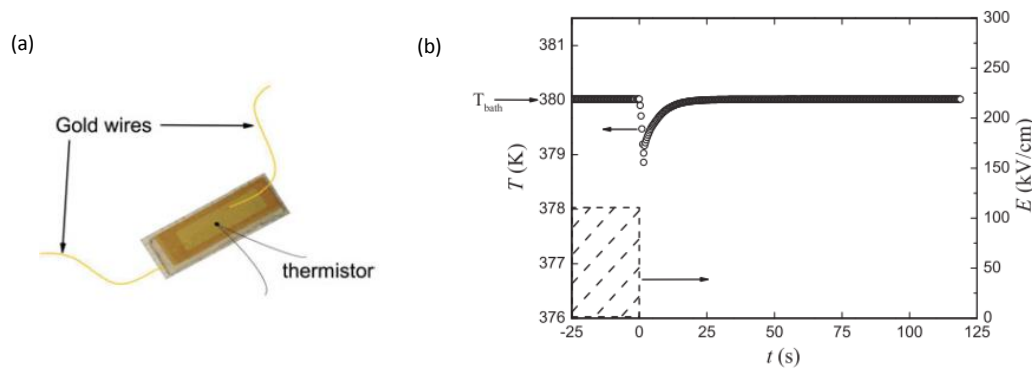


FIGURE 3.9 – Matériaux (PMN-PT) surmontés d'un capteur de température pour une mesure directe de l'effet électrocalorique (a) et une courbe de mesure correspondante (b) [131].

Parmi les techniques directes utilisant ces capteurs de température, nous allons décrire ci-après celle proposée par Kar-Narayan et al [115], basée sur l'utilisation d'un pont de Wheatstone. Cette technique fait partie des méthodes de caractérisation que nous avons utilisée pour étudier l'effet électrocalorique dans le cadre de ce travail.

Pont de Wheatstone

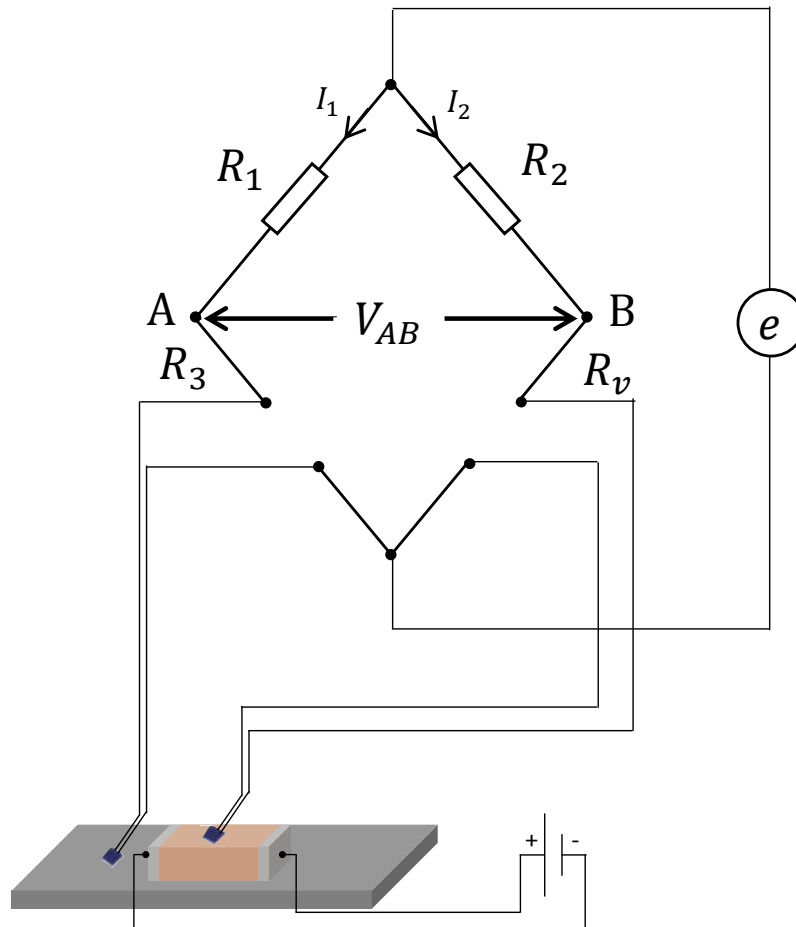


FIGURE 3.10 – Schéma représentatif d'une mesure électrocalorique directe par pont wheatstone.

Le pont de Wheatstone représenté dans la figure 3.10 permet de mesurer avec une grande précision la variation d'une résistance donnée. Dans le cas des mesures électrocaloriques, ce pont permettra à travers la mesure d'une tension et de résistances de capteurs de température de déterminer l'évolution de la température du matériau électrocalorique. Ce pont est constitué de quatre résistances :

- R_1 et R_2 deux résistances variables permettant d'équilibrer le pont.

- R_3 résistance du capteur (Pt-1000) qui mesure la température de la cellule de travail, elle est placée à proximité du matériau ferroélectrique.
- R_v résistance du capteur (Pt-1000) placé sur l'échantillon permettant de mesurer le ΔT électrocalorique.

Le circuit est alimenté par une source de tension continu (e). A une température T donnée, on ajuste les résistances R_1 et R_2 de manière à équilibrer le pont. Il en résulte alors une différence de potentiel V_{AB} nulle, ce qui implique :

$$R_1 I_1 = R_2 I_2 \text{ et } R_3 I_1 = R_v I_2, \quad (3.10)$$

avec I_1 le courant qui circule dans R_1 et R_3 et I_2 le courant qui circule dans R_2 et R_v . De l'équation 3.10, on déduit :

$$\frac{R_1}{R_3} = \frac{R_2}{R_v}. \quad (3.11)$$

En appliquant un champ électrique E au matériau électrocalorique, le pont sera en déséquilibre, une différence de potentiel V_{AB} est mesurée grâce à un multimètre. L'expression générale qui relie cette tension de sortie V_{AB} aux différentes résistances utilisées est :

$$V_{AB} = e \left(\frac{R_3}{R_3 + R_1} - \frac{R_v}{R_2 + R_v} \right), \quad (3.12)$$

et toute variation ΔR de R_v se traduira par une différence de potentiel V_{AB} telle que :

$$\Delta R = \frac{e(R_2 R_3 - R_1 R_v) - V_{AB}(R_1 R_2 + R_2 R_3 + R_1 R_v + R_3 R_v)}{e R_1 + V_{AB} R_1 + V_{AB} R_3}. \quad (3.13)$$

A partir de ΔR , la variation de la température ΔT du matériau peut alors être calculée à l'aide de la fonction de transfert RTD (selon l'acronyme anglais correspondant à : Resistance Temperature Detectors), $R = R_0(1 + \alpha T)$, avec α le coefficient de température égale à $3,85055 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ et R_0 la valeur de la résistance à 0°C .

Ainsi, toute variation de la résistance R_v mesurée sera alors directement reliée à la variation de la température électrocalorique ΔT :

$$\Delta R = R_0 \alpha \Delta T. \quad (3.14)$$

La figure 3.11 montre à titre d'exemple l'évolution du ΔT électrocalorique d'un MLC détectée par la sonde de température R_v en fonction du champ électrique appliqué. On observe que l'effet électrocalorique est inversible. Dans le chapitre suivant seront présentés les résultats que nous avons obtenus à l'aide de cette technique.

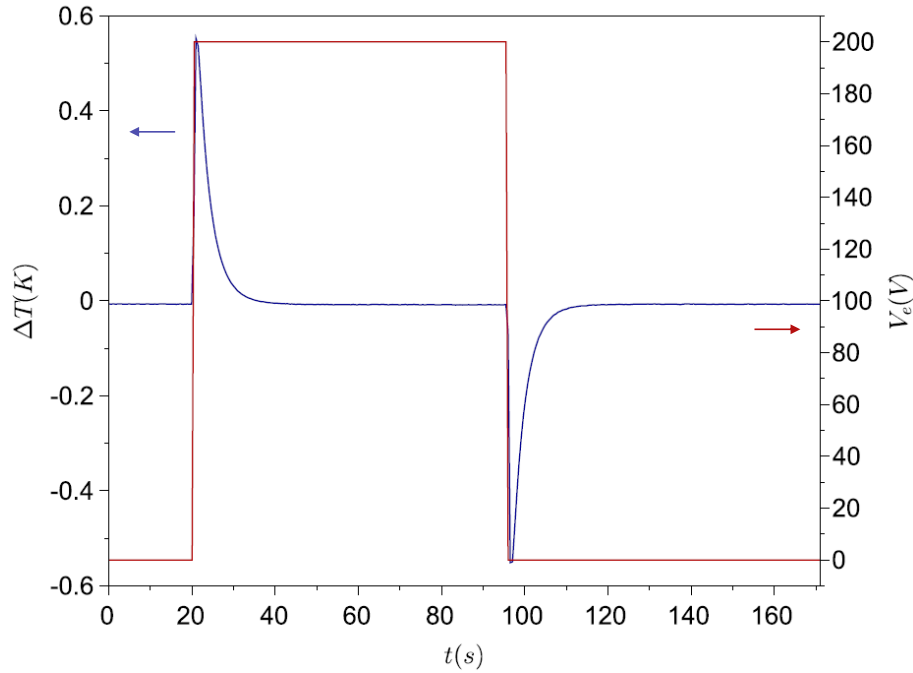


FIGURE 3.11 – Mesure directe ΔT électrocalorique d'un MLC soumis à une tension de 200 V à $T=35^\circ\text{C}$.

Parmi les limites d'utilisation de cette technique citons la non-linéarité de la réponse du pont, les effets thermiques des capteurs de température et le réchauffement des fils de liaison.

Détecteur ou caméra infrarouge

Une autre technique basée sur une caméra ou un détecteur infrarouge, représentée dans la figure 3.12 est également utilisée pour mesurer l'effet électrocalorique [94, 124, 136].

Développée en 2010, par Lu et al [94], cette technique consiste à appliquer un champ électrique au matériau électrocalorique et mesurer la variation de température à l'aide d'un capteur de température infrarouge. Quelques années plus tard, d'autres systèmes basés sur l'utilisation des caméras infrarouges ont été développés [124, 136]. Ces systèmes sont constitués d'un système optique permettant de collecter le rayonnement infrarouge associé à un détecteur (*InSb*) ayant une sensibilité à large bande spectrale (plusieurs micromètres). Pour assurer une grande précision, il

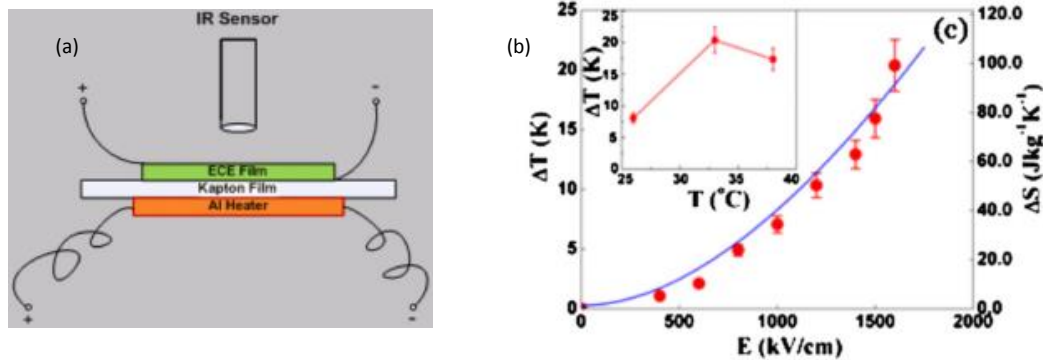


FIGURE 3.12 – Dispositif de mesure directe de l'effet électrocalorique par un détecteur infrarouge (a) et un exemple de mesure correspondante [94].

est conseillé une surface d'échantillon plane et lisse afin d'éviter l'inhomogénéité du champ de température mesurée. Il est par ailleurs nécessaire de calibrer la caméra pour tenir compte de l'émissivité de l'échantillon ou de recouvrir ce dernier d'une couche permettant d'augmenter cette émissivité. En outre, le transfert de chaleur par convection doit être pris en compte si l'on ne travaille pas dans le vide, il est parfois non négligeable. La mesure par un capteur ou une caméra infrarouge a l'avantage d'être sans contact, toutefois elle est sensible à la température environnante qui peut introduire des fluctuations pouvant affecter les mesures et limiter ainsi son utilisation.

Microscopie thermique à balayage

La technique microscopie thermique à balayage (SThM) (selon l'acronyme anglais correspondant à : Scanning Thermal Microscopy), illustrée dans la figure 3.13 a été utilisée ces dernières années pour mesurer l'effet électrocalorique [114, 137]. Dans sa configuration de mesure, l'extrémité de la pointe du microscope est reliée à un micro-capteur de très faible capacité calorifique permettant de détecter de faible variation de température lors de l'application d'un champ électrique. Il n'est pas nécessaire que cette pointe soit en contact avec l'échantillon. Le balayage de la surface de l'échantillon à l'aide de cette pointe permet de réaliser une imagerie de l'effet électrocalorique et d'étudier l'inhomogénéité de cet effet dans le matériau.

La découverte de Mischenko et al. [57] (effet électrocalorique géant) a relancé

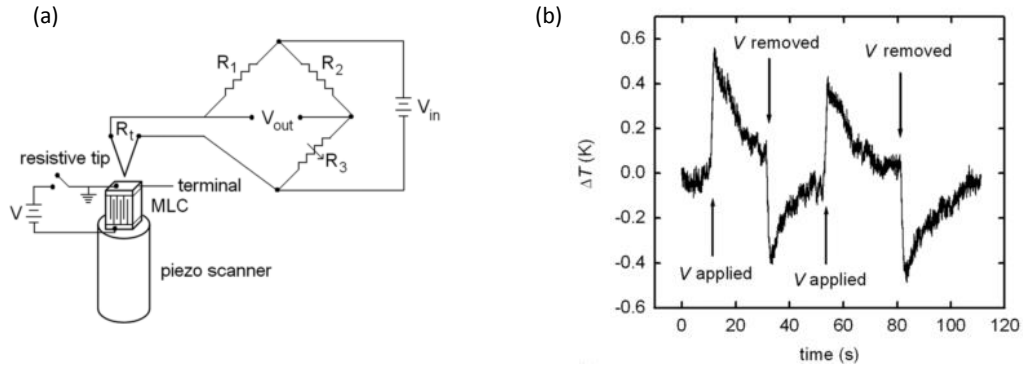


FIGURE 3.13 – Dispositif de mesure directe de l’effet électrocalorique par microscopie thermique à balayage (a) et un exemple de mesure correspondante [114].

l’intérêt de la communauté scientifique pour la recherche de nouveaux matériaux électrocaloriques, de nouveaux dispositifs de réfrigération électrocalorique et pour le développement de nouvelles techniques de caractérisation. Après avoir passé en revue l’ensemble de ces techniques (directes et indirectes) de mesure de l’effet électrocalorique en indiquant leurs avantages et leurs inconvénients, nous allons présenter, dans la section suivante, deux nouvelles techniques, l’une directe et l’autre indirecte, que nous avons développées et mises au point au cours de cette thèse.

3.3 Mesure indirecte de l’effet électrocalorique par la technique photopyroélectrique

Lorsque les méthodes indirectes sont utilisées pour l’évaluation de l’effet électrocalorique via la relation de Maxwell, la variation de la capacité calorifique en fonction de la température n’est en général pas prise en compte. Or, ce paramètre thermique dépend fortement de la température et sa variation ne peut être négligée. Quelques travaux récents ont tenu compte de cette variation en mesurant la capacité calorifique de manière indépendante, avec la calorimétrie différentielle à balayage par exemple [138]. Dans ce travail nous avons souhaité proposer une technique qui tient compte de la dépendance en température de la capacité calorifique et permettra davantage de précision dans l’évaluation de l’effet électrocalorique. Le choix s’est porté sur la technique photopyroélectrique développée depuis quelques années dans notre laboratoire. Elle permet de mesurer le rapport du coefficient pyroélectrique à la capacité calorifique ($\gamma(T, E)/c(T)$) qui apparait dans la relation de Maxwell (Eq. 1.18).

Il s'agit d'une méthode mise au point au laboratoire [139–143] qui fait partie de la famille des techniques photothermiques. Son principe consiste à exciter un matériau pyroélectrique par un faisceau lumineux modulé en intensité. La conversion de l'énergie lumineuse absorbée en chaleur va créer un gradient de température périodique au sein du matériau pyroélectrique qui donne lieu à un signal électrique complexe mesuré à l'aide d'un détecteur synchrone. L'analyse de ce signal permet de mesurer simultanément la diffusivité et l'effusivité thermique à partir desquelles nous pouvons déterminer la capacité calorifique et la conductivité thermique du matériau pyroélectrique lui-même. Nous avons utilisé cette technique dans un premier temps pour mesurer les paramètres thermiques en particulier la capacité calorifique. Ensuite, le même dispositif a été utilisé pour la détermination du rapport γ/c .

3.3.1 Expression du signal photopyroélectrique

La configuration utilisée est représentée dans la figure 3.14 : le matériau pyroélectrique (p) est recouvert de deux électrodes dont l'une est opaque. La face opaque est directement irradiée par un faisceau de laser d'intensité modulée. Le matériau pyroélectrique est placé en contact thermique avec un substrat (s). Le milieu avant (w) et le substrat sont supposés semi-infinis. Le courant pyroélectrique ainsi généré est collecté par les électrodes et mesuré à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone.

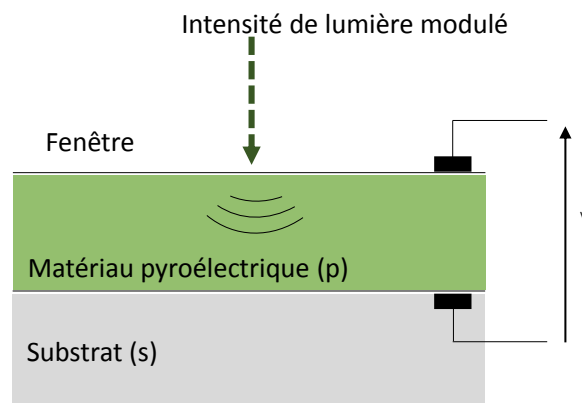


FIGURE 3.14 – Configuration générale de la cellule pyroélectrique constituée de trois couches.

Si nous considérons que :

- Le matériau est entouré de deux milieux thermiquement semi-infinis ;

- L'électrode supérieure du capteur pyroélectrique est opaque à la radiation incidente ;
- L'évolution du flux de chaleur et de la température à l'interface entre deux milieux adjacents est supposé continue ;
- Le matériau pyroélectrique est thermiquement épais [139, 144] i.e la longueur de diffusion thermique μ_p est inférieure à son épaisseur L_p ;
- L'épaisseur des différentes couches est faible comparée aux dimensions de la surface irradiée, de sorte qu'une étude unidimensionnelle est justifiée.

L'expression complexe $V(f)$ du signal photopyroélectrique est alors :

$$V(f) = \frac{V_0}{b_{wp+1}} [1 - (1 + R_{sp}) \exp(-\sigma_p L_p)] , \quad (3.15)$$

avec L_p l'épaisseur du matériau pyroélectrique, R_{sp} le coefficient de réflexion de l'onde thermique à l'interface (s-p) défini par $R_{sp} = \frac{b_{sp}-1}{b_{sp}+1}$, $b_{sp} = e_s/e_p$ représente le rapport des effusivités du milieu avec e l'effusivité thermique du milieu, σ_p le coefficient de diffusion thermique complexe ($\sigma_p = (1+j)/\mu_p$ et $\mu_p = \sqrt{\alpha_p/\pi f}$) et V_0 un facteur instrumental :

$$V_0 = \frac{\gamma I_0 Z_f}{2L_p c_p} , \quad (3.16)$$

avec c_p la capacité calorifique volumique du matériau pyroélectrique et I_0 la puissance lumineuse par unité de surface reçue par le matériau pyroélectrique.

3.3.2 Normalisation du signal pyroélectrique pour la détermination des paramètres thermiques

Dans l'expression du signal photopyroélectrique (Eq. 3.15) apparaît le facteur instrumental V_0 qui est difficile à évaluer. Dans cette partie, nous présentons la procédure de normalisation permettant de s'affranchir de ce facteur. Le signal obtenu en présence du substrat sera normalisée par celui obtenu en l'absence du substrat.

Dans le cas où matériau pyroélectrique est suspendu dans l'air c'est à dire substitution du substrat (s) par l'air (g), l'expression (3.15) du signal pyroélectrique est [145, 146] :

$$V_s(f) = \frac{V_0}{b_{wp+1}} [1 - (1 + R_{gp}) \exp(-\sigma_p L_p)] . \quad (3.17)$$

Dans la plupart des cas, l'effusivité de l'air ($e_g = 5.547 \text{ W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$) est beaucoup plus faible que celle du matériau pyroélectrique (le plus souvent un solide). Le facteur de réflexion de l'onde thermique R_{gp} est alors proche de -1 et l'expression (3.17) se simplifie :

$$V_s(f) = \frac{V_0}{b_{wp} + 1}. \quad (3.18)$$

Le signal normalisé complexe prend la forme simple suivante [142] :

$$V_N(f) = \frac{V(f)}{V_s(f)} = 1 - (1 + R_{sp}) \exp(-\sigma_p L_p). \quad (3.19)$$

L'analyse de l'évolution de l'amplitude et de la phase du signal normalisé en fonction de la fréquence permettra la détermination des paramètres thermiques du matériau pyroélectrique.

I- Analyse de la phase du signal normalisé

L'expression de la phase du signal normalisé (ϕ_N) est déduite de l'équation 3.19 :

$$\tan \phi_N = \frac{(1 + R_{sp}) \exp(-L_p/\mu_p) \sin(L_p/\mu_p)}{1 - (1 + R_{sp}) \exp(-L_p/\mu_p) \cos(L_p/\mu_p)}. \quad (3.20)$$

La phase dépend de plusieurs paramètres connus tels que l'épaisseur (L_p) du matériau pyroélectrique, la fréquence de modulation (f) et l'effusivité du substrat (e_s). Il reste à déterminer les deux paramètres thermiques inconnus, l'effusivité (e_p) et la diffusivité (α_p) thermique du matériau.

(a) Détermination de la diffusivité thermique du matériau pyroélectrique

L'expression 3.20 montre que la phase du signal normalisée s'annule pour les valeurs de la fréquence telles que :

$$\frac{L_p}{\mu_p} = \frac{L_p \sqrt{\pi f}}{\sqrt{\alpha_p}} = n\pi, \quad \forall n \in \mathbb{N}^* \quad (3.21)$$

En particulier, la phase s'annule pour une valeur de fréquence f_0 vérifiant la relation $L_p/\mu_p = \frac{L_p \sqrt{\pi f_0}}{\sqrt{\alpha_p}} = \pi$ ($n = 1$). La détermination expérimentale de la fréquence f_0 permet de calculer la diffusivité thermique à partir de la relation suivante :

$$\alpha_p = \frac{L_p^2 f_0}{\pi}. \quad (3.22)$$

La figure 3.15 montre l'évolution théorique de la phase normalisée en fonction de la fréquence simulée pour un monocristal de tantalate de lithium ($\alpha_p = 1,3 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $e_p = 3750 \text{ W s}^{1/2} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$) avec de l'eau comme substrat ($e_s = 1580 \text{ W s}^{1/2} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$). Cette courbe montre que la phase décroît rapidement et s'annule pour une fréquence f_0 puis oscille autour de zéro.

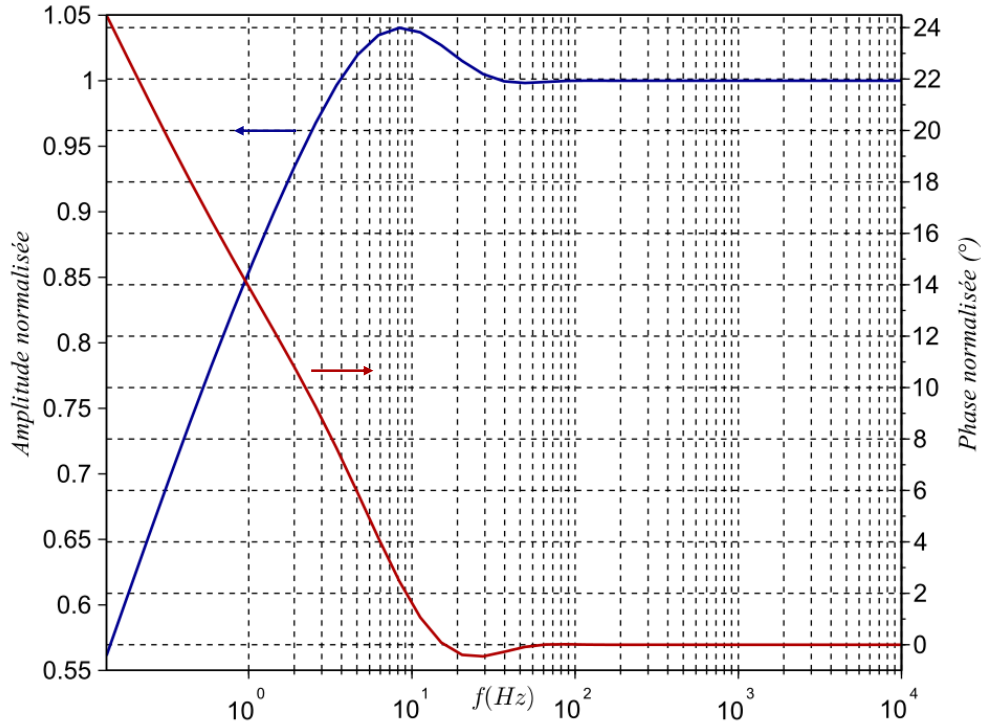


FIGURE 3.15 – Simulation numérique du comportement en fréquence de l'amplitude et de la phase du signal photopyroélectrique normalisé obtenue à partir de l'expression 3.19 pour un monocristal de tantalate de lithium de $300 \mu\text{m}$ avec de l'eau comme substrat.

(b) Détermination de l'effusivité thermique du matériau pyroélectrique

Après avoir obtenu la valeur de la diffusivité thermique α_p , il est possible de déterminer le coefficient de réflexion de l'onde thermique R_{sp} (à partir de l'équation 3.20) en prenant la valeur de la phase normalisée ϕ_N à une fréquence donnée :

$$R_{sp} = \frac{\tan \phi_N}{\exp(-L_p/\mu_p) [\sin(L_p/\mu_p) + \cos(L_p/\mu_p) \tan \phi_N]} - 1. \quad (3.23)$$

Etant donné que la valeur de l'effusivité thermique e_s du substrat est connue, l'effusivité e_p du matériau peut être calculée en utilisant la relation suivante :

$$e_p = e_s \left(\frac{1 - R_{sp}}{1 + R_{sp}} \right). \quad (3.24)$$

La conductivité thermique k_p et la capacité calorifique volumique c_p sont alors obtenues grâce aux relations :

$$k_p = e_p \sqrt{\alpha_p}, \quad (3.25)$$

et

$$c_p = \frac{e_p}{\sqrt{\alpha_p}}. \quad (3.26)$$

II- Analyse de l'amplitude du signal normalisé

Les paramètres thermiques du matériau pyroélectrique peuvent aussi être calculés à partir de la mesure de l'amplitude normalisée $|V_N|$ du signal pyroélectrique en utilisant la relation suivante :

$$|V_N| = \left\{ \left[(1 + R_{sp}) \exp(-L_p/\mu_p) \sin(-L_p/\mu_p) \right]^2 + \left[1 - (1 + R_{sp}) \exp(-L_p/\mu_p) \cos(-L_p/\mu_p) \right]^2 \right\}^{1/2}. \quad (3.27)$$

La figure 3.15 montre l'évolution de l'amplitude normalisée, en fonction de la fréquence de modulation. On observe que l'amplitude croît rapidement, atteint un maximum puis décroît ensuite en oscillant pour tendre vers 1.

(a) Détermination de la diffusivité thermique du matériau pyroélectrique

L'amplitude est maximale pour une valeur de fréquence f_1 telle que :

$$L_p/\mu_p = \frac{L_p \sqrt{\pi f_1}}{\sqrt{\alpha_p}} = 3\pi/4. \quad (3.28)$$

La valeur de la fréquence f_1 ainsi obtenue permet de calculer la diffusivité thermique du matériau, selon la relation suivante :

$$\alpha_p = \frac{16L_p^2 f_1}{9\pi}. \quad (3.29)$$

Il est à noter que les deux fréquences f_1 et f_0 sont reliées entre-elles par la relation $f_0 = (16/9)f_1$.

(b) Détermination de l'effusivité thermique du matériau pyroélectrique

Il est également possible de déterminer R_{sp} (à partir de l'équation 3.27) en prenant la valeur de l'amplitude normalisée à une fréquence donnée. En posant $\Re = 1 + R_{sp}$, la résolution de l'équation du second degré :

$$\Re^2 \exp(-2L_p/\mu_p) - 2\Re \exp(-L_p/\mu_p) \cos(L_p/\mu_p) + 1 - |V_N|^2 = 0,$$

conduit à l'étude de deux racines :

$$\Re_{\pm} = \left\{ \cos(L_p/\mu_p) \pm \left[\cos^2(L_p/\mu_p) - 1 + |V_N|^2 \right]^{1/2} \right\} \exp(L_p/\mu_p). \quad (3.30)$$

Par définition, R_{sp} est une grandeur comprise entre -1 et 1. Par conséquent, $\Re$ doit être compris entre 0 et 2. Une seule des deux solutions de l'équation ($\Re_-$ ou $\Re_+$) remplit cette condition. Ce critère sera utilisé pour choisir la bonne solution, en déduire R_{sp} et par suite e_p .

Dans ce travail, nous avons utilisé les différentes procédures décrites dans cette section afin de déterminer les paramètres thermiques du matériau pyroélectrique à une température donnée.

3.3.3 Analyse du signal pour l'évaluation de l'effet électrocalorique

Pour l'étude électrocalorique du matériau, nous avons vu qu'il est nécessaire de déterminer le rapport γ/c qui apparaît dans la relation de Maxwell (Eq. 1.18). Dans ce travail, nous avons développé une procédure qui permet d'obtenir l'évolution de ce rapport en fonction de la température. Cette procédure est basée sur la technique photopyroélectrique que nous avons décrit dans la section précédente. Il

s'agit d'exploiter l'amplitude du signal que délivre le matériau pyroélectrique dans la configuration où il n'y a pas de substrat. Dans ce cas, l'expression du signal est :

$$V_0(T) = \frac{\gamma(T)}{c(T)} \frac{I_0 Z_f}{2 L_p}$$

Cette équation montre que l'évolution de $V_0(T)$ en fonction de la température est directement reliée à l'évolution relative du rapport $\gamma(T)/c(T)$ (Seuls le coefficient pyroélectrique γ et la capacité calorifique volumique c varient avec la température). Afin d'accéder à la valeur absolue de ce rapport, il est nécessaire de s'affranchir de la quantité $I_0 Z_f / 2 L_p$. Pour cela, nous devons déterminer la valeur de la capacité calorifique c et du coefficient pyroélectrique γ à une température T_0 .

La technique photopyroélectrique présentée précédemment permettra de mesurer $c(T_0)$ et la technique de rampe linéaire de température détaillée en section 3.1.4 permettra de mesurer la valeur absolue de $\gamma(T_0)$. Ainsi, à la température T_0 nous aurons :

$$V_0(T_0) = \frac{\gamma(T_0)}{c(T_0)} \frac{I_0 Z_f}{2 L_p}$$

Le rapport des deux signaux $V_0(T)$ et $V_0(T_0)$ est indépendant des contributions instrumentales :

$$\frac{V_0(T)}{V_0(T_0)} = \frac{\gamma(T) I_0 Z_f / 2 L_p c(T)}{\gamma(T_0) I_0 Z_f / 2 L_p c(T_0)} = \frac{\gamma(T)/c(T)}{\gamma(T_0)/c(T_0)} \quad (3.31)$$

On peut ainsi déduire le rapport absolu de $\gamma(T)/c(T)$:

$$\frac{\gamma(T)}{c(T)} = \frac{V_0(T)}{V_0(T_0)} \times \frac{\gamma(T_0)}{c(T_0)} \quad (3.32)$$

Cette quantité sera introduite dans la relation de Maxwell (Eq. 1.18 afin d'évaluer la variation adiabatique de la température électrocalorique ΔT .

3.4 Mesure directe de l'effet électrocalorique par calorimétrie adiabatique à base d'éléments Peltier

Différentes méthodes directes présentées dans la section 3.2 ont été développées afin de mesurer l'effet électrocalorique d'un matériau donnée. Cependant, la plupart de ces méthodes ne sont applicables qu'aux couches épaisses qui génèrent une

quantité de chaleur suffisante pouvant être détectée par des capteurs standards.

Nous avons développé au sein de notre laboratoire et en collaboration avec le laboratoire "Soft Matter and Biophysics" de l'Université Catholique de Louvain un nouveau dispositif d'évaluation directe de l'effet électrocalorique par Calorimétrie Adiabatique à base d'éléments Peltier (pASC). Dans cette section, nous présenterons dans un premier temps le principe du calorimètre adiabatique et nous décrirons ensuite les modifications que nous avons apportées à ce calorimètre et son optimisation pour l'étude de l'effet électrocalorique.

3.4.1 Principe du calorimètre adiabatique à base d'éléments Peltier

Cette technique a été largement employée et bien adaptée à l'étude des transitions de phase d'un matériau donné (solide ou liquide) [147–150]. Elle permet de mesurer la capacité calorifique c et l'enthalpie thermique H du matériau.

Le principe consiste à appliquer à l'échantillon une puissance de chauffage P constante et connue et à enregistrer continuellement l'évolution de la température T en fonction du temps t . La puissance délivrée par la résistance de chauffage R est :

$$P = R I^2 \quad (3.33)$$

Cette puissance de chauffage représente la quantité d'énergie thermique par unité de temps :

$$P = \frac{dQ}{dt} \quad (3.34)$$

D'après les relations de la thermodynamique,

$$H = U + pV \quad (3.35)$$

$$dH = dU + p dV + V dp \quad (3.36)$$

avec H l'enthalpie libre du système, U l'énergie interne, p la pression et V le volume. Or $dU = dQ - dW$ avec $dW = p dV$. En remplaçant ces termes dans l'équation 3.36 nous obtenons :

$$dH = dQ + V dp \quad (3.37)$$

A pression constante nous avons donc :

$$dQ = dH \quad (3.38)$$

Or, la capacité calorifique c est définie comme étant le rapport de la quantité de chaleur apportée au système sur la variation de la température. Il en résulte :

$$c(T) = \frac{dQ}{dT} = \frac{dQ}{dt} \times \frac{dt}{dT} = \frac{P}{\dot{T}}. \quad (3.39)$$

Par ailleurs,

$$\Delta H = \int_{T_0}^T c(T) dT. \quad (3.40)$$

En remplaçant l'expression de $c(T)$ dans l'équation définie ci-dessus, on obtient :

$$\Delta H = \int_{T_0}^T P \frac{dt}{dT} dT, \quad (3.41)$$

par suite,

$$\Delta H = \int_{t_0}^t P dt. \quad (3.42)$$

La valeur de la puissance de chauffage étant constante, l'expression 3.40 se simplifie :

$$\Delta H = P (t - t_0). \quad (3.43)$$

La figure 3.16 montre l'évolution théorique des différents paramètres thermodynamique qui interviennent au cours des mesures effectuées à l'aide du pASC. Nous pouvons observer que toute transformation apparaissant dans le matériau (par exemple un changement de phase) lors du chauffage se traduira par une anomalie dans le signal de la température.

Une représentation schématique d'un pASC à haute résolution est donnée dans la figure 3.17. L'échantillon est placé dans une enceinte hermétique muni d'une résistance chauffante. Il est déposé sur un bloc de cuivre. L'enceinte est isolée du milieu extérieur par un écran thermique. Pour atteindre des performances optimales, le dispositif est lui-même entouré d'une protection thermique supplémentaire sous la forme d'un bain thermique contrôlant la température du milieu environnant. La

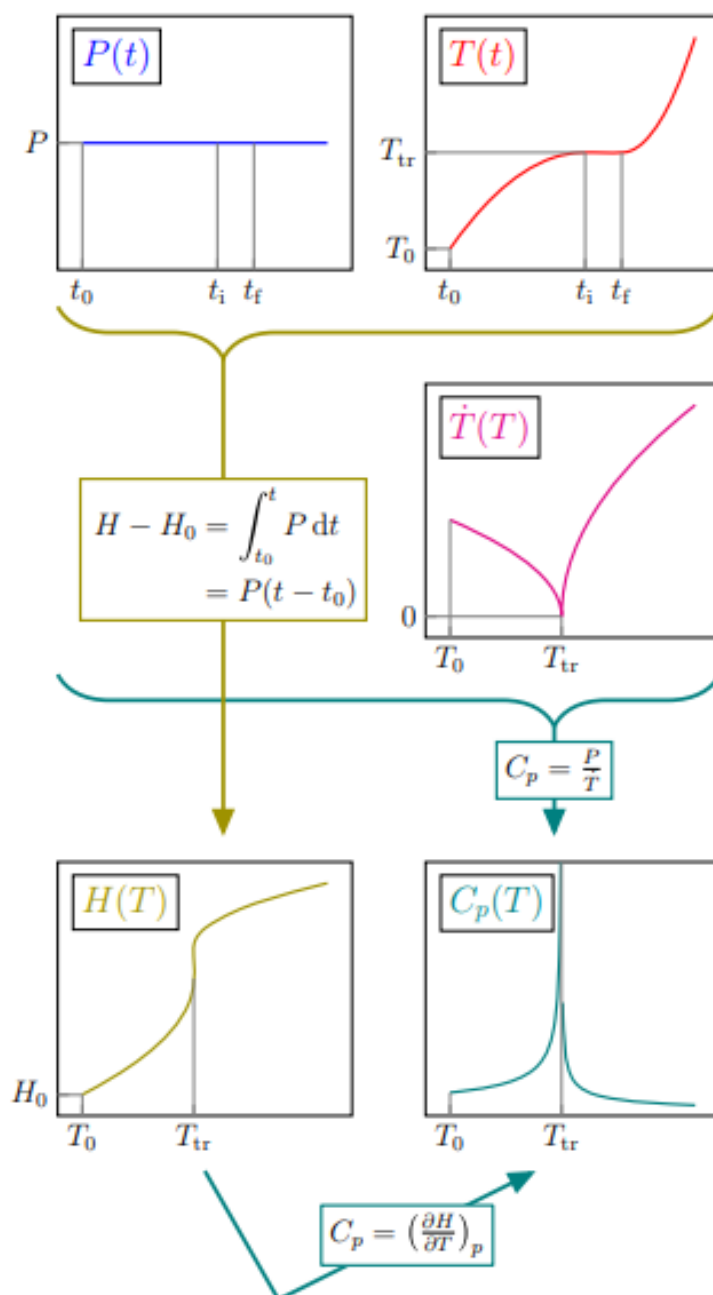


FIGURE 3.16 – Paramètres thermodynamiques mesurés par pASC [147].

plateforme (bloc de cuivre) est montée sur un élément Peltier, qui permet de mesurer la différence de température entre la cellule et l'écran thermique. Le dispositif comporte plusieurs capteurs de température :

- une thermistance de 650 k Ω placée à proximité de l'échantillon
- une RTD de 1 k Ω placée sur l'échantillon

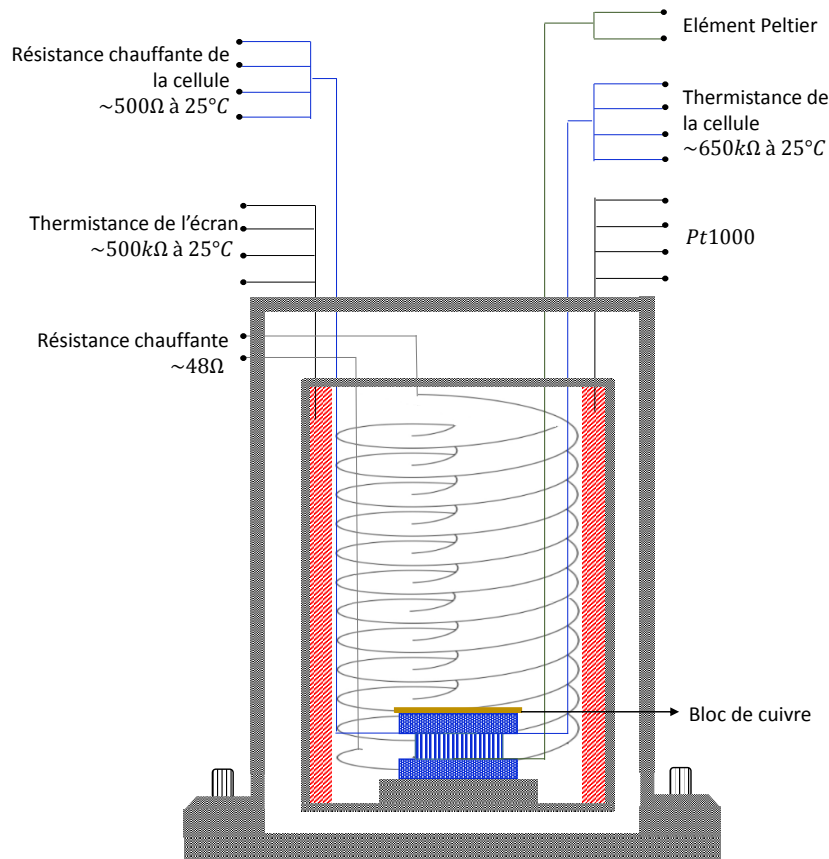


FIGURE 3.17 – Dispositif schématique d'un pASC.

- deux autres capteurs, une thermistance de 500 kΩ et une RTD de 1 kΩ placées au niveau de l'écran thermique.
- une RTD de 1 kΩ placée dans le bain thermique.

Une étape de stabilisation du système en température est indispensable avant d'entamer les mesures. Cette étape consiste à amener la cellule, l'écran et le bain thermique à la température de travail souhaitée. Par conséquent, une différence de température nulle doit être mesurée entre la cellule et l'écran thermique. Cette différence est mesurée soit à l'aide des capteurs de température ou bien à l'aide de l'élément Peltier. Ce dernier permet de convertir une différence de température ΔT entre la cellule et l'écran thermique en une différence de potentiel ΔV .

L'étape suivante consiste à chauffer la cellule à l'aide de la résistance chauffante afin d'augmenter sa température. Parallèlement, l'écran et le bain thermique sont chauffés de telle manière que leurs températures suivent celle de la cellule ($\Delta T = 0$ et

donc $\Delta V = 0$). Ainsi, nous nous assurons que toute la puissance fournie à la cellule serve seulement à augmenter la température T de l'échantillon. Cela est contrôlée avec un ordinateur à l'aide d'un algorithme de régulation de température implémenté dans un programme LabVIEW.

3.4.2 Principe de mesure de l'effet électocalorique par calorimétrie adiabatique

Le calorimètre adiabatique a été modifié de manière à permettre l'application d'un champ électrique externe à l'échantillon. L'étude électocalorique est effectuée après une stabilisation de la température de l'ensemble du système. L'application rapide d'un champ électrique entraîne une variation brusque de la température du matériau électocalorique suivie d'une relaxation qui peuvent être quantifiées selon deux modes de mesure différents :

- Mode "Relaxation" : L'application d'un champ E à l'échantillon entraîne une transformation adiabatique qui se traduit par une augmentation brusque de sa température T_s . Cette augmentation sera suivie d'une période de relaxation durant laquelle l'échantillon revient à sa température initiale T_0 (Fig. 3.18). La température de l'échantillon est directement mesurée à l'aide d'une RTD placée sur l'une de ses faces.
- Mode "Flux de Chaleur" : Dans ce mode est mesuré le flux de chaleur Q qui est échangé entre la cellule et l'écran thermique, lorsque l'on applique le champ électrique. Cette mesure est réalisée à l'aide d'un élément Peltier dont une face est en contact avec l'échantillon et l'autre avec l'écran thermique. La chaleur dégagée par l'échantillon induit un gradient de température au sein de l'élément Peltier qui se traduit par une différence de potentiel ΔV entre les deux faces du Peltier. Cette différence de potentiel nous renseigne, après une procédure de calibration, sur le flux de chaleur qui traverse l'élément Peltier. Cette procédure de calibration est décrite dans la section suivante.

Les deux modes de mesure décrits ci-dessus en phase de chauffage (application du champ) sont aussi valides lors de la suppression du champ électrique (phase de refroidissement).

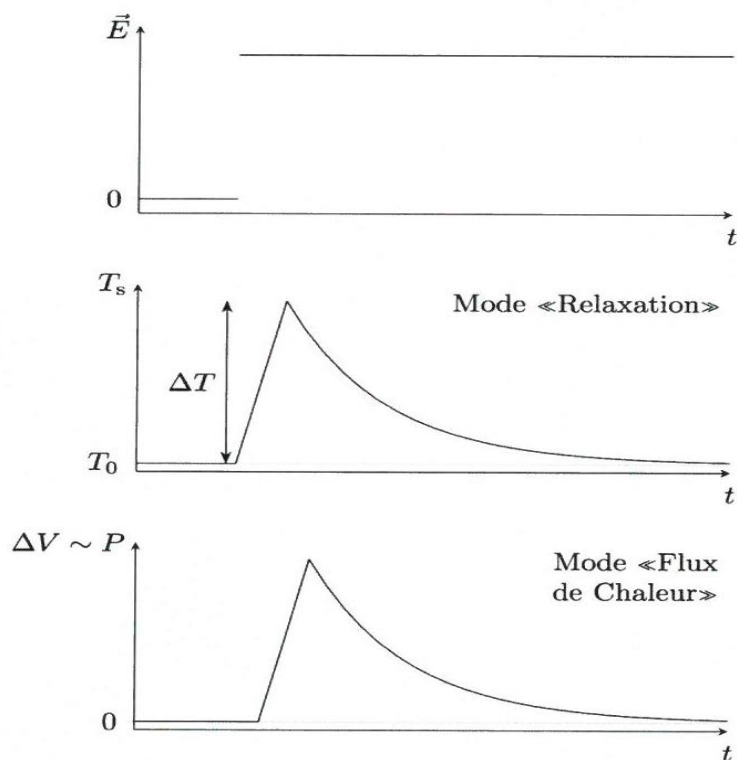


FIGURE 3.18 – Les différents modes de fonctionnement d'un pASC.

Ce calorimètre adiabatique permet de limiter les pertes thermiques par conduction, convection ou radiation. Ce dispositif a montré qu'il pouvait détecter des phénomènes très peu énergétique (transition de phase). L'objectif est d'en faire un dispositif permettant des mesures électrocaloriques avec la même sensibilité et sur des échantillons de petite taille.

3.4.3 Calibration des capteurs

Pour mesurer simultanément la température et le flux de chaleur à l'aide du module Peltier et des différents capteurs installés dans ce dispositif, il est nécessaire de procéder à une phase de calibration adéquate.

Il s'agit tout d'abord d'établir dans des conditions contrôlées, la relation entre la résistance mesurée et la température. Pour ce faire, nous avons utilisé un bain thermique pouvant assurer une homogénéité et une stabilité du système. La température du bain est programmée pour passer par plusieurs paliers dans une gamme allant de 30°C à 90°C sur une période de temps bien définie. Ces paliers sont réalisés au cours d'un chauffage ou de refroidissement afin d'évaluer la reproductibilité des mesures. Les valeurs de la température et des résistances sont enregistrées au cours du temps.

Dans le cas des thermistances, la résistance R varie selon la loi de Steinhart Hart :

$$\frac{1}{T}(\text{K}^{-1}) = A + B \ln R + C \ln R^2 + D \ln R^3 \quad (3.44)$$

Quant aux RTD, la relation entre la résistance et la température est décrite par l'équation de Callendar-Van Dusen :

$$T(^{\circ}\text{C}) = A' + B' R + C' R^2 \quad (3.45)$$

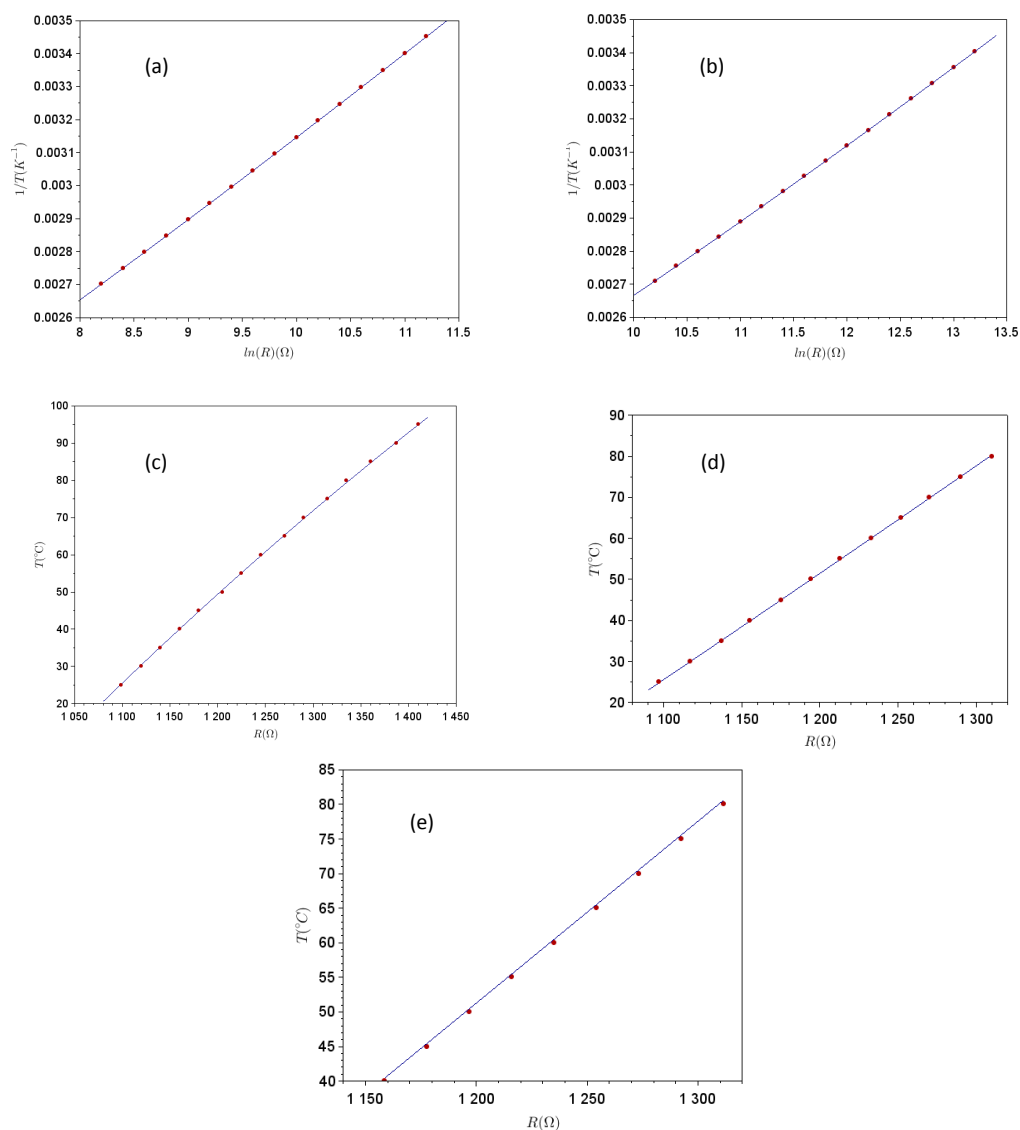


FIGURE 3.19 – Evolution des résistances (a) de la thermistance de la cellule, (b) de la thermistance de l'écran, (c) de la RTD de l'écran, (d) de la RTD sonde externe et (e) de la RTD de la cellule en fonction de la température ainsi que leurs courbes de tendance correspondantes.

La figure 3.19 montre l'évolution de la résistance des différents capteurs (thermistances et RTD) utilisés dans ce dispositif en fonction de la température. Les différentes courbes ont été ajustées à l'aide de l'équation 3.44 ou 3.45. Les différents paramètres ajustés sont donnés dans les tableaux 3.1 et 3.2

TABLE 3.1 – Les différents paramètres ajustés des thermistances utilisées dans le calorimètre.

Paramètres	A	B	C	D
Thermistance cellule (650 k Ω)	$1.048 \cdot 10^{-3}$	$1.498 \cdot 10^{-4}$	$7.768 \cdot 10^{-6}$	$-1.778 \cdot 10^{-7}$
Thermistance de l'écran (500 k Ω)	$1.043 \cdot 10^{-3}$	$9.101 \cdot 10^{-5}$	$8.621 \cdot 10^{-6}$	$-1.493 \cdot 10^{-7}$

TABLE 3.2 – Les différents paramètres ajustés des RTD de 1 k Ω utilisées dans le calorimètre.

Paramètres	A'	B'	C'
RTD écran thermique	-332.307	0.404	$7.189 \cdot 10^{-5}$
RTD sonde externe dans le bain thermique	-238.776	0.223	$1.538 \cdot 10^{-5}$
RTD cellule	-257.94	0.2529	$4 \cdot 10^{-6}$

Les différents capteurs de température ainsi calibrés seront utilisés dans les mesures électrocaloriques qui seront présentées dans le chapitre suivant.

3.4.4 Calibration de l'élément Peltier

La procédure de calibration de l'élément Peltier consiste à créer un gradient de température entre la cellule (sans l'échantillon) et l'écran thermique. Cela est réalisé en chauffant uniquement la cellule par application de différents paliers de puissance de chauffage (de quelques milliWatt) à la résistance de chauffage de la cellule. Ce gradient de température induit une différence de tension ΔV au sein de l'élément Peltier. La figure 3.20 montre la courbe de calibration qui relie la puissance P à la différence de tension ΔV . Il s'agit d'une relation linéaire dont l'équation est :

$$P = 0.613 \Delta V + 5 \times 10^{-4}. \quad (3.46)$$

Ainsi, à partir de la mesure précise de ΔV nous pourrions déterminer le flux de chaleur qui traverse l'élément Peltier en utilisant l'équation :

$$dQ = \int_{t_0}^t P dt \quad (3.47)$$

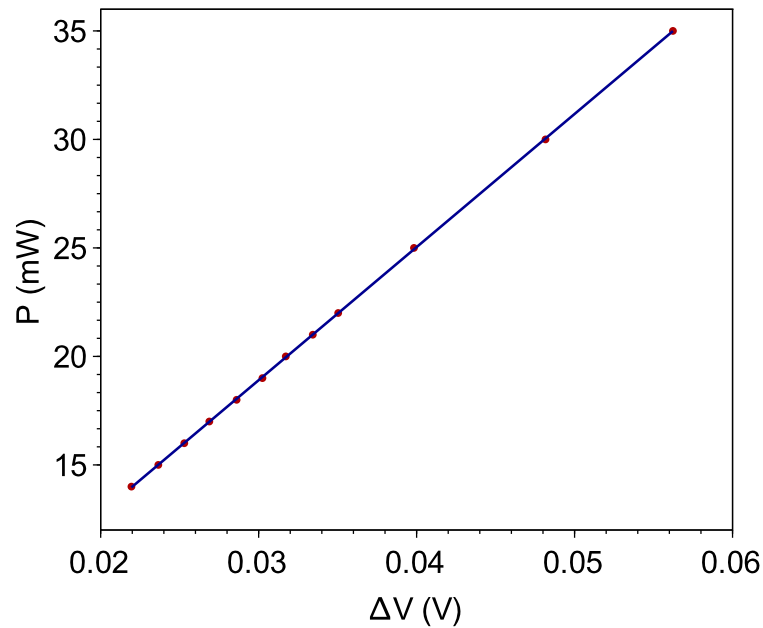


FIGURE 3.20 – Courbes montrant la puissance de chauffage P de l'élément Peltier en fonction de la différence de potentiel ΔV et sa courbe de tendance correspondante.

Ce chapitre a été consacré à la présentation des techniques de caractérisation utilisées pour l'évaluation de l'effet électrocalorique. Les nouvelles techniques que nous avons développées au cours de cette thèse telles que la photopyroélectricité et la calorimétrie adiabatique ont été décrites. Pour valider ces techniques, nous avons procédé à une comparaison avec d'autres méthodes conventionnelles telles que la mesure de courant de dépolarisation et le pont Wheatstone. Dans le chapitre suivant seront présentés les résultats obtenus sur les différents matériaux décrits au chapitre 2.

Chapitre 4

Etude expérimentale de l'effet électrocalorique dans des matériaux ferroélectriques

Nous présenterons ici les résultats que nous avons obtenus par caractérisation directe et indirecte des matériaux qui ont été décrits dans le chapitre 2. Nous avons choisi d'étudier deux types de matériaux ferroélectriques, un monocristal de Tri-Glycine Sulfate (TGS) et des cristaux liquides ferroélectriques, afin de montrer que la technique photopyroélectrique peut être un outil efficace pour l'étude de l'effet électrocalorique. En parallèle, des mesures directes à l'aide du calorimètre adiabatique que nous avons développé, ont été réalisées sur un matériau multicouches à base de Titanate de Baryum. L'ensemble de ces matériaux a aussi été étudié à l'aide d'autres techniques conventionnelles afin de comparer les résultats obtenus avec les différentes techniques.

4.1 Etude des propriétés diélectriques du TriGlycine Sulfate

La spectroscopie diélectrique est une technique usuelle pour étudier les propriétés diélectriques des matériaux. Elle permet en particulier d'étudier de manière fine les transitions de phases de différentes natures. Nous l'avons utilisée dans ce travail comme un outil complémentaire pour décrire les séquences de phases des matériaux que nous avons étudiés.

4.1.1 Principe de mesure de la permittivité diélectrique

Le principe de la spectroscopie diélectrique est basé sur la mesure de l'impédance d'un matériau diélectrique en fonction de la fréquence lors de l'application d'un champ électrique sinusoïdale de faible amplitude. En général, un matériau ferroélectrique est caractérisé par une permittivité diélectrique élevée au voisinage de la température de transition. Le but des mesures diélectriques est de déterminer la partie réelle de la permittivité (ϵ') de l'échantillon en fonction de la fréquence f et de la température. Les techniques de mesure permettant de déterminer cette grandeur sont basées sur la détermination de la conductance G et de la susceptance B . Le comportement de l'échantillon étudié est équivalent à un circuit électrique passif constitué d'un condensateur de capacité C monté en parallèle avec une résistance R (Fig. 4.1) dont l'admittance complexe est :

$$y = G + jB = jC\omega = j\epsilon_r^* C_0\omega, \quad (4.1)$$

avec, ω la pulsation ($\omega = 2\pi f$), ϵ_r^* la permittivité relative et C_0 la capacité du condensateur à vide.

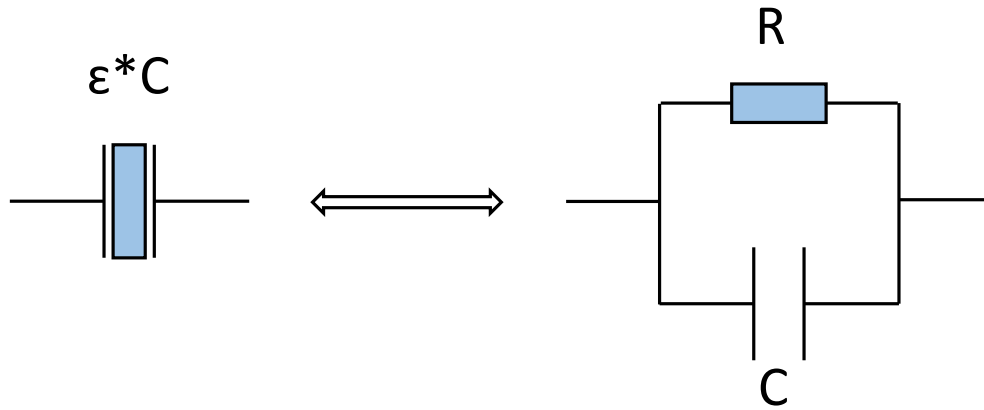


FIGURE 4.1 – Schéma équivalent d'un matériau diélectrique

La permittivité relative est une grandeur complexe :

$$\epsilon_r^* = \epsilon' - j\epsilon'', \quad (4.2)$$

où ϵ' est la partie réelle et ϵ'' est la partie imaginaire qui représente les pertes diélectriques du milieu.

Par identification avec l'équation 4.1, nous aurons :

$$\epsilon' = \frac{B}{C_0\omega} \quad \text{et} \quad \epsilon'' = \frac{G}{C_0\omega}. \quad (4.3)$$

4.1.2 Dispositif de mesure

Le dispositif expérimental comprend :

- Un analyseur d'impédance Hewlett-Packard de type HP4284A qui fonctionne dans la bande de fréquence allant de 20 Hz à 1 MHz et qui délivre un champ continu (Bias).
- Un four associé à un régulateur de température (Linkam TMS 94) permettant la régulation de la température à 0,1 °C près.
- Les connections aux bornes de l'échantillon sont réalisées au moyen de fils en argent isolés de 50 µm d'épaisseur (Goodfellow), fixé par de la laque d'argent (Degussa Hüls, L200).
- Un ordinateur qui assure à l'aide du logiciel HPVEE le pilotage de tous les instruments électroniques (par port GPIB, RS232, USB) et l'enregistrement des données expérimentales.

Pour ce type de mesure, une étape préliminaire consiste en l'étalonnage de l'analyseur d'impédance. Cela est effectué en mesurant l'impédance du circuit ouvert et fermé. Des balayages en fréquence allant de 100 Hz à 200 kHz et choisis selon une progression logarithmique, ont été réalisés. L'amplitude du signal d'excitation est fixée à 0,5 V. Les températures sont mesurées et contrôlées par une Linkam en chauffant avec une vitesse de 0,1 °C min⁻¹. Les mesures sur le TGS ont été effectuées en fonction de la température entre 47 °C et 52 °C.

4.1.3 Propriétés diélectriques du TriGlycine Sulfate

Nous avons mesuré les propriétés diélectriques d'un monocristal de TriGlycine Sulfate (TGS) dans un intervalle de température allant de 47 °C à 52 °C.

La figure 4.2 montre l'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectriques (ϵ') du TGS ainsi que son inverse ($1/\epsilon'$) obtenues au voisinage de la température de Curie. On observe un pic de la permittivité attribué au changement d'ordre lors de la transition ferroélectrique-paraélectrique (FE-PE) à $T_c = 49$ °C. On constate également une variation continue de la permittivité diélectrique caractéristique d'une transition de phase du second ordre où la température de Curie-Weiss est égale à la température de transition. Ces propriétés diélectriques sont conformes à celles de

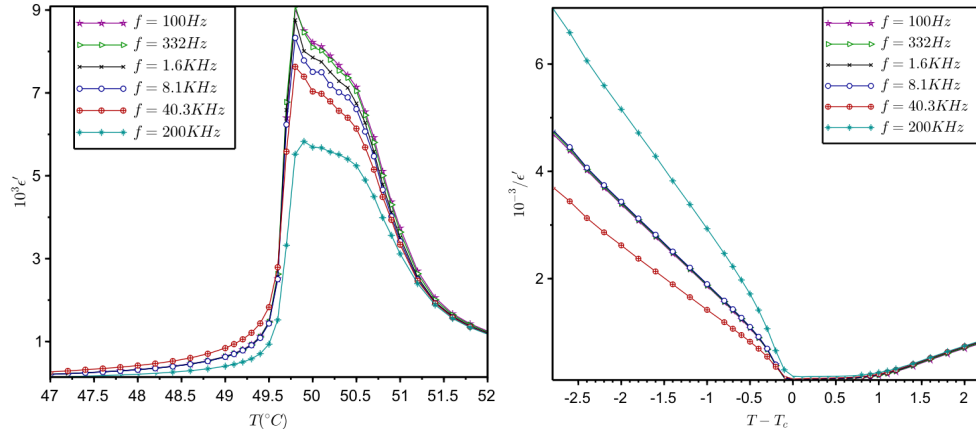


FIGURE 4.2 – Evolution de la permittivité ϵ' et de $1/\epsilon'$ du TGS en fonction de la température à différentes fréquences, au voisinage de la transition ferroélectrique-paraélectrique.

la littérature [151–154]. Il est à noter que cette température de transition FE-PE est indépendante de la fréquence. Ce comportement correspond à une transition d'un matériau ferroélectrique classique (non relaxeur).

4.2 Mesure de l'effet électrocalorique du TriGlycine Sulfate par mesure de courant de dépolarisation

Cette technique de mesure a été décrite dans le chapitre précédent. Il s'agit d'abord de mesurer les courants de dépolarisation suite à l'application d'un champ électrique triangulaire périodique et ensuite de déterminer la valeur de la polarisation correspondante. Les mesures du courant de dépolarisation ont été effectuées sur un monocristal de TGS d'une épaisseur de 500 μm . L'échantillon est soumis à un champ alternatif ($f = 60 \text{ Hz}$) d'amplitude allant de 0,06 MV m^{-1} à 0,3 MV m^{-1} , pour une température comprise entre 30 $^{\circ}\text{C}$ et 60 $^{\circ}\text{C}$.

4.2.1 Dispositif de mesure de la polarisation en fonction de la température et du champ

Le montage expérimental utilisé pour la mesure de courant de dépolarisation est schématisé sur la figure 4.3. L'échantillon est placé dans un four dont la température est contrôlée au moyen d'un régulateur (Linkam TMS-94). Le courant de polarisation (réalignement) circulant dans le circuit est mesuré aux bornes d'une résistance R de 1 $\text{k}\Omega$. La tension appliquée et celle mesurée aux bornes de la résistance sont

ensuite visualisées sur les voies 1 et 2 d'un oscilloscope (Hewlett Packard 54520A). La tension d'entrée V_e et de sortie V_s sont enregistrées simultanément en fonction du temps. On en déduit la valeur de la polarisation par une intégration numérique du courant de dépolarisation mesurée en utilisant l'équation 3.6.

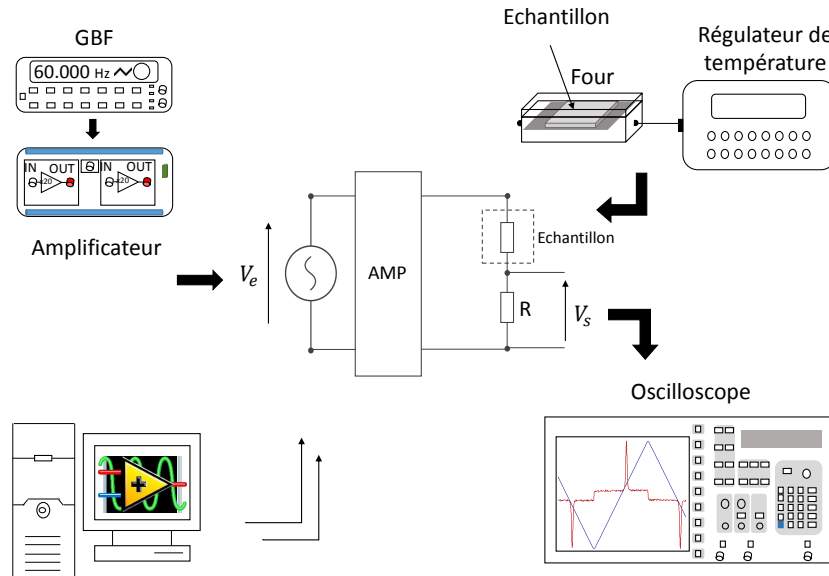


FIGURE 4.3 – Montage expérimental de la technique de mesure de courant de dépolarisation.

Le banc de mesure comprend :

- Un oscilloscope qui permet de visualiser les tensions appliquées à l'échantillon et celle mesurée aux bornes de la résistance de $1\text{ k}\Omega$.
- Un générateur de signaux à basses fréquences associé à un amplificateur haute tension permettant de délivrer une tension allant jusqu'à 200 V .
- Un four associé à un régulateur de température (Linkam TMS 94) permettant la régulation de la température à $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ près.
- Les connections aux bornes de l'échantillon sont réalisées au moyen de fils en argent isolés de $50\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur (Goodfellow), fixé par de la laque d'argent (Degussa Hüls, L200).
- Un ordinateur qui assure à l'aide du logiciel LabVIEW le pilotage de tous les instruments électroniques (par port GPIB, RS232, USB) et l'enregistrement des données expérimentales.

4.2.2 Propriétés ferroélectriques

La variation de la polarisation du TGS est mesurée (Fig. 4.4) dans le but d'en déduire, à l'aide des relations de Maxwell, la variation de la température adiabatique associée à l'EEC. Les courbes obtenues sont en accord avec les données de la littérature [117, 152–157]. On observe que la polarisation diminue lorsque l'on s'approche de la température de transition de phase FE-PE ($T_c = 49^\circ\text{C}$). Ce comportement est cohérent avec celui observé par mesures diélectriques. Ces résultats indiquent que ce monocristal possède un comportement ferroélectrique classique avec une transition du second ordre. On note que cette polarisation croît en fonction du champ appliqué. Dans la phase ferroélectrique, le champ électrique appliqué favorise l'alignement des dipôles le long de l'axe polaire. Pour des températures supérieures à T_c , le matériau est paraélectrique et sa polarisation s'annule quel que soit le champ appliqué.

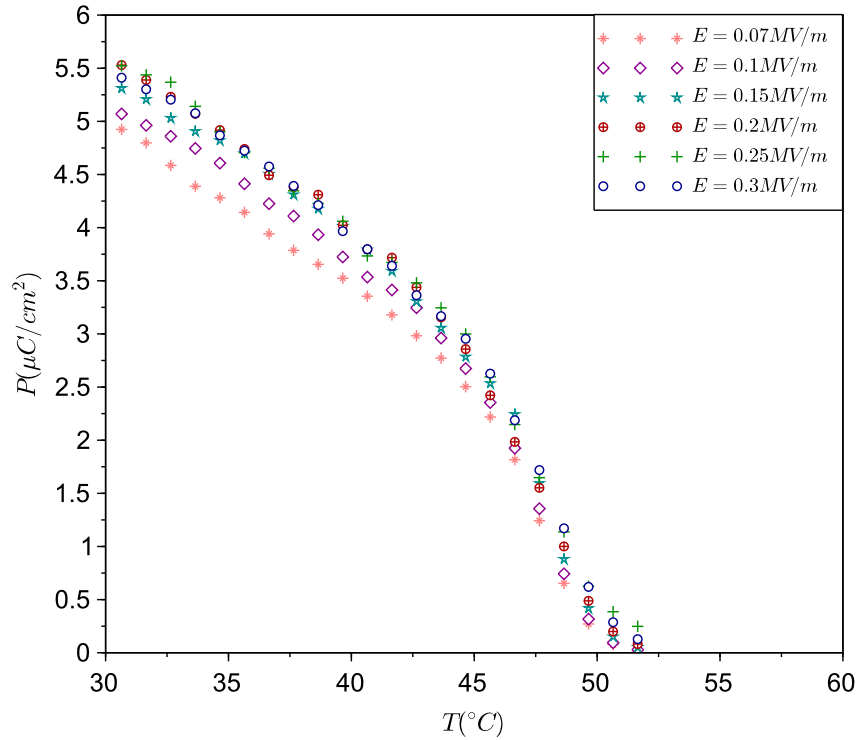


FIGURE 4.4 – Polarisation du TGS en fonction de la température pour différents champs électriques obtenue par mesure de courant de dé-polarisation.

4.2.3 Propriétés électrocaloriques

Les mesures de la figure 4.4 nous permettent d'obtenir la variation de la température adiabatique à l'aide des relations de Maxwell. Pour ce faire, nous avons également besoin de la mesure de l'évolution de la capacité calorifique c en fonction de la température. Généralement, la valeur de c est supposée constante et choisie au voisinage de la température de Curie [57, 98, 158, 159]. Dans le cas du TGS, la valeur de c utilisée est de $2,1 \times 10^6 \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ [160, 161]. La figure 4.5 montre l'évolution de ΔT ainsi obtenue en fonction de la température pour différents champs électriques. On observe que l'EEC augmente en fonction de la température jusqu'à atteindre la transition FE-PE. Le maximum de ΔT égal à 0,3 K est atteint à $T_c = 49^\circ\text{C}$ pour des champs électriques relativement forts ($0,3 \text{ MV m}^{-1}$). Au delà de cette température, l'EEC s'annule rapidement.

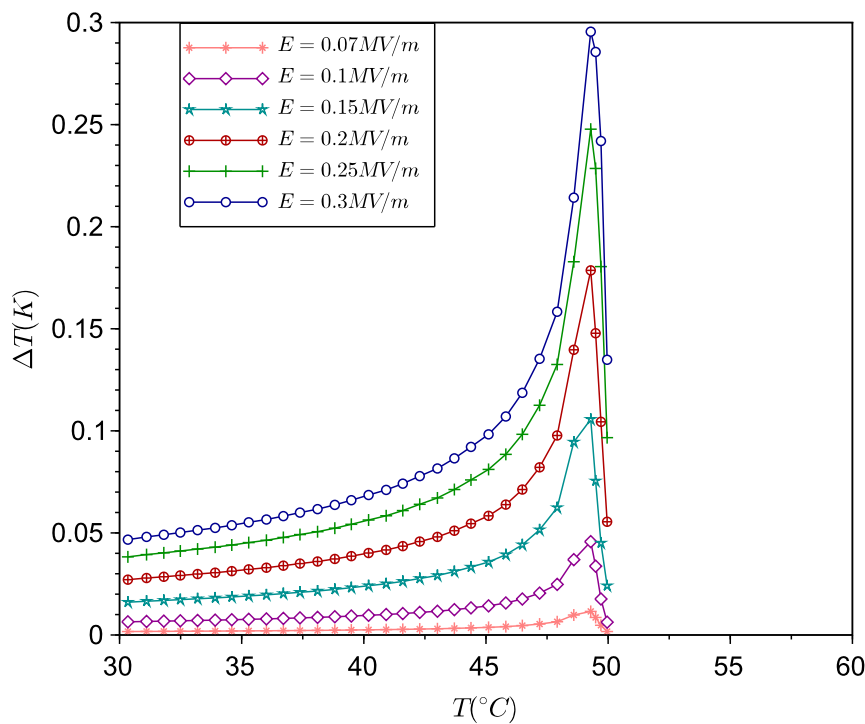


FIGURE 4.5 – Variation de la température adiabatique du TGS en fonction de la température pour différents champ électrique.

4.3 Mesure indirecte de l'effet électrocalorique du TriGlycine Sulfate par la technique Photopyroélectrique

Dans l'évaluation de l'EEC à travers l'évolution de la polarisation $P(T,E)$ et à l'aide des relations de Maxwell, considérer que la capacité calorifique est constante et ne dépend pas de la température est une approximation qui peut être source d'erreur dans le calcul du ΔT adiabatique. Nous avons choisi d'utiliser la technique photopyroélectrique car elle permet de mesurer directement le rapport du coefficient pyroélectrique sur la capacité calorifique (γ/c), qui apparaît dans la relation de Maxwell, en fonction de la température pour différents champs électriques appliqués [162]. Nous pouvons ainsi obtenir une mesure plus précise de l'évolution de ΔT adiabatique du matériau en fonction de la température. Il est à noter que la technique photopyroélectrique permet de mesurer ce rapport (γ/c) en l'absence d'un champ électrique externe, ce que ne permet pas la technique utilisant le courant de dépolarisation.

4.3.1 Dispositif expérimental

Avec le même dispositif, il est possible de mesurer les paramètres thermiques dont la capacité calorifique c et directement le rapport (γ/c) des matériaux ferroélectriques. Le schéma de ce montage est représenté dans la figure 4.6. Il comprend :

- Une source lumineuse (laser DPSSL "Diode-pumped solid-state laser" Model : MGL-III) pouvant délivrer une puissance lumineuse maximale de 300 mW émettant dans le spectre visible avec une longueur d'onde $\lambda = 532$ nm. Le faisceau est défocalisé à l'aide d'une lentille et traverse un diaphragme permettant de contrôler la quantité de lumière incidente sur l'échantillon. Le diamètre du laser est d'environ 4 mm.
- Le faisceau laser est modulé à l'aide d'un modulateur acousto-optique (IntraAction Corp., Modèle AOM 40). Ce modulateur est piloté par un générateur (Hewlett Packard 33120A).
- Un détecteur synchrone (LOCK-IN Stanford Research SR830) synchronisé avec le générateur qui permet de mesurer l'amplitude et la phase du signal pyroélectrique
- Un générateur à basse fréquence associé à un amplificateur haute tension permettant de délivrer une tension allant jusqu'à 200 V.

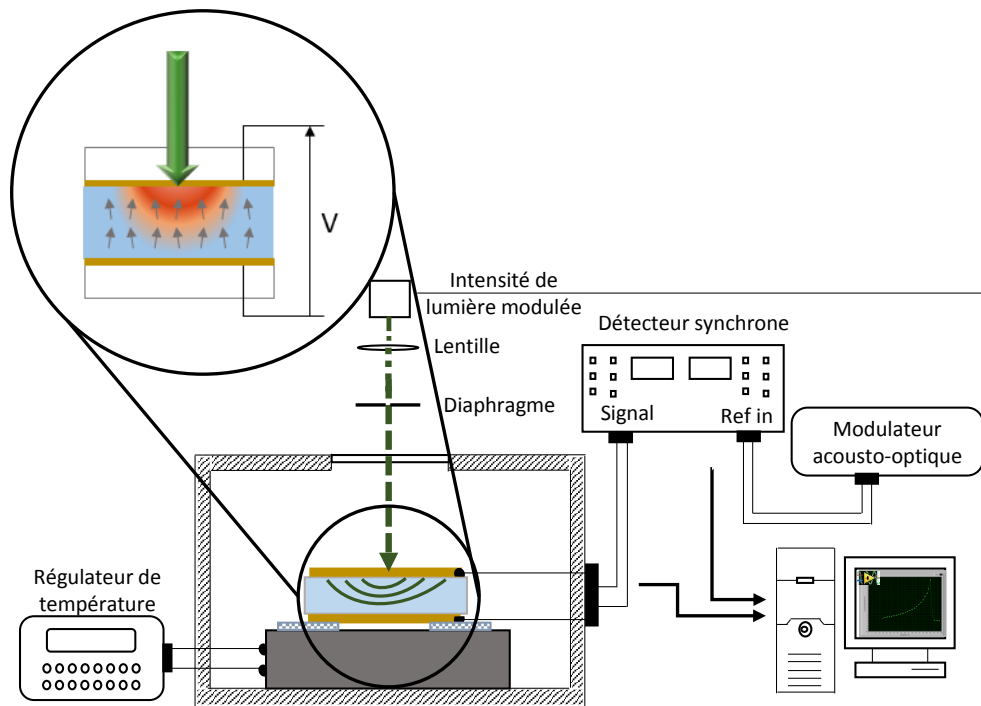


FIGURE 4.6 – Montage expérimental de la technique PPE.

- Un four associé à un régulateur de température (Linkam TS 94) permettant la régulation de la température à $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ près.
- Les connections aux bornes de l'échantillon sont réalisées au moyen de fils en argent isolés de $50\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur (Goodfellow), fixés par de la laque d'argent (Degussa Hüls, L200).
- Un préamplificateur muni de deux diodes identiques montées "têtes-bêches" afin de protéger le circuit électrique contre les surtensions.
- Un ordinateur qui permet de piloter à l'aide du logiciel LabVIEW l'ensemble des instruments électroniques (par port GPIB, RS232, USB) et l'enregistrement des données expérimentales.

4.3.2 Mesure des paramètres thermiques

Nous avons utilisé la procédure décrite en section 3.3.2 du chapitre 2 afin de mesurer les paramètres thermiques du TGS à la température ambiante ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$). Dans une première étape est mesuré le signal pyroélectrique en présence d'un substrat, de l'huile de silicone, ensuite le signal pyroélectrique est enregistré en l'absence du substrat. Le rapport de ces deux signaux permet d'obtenir le signal normalisé (amplitude et phase) (Fig. 4.7).

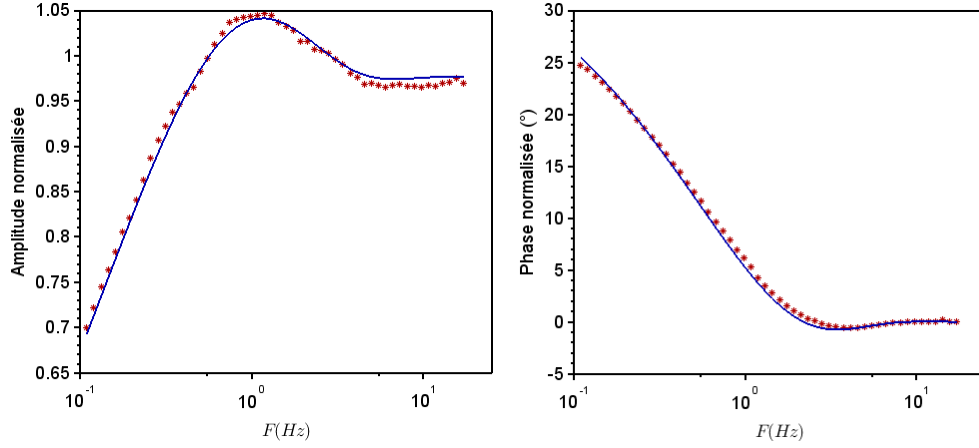


FIGURE 4.7 – Evolution de l'amplitude et de la phase normalisée du signal pyroélectrique en fonction de la fréquence. Le trait continu représente l'ajustement numérique des valeurs expérimentales par le modèle théorique (Eq.3.19).

Comme le prévoit le modèle théorique, la phase décroît et s'annule à une fréquence $f_0 = 2,3 \text{ Hz}$ et l'amplitude augmente et atteint un maximum à une fréquence $f_1 = 1,2 \text{ Hz}$. La diffusivité thermique α_p du matériau pyroélectrique peut être déterminée à l'aide des équations 3.22 et 3.29. Nous obtenons respectivement $1,8 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et $1,7 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. L'ajustement des données expérimentales à l'aide de la relation 3.19, en utilisant l'effusivité de l'huile de silicone e_s égale à $479 \text{ W s}^{1/2} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$, nous permet la détermination de la diffusivité thermique α_p égale à $1,7 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, cohérente avec les valeurs obtenues à partir des valeurs de f_0 et f_1 . L'ajustement permet également d'obtenir l'effusivité thermique e_p du matériau pyroélectrique égale à $525 \text{ W s}^{1/2} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$. A partir de ces valeurs nous pouvons calculer la conductivité thermique k_p et la capacité calorifique c_p en utilisant les relations 3.25 et 3.26. Nous obtenons une valeur de k_p égale à $0,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et un c_p de $1,3 \times 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$.

4.3.3 Propriétés ferroélectriques

Outre les propriétés thermiques étudiées précédemment, l'analyse du signal photopyroélectrique permet d'obtenir une information relative au coefficient pyroélectrique et donc à la polarisation du système. Il a été montré dans le chapitre 3 que l'amplitude du signal photopyroélectrique généré par le matériaux en l'absence d'un substrat et en mode courant est directement proportionnelle au rapport γ/c (Eq.

3.16). Le facteur de proportionnalité est un facteur instrumental difficilement quantifiable. Cela nous a permis dans un premier temps d'obtenir seulement l'évolution relative du rapport γ/c en fonction de la température pour différents champs électriques. A partir de cette évolution relative, il est possible de déduire l'évolution de la valeur absolue de ce rapport si l'on mesure sa valeur absolue à une température donnée. Nous avons donc été amenés à effectuer une mesure de la valeur absolue du coefficient pyroélectrique et celle de la capacité calorifique à une température que l'on a choisie loin de la température de transition. La valeur absolue de la capacité calorifique a été mesurée à la température de 30 °C à l'aide de la technique photopyroélectrique (section 4.3.2 dans la section précédente).

Le coefficient pyroélectrique a été déterminé à l'aide de la méthode de la rampe en température [116]. Cette technique consiste à soumettre un échantillon à une rampe continue de température à une vitesse donnée (nous avons choisi 1 °C/ min) et à mesurer le courant pyroélectrique généré. L'évolution du courant pyroélectrique et de la température de l'échantillon sont enregistrés simultanément en chauffant et en refroidissant le TGS entre 29 °C et 30 °C.

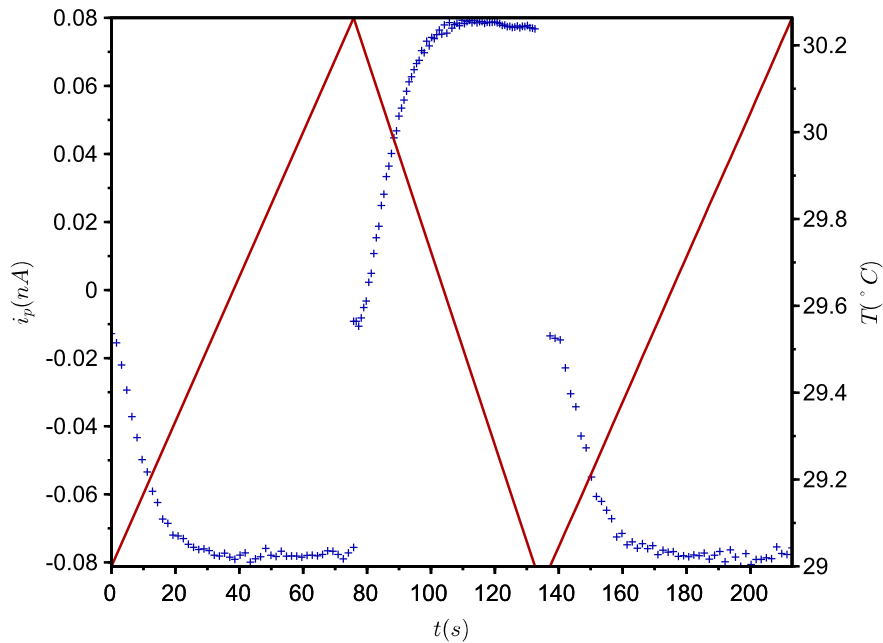


FIGURE 4.8 – Rampe de température et courant pyroélectrique mesuré pour déterminer le coefficient pyroélectrique d'un monocristal de TGS.

Le courant ainsi mesuré (Fig. 4.8) est proportionnel au coefficient pyroélectrique

et à la vitesse de chauffage ou de refroidissement. Les résultats obtenus montrent une bonne reproductibilité au chauffage et au refroidissement. Le coefficient pyroélectrique est obtenu à partir des mesures de la figure 4.8 en utilisant la relation 3.9. La valeur du coefficient pyroélectrique ainsi mesuré ($\gamma = 1 \times 10^{-4} \text{ C m}^{-2} \text{ K}^{-1}$) est similaire à celle obtenue par Byer et al [116] en utilisant la même technique.

La valeur du coefficient pyroélectrique et celle de la capacité calorifique mesurées à la température de 30°C , permettent alors de déduire l'évolution en température de la valeur absolue du rapport γ/c obtenue à l'aide de la technique photopyroélectrique. La figure 4.9 montre l'évolution obtenue de γ/c en fonction de la température pour différents champ électriques appliqués. Les mesures ont été effectuées sur une gamme de température entre 30°C et 55°C . Les résultats mettent en évidence la transition de phase FE-PE, on observe en effet la disparition abrupte du signal au-dessus de la température de Curie. Ce résultat confirme ceux obtenus à l'aide de la spectroscopie diélectrique et de la polarisation. Au delà de 49°C , la polarisation s'annule rapidement ainsi que le coefficient pyroélectrique.

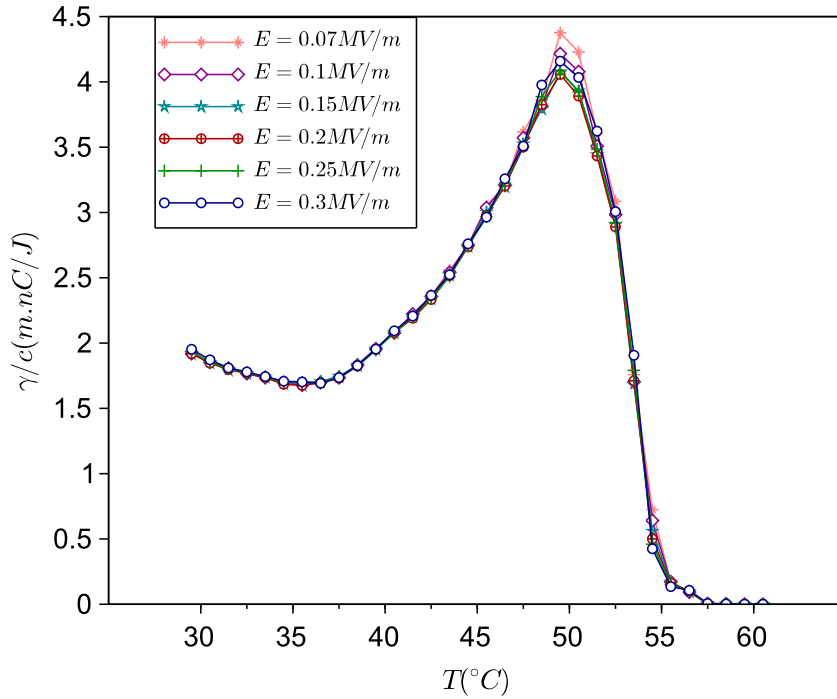


FIGURE 4.9 – Evolution avec la température du rapport de γ/c pour différents champs électriques appliqués

4.3.4 Propriétés électrocaloriques

L'intégration numérique de la quantité γ/c dans la relation de Maxwell permet de déduire les propriétés électrocaloriques du TGS, en particulier la variation de la température adiabatique ΔT pour différents champs électriques. La figure 4.10 montre l'évolution de ΔT pour le TGS qui présente un maximum à 49 °C. Les valeurs obtenues sont, à la température de transition, cohérentes avec celles obtenues par mesure de courant de dépolarisation (CD). En effet, pour un champ de 0,3 MV m⁻¹ on trouve un ΔT de 0,31 K. En revanche, l'analyse de ces résultats sur toute la gamme de température montre que l'évolution de la température adiabatique obtenue est différente de celle mesurée par la technique du courant de dépolarisation pour $T < T_c$. Dans cette dernière méthode, la valeur de la capacité calorifique est supposée constante sur l'intervalle de température, cela explique le fait que les valeurs de ΔT obtenues par courant de dépolarisation soient inférieures à celles obtenues par PPE. Cette comparaison confirme que la technique photopyroélectrique est mieux adaptée à l'étude de l'effet électrocalorique. A noter que la technique photopyroélectrique peut être utilisée aussi bien sur des matériaux massifs que sous forme de couches minces.

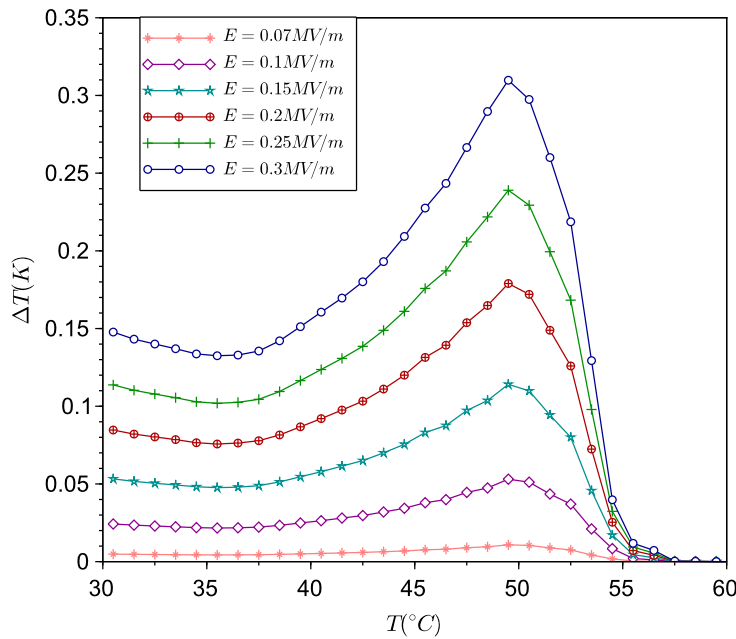


FIGURE 4.10 – Evolution du ΔT électrocalorique du TGS obtenue par la technique PPE en fonction de la température pour différents champs électriques

4.4 Etude de l'effet électrocalorique dans des cristaux liquides ferroélectriques

Nous avons souhaité appliquer cette nouvelle méthodologie à l'étude d'un autre type de matériaux ferroélectriques que sont certains cristaux liquides dont l'étude (thermodynamique, électro-optique...) constitue une des thématiques développées depuis plusieurs années dans notre laboratoire. Les résultats obtenus sont également comparés à ceux obtenus par des mesures de courant de dépolarisation.

Deux cristaux liquides ferroélectriques (CLFs) présentant deux types de transition de phase (premier et second ordre) ont été choisis pour cette étude. L'objectif est de comparer leur propriétés électrocaloriques au voisinage de ces transitions. Les caractéristiques et les séquences de phases des composés étudiés (FELIX-017/000 et OB4HOB) sont présentées dans le chapitre 2 (p.53).

4.4.1 Propriétés diélectriques

Les analyses par spectroscopie diélectrique des deux CLFs, réalisées dans les mêmes conditions expérimentales, sur une gamme de fréquences allant de 100 à 200 kHz ont mis en évidence la température de la transition de phase SmC^*-SmA pour le FELIX-017/000 et SmC^*-N^* pour le OB4HOB. Les mesures sont effectuées avec une tension sinusoïdale d'amplitude égale à 0,5 V.

L'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique des deux CLFs en fonction de la température pour différentes fréquences est représentée respectivement dans les figures 4.11 et 4.12. Nous observons que pour les deux CFLs, la partie réelle de la permittivité diélectrique diminue avec l'augmentation de la fréquence et la température à cause de la réduction de la contribution du mode Goldstone dans la réponse diélectrique des deux matériaux. Cependant, pour $f > 3,6 \text{ kHz}$, ϵ' est quasiment indépendante de la fréquence. Pour le FELIX-017/000, un effet pré-transitionnel est observé au voisinage de la transition de phase SmC^*-SmA dû à un changement de la géométrie hélicoïdal du cristal liquide. L'évolution du spectre diélectrique en fonction de la température permet la détermination de la température de Curie qui est de 100°C pour le OB4HOB et de 70°C pour le FELIX-017/000. Les relaxations observées nous renseignent sur l'ordre de la transition de phase [163]. Le FELIX-017/000 montre une transition du second ordre caractérisée par un changement continu de la constante diélectrique au voisinage de la transition de phase

FE-PE. En revanche, pour le OB4HOB la partie réelle de la permittivité diélectrique est relativement constante dans la phase SmC^* et décroît rapidement au-delà de la température de Curie (100°C). Cette évolution est caractéristique d'une transition du premier ordre.

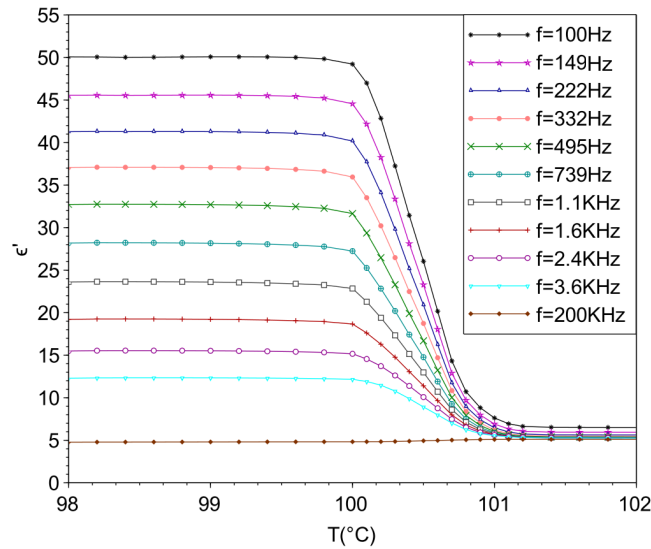


FIGURE 4.11 – Permittivité diélectrique du OB4HOB mettant en évidence la transition de phase $\text{SmC}^*\text{-N}^*$.

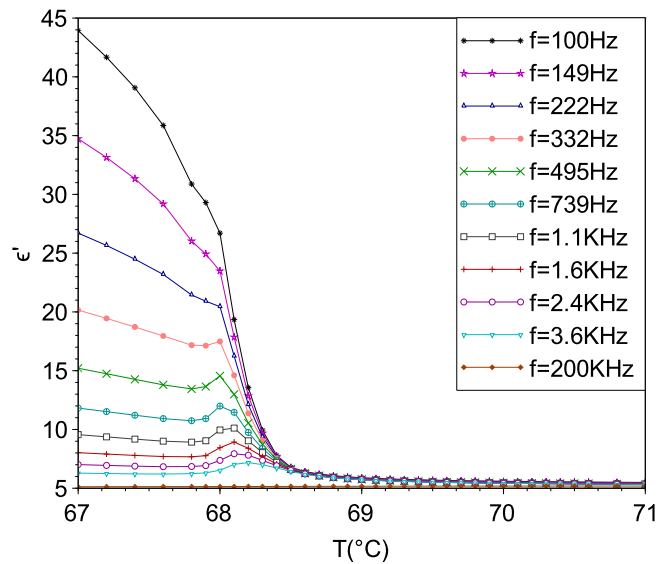


FIGURE 4.12 – Evolution de la constante diélectrique ϵ' du FE-LIX017/000 en fonction de la fréquence au voisinage de la température de transition $\text{SmC}^*\text{-SmA}$.

Nous avons souhaité comparer les propriétés électrocaloriques des deux cristaux liquides au voisinage de la température de Curie et l'influence de la nature de ces transitions de phase sur ces propriétés. Nous avons utilisé les deux techniques indirectes que sont la mesure de courant de dépolarisation et la technique photopyroélectrique pour évaluer la variation de la température adiabatique ΔT des deux CFLs. Les cellules de cristal liquides décrites dans la section 2.4.2 ont été utilisées. En phase isotrope, le cristal liquide est introduit par capillarité entre les deux lames de verre. Les couches smectiques sont perpendiculaires aux lames de verre.

4.4.2 Etude de l'effet électrocalorique par courant de dépolarisation

Les mesures ont été effectuées, pour les deux CLFs, dans les mêmes conditions expérimentales en appliquant un signal triangulaire allant de $0,5 \text{ MV m}^{-1}$ à 8 MV m^{-1} de fréquence 60 Hz à proximité de la température de transition de phase. L'évolution de la polarisation des deux CLFs (OB4HOB et FELIX-017/000) est présentée respectivement dans les figures 4.13 et 4.14.

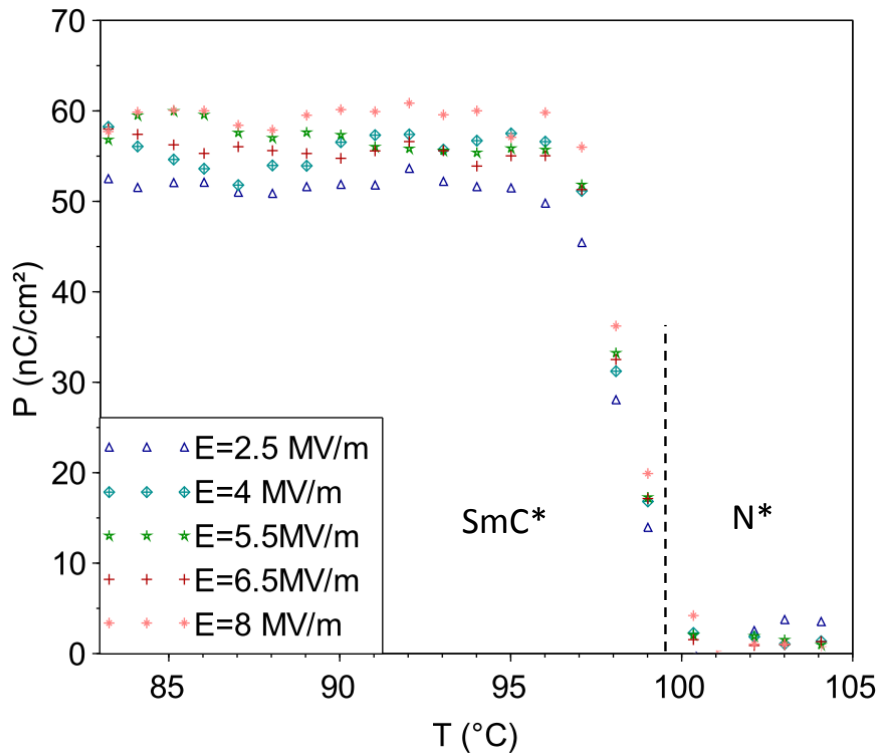


FIGURE 4.13 – Evolution de la polarisation obtenue par mesure indirecte de courant de dépolarisation pour le OB4HOB en fonction de la température pour différents champs électriques.

Dans le cas du FELIX-017/000, la polarisation diminue progressivement avec l'élévation de la température et s'annule au voisinage de la transition de phase FE-PE. Ce comportement continu que nous avons aussi observé par les mesures diélectriques est caractéristique d'une transition du second ordre. Ce cristal liquide, lorsqu'il est soumis à des champs électriques élevés montre une augmentation de la température de transition de phase (effet électroclinique) décrit dans la littérature dans certains cristaux liquides ferroélectriques [164].

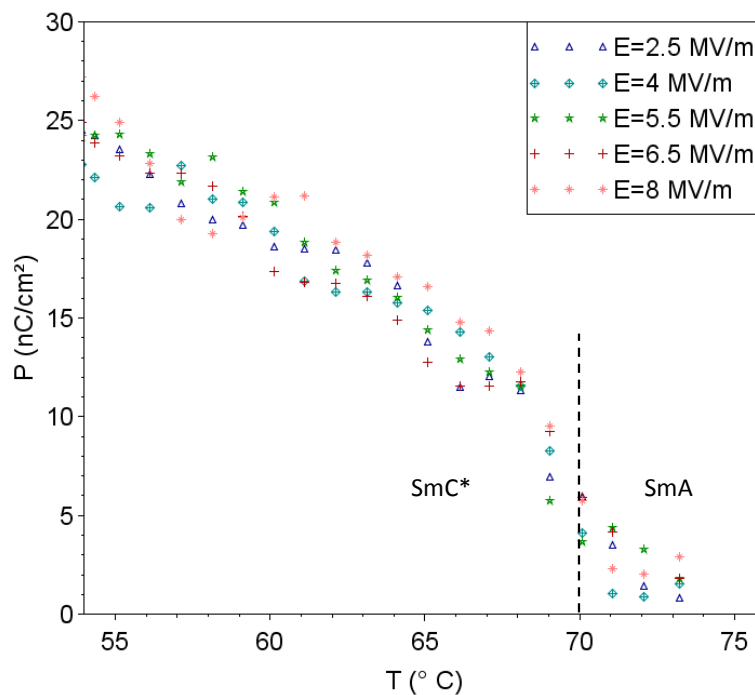


FIGURE 4.14 – Evolution de la polarisation obtenue par mesure indirecte de courant de dépolariation pour le FELIX-017/000 en fonction de la température pour différents champs électriques.

La polarisation du OB4HOB est quasiment constante sur une gamme de température entre 84°C et 100°C . Au fur et à mesure que la température augmente, l'ordre se détériore et la polarisation subit une diminution brutale à proximité de la température de Curie. Ce comportement est en accord avec l'évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température présentée précédemment. Il est à noter que l'ordre de grandeur de la polarisation mesurée est similaire à celui généralement reporté dans la littérature pour les cristaux liquides de type ferroélectriques [165, 166].

L'intégration numérique de $P(T, E)$ mesurée pour les deux CLFs, permet de déterminer la variation de la température adiabatique ΔT . Les valeurs de la capacité calorifique utilisées dans le calcul de ΔT pour l' OB4HOB et le FELIX-017/000 sont respectivement $c_1 = 7,1 \times 10^6 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-3}$ et $c_2 = 3,5 \times 10^6 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-3}$. Ces valeurs ont été mesurées par calorimétrie différentielle à balayage (TA Q1000) au voisinage des transition de phase à une température proche de T_c . L'évolution du ΔT en fonction de la température pour les deux CLFs est reportée dans les figures 4.15 et 4.16.

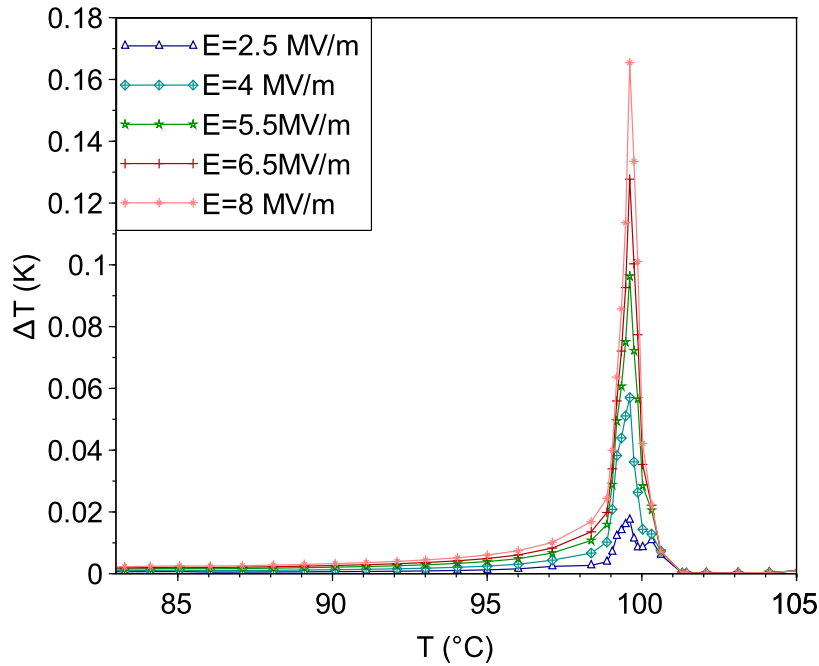


FIGURE 4.15 – Effet électrocalorique ΔT du OB4HOB en fonction de la température pour différents champs électriques déterminée par courant de dépolarisation.

L'effet électrocalorique du cristal liquide OB4HOB, qui présente une transition du premier ordre, atteint un maximum de 0,17 K autour de 100 °C (transition de phase SmC*-N*) induite sous un champ électrique maximal de 8 MV m^{-1} . Dans les mêmes conditions, le FELIX-017/000 atteint un ΔT maximal d'environ 0,023 K à la température de transition FE-PE (70 °C).

En comparant les deux réponses électrocaloriques des deux matériaux, nous observons que :

- Pour le même champ électrique externe, l'EEC est environ cinq fois plus grand pour le OB4HOB que pour le FELIX-017/000 au voisinage de la température de transition de phase. On note à travers la relation de Maxwell que

ΔT dépend directement du coefficient pyroélectrique $\gamma = dP/dT$. Ce coefficient évolue avec la température et atteint une valeur à la température de transition de phase qui dépend de la nature de la transition. Ainsi, dans le cas d'une transition du premier ordre où l'on a une variation abrupte de la polarisation en fonction de la température (Fig. 4.13), ce coefficient prend une valeur plus importante que dans le cas d'une transition du second ordre où la variation de la polarisation en fonction de la température est plus régulière (Fig. 4.14).

- L'intervalle de température pour lequel on peut détecter un EEC est plus large au voisinage d'une transition du second ordre.

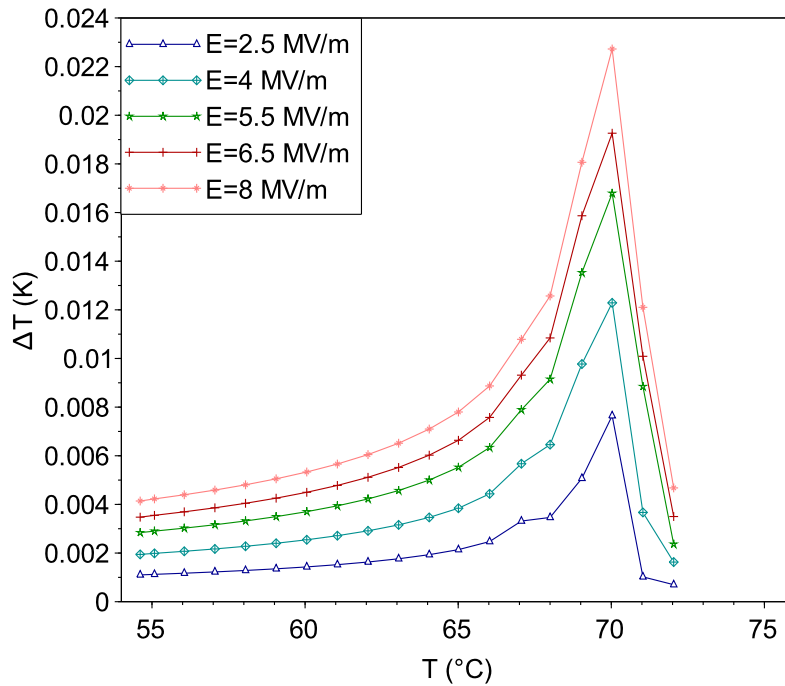


FIGURE 4.16 – Evolution de l'effet électrocalorique du FELIX-017/000 en fonction de la température pour différents champ électrique déterminée par courant de dépolarisation.

4.4.3 Etude de l'effet électrocalorique par la technique photopyroélectrique

Suite aux résultats encourageants obtenus sur le monocristal de TGS à l'aide de la technique PPE, une étude électrocalorique par PPE a été également réalisée sur les CLFs. Cette étude a été menée dans les mêmes conditions expérimentales (gamme de température, champ électrique appliqué) que celle menée par mesure du courant

de dépolarisation. La même démarche expérimentale, décrite dans la section 3.3.3 du chapitre 3, a été appliquée aux deux CLFs. Afin d'obtenir l'évolution de la valeur absolue du rapport γ/c , nous avons vu qu'il était nécessaire de mesurer le coefficient pyroélectrique et les paramètres thermiques en particulier la capacité calorifique à une température donnée. Le premier est mesuré à l'aide de la méthode de la rampe en température, le second à l'aide de la technique PPE.

Mesure du coefficient pyroélectrique par la méthode de rampe en température

Le coefficient pyroélectrique a été mesuré dans la phase SmC* à une température loin de la transition de phase : 82 °C dans le cas du OB4HOB et 54 °C pour le FELIX-017/000. Les deux CLFs, l'OB4HOB et le FELIX-017/000, sont soumis respectivement à une rampe linéaire de température entre 80–85 °C et 50–55 °C. La vitesse est fixée à 10 °C/ min et le coefficient pyroélectrique est calculé à partir de la valeur moyenne du courant pyroélectrique enregistrée au cours du temps. Les valeurs du coefficient pyroélectrique γ obtenues sont 1×10^{-5} et $2 \times 10^{-5} \text{ C m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ respectivement pour le FELIX-017/000 et le OB4HOB. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que d'autres CLFs étudiés dans la littérature [165, 167].

Détermination des paramètres thermiques

La mesure des paramètres thermiques des CLFs a été réalisée à partir de l'analyse du signal pyroélectrique délivré par le matériau lui-même en réponse à une excitation thermique modulée. Cette étude a été effectuée pour une température fixe, soit 82 °C pour le OB4HOB et 54 °C pour le FELIX-017/000.

Dans le cas des cristaux liquides, la procédure de normalisation présentée dans le chapitre 3 (section 3.3.2) n'est plus applicable. Cette limitation est due au changement de configuration de la cellule utilisée. Dans la configuration permettant l'étude des cristaux liquides, l'échantillon est inséré entre deux lames de verre. Une des deux lames est rendue opaque à l'aide d'une fine couche métallique afin d'absorber la lumière incidente. Nous passons ainsi d'une configuration air/échantillon/substrat utilisée pour les matériaux solide à une configuration verre/échantillon/verre dans le cas des cristaux liquides. Longuemart et al [144] ont adapté le modèle théorique au cas des cristaux liquides. Ainsi, dans cette nouvelle configuration, afin de s'affranchir des paramètres instrumentaux, le signal pyroélectrique obtenu avec la cellule de cristal liquide est normalisé avec celui généré par un autre matériau pyroélectrique

solide tel que le monocristal de tantalate de lithium dont les paramètres thermiques sont connus. Dans ce cas, l'expression complexe 3.15 du signal pyroélectrique normalisé devient :

$$V(f) = \frac{K_0}{K_1} [1 - (1 + R_{sp}) \exp(-\sigma_p L_p)], \quad (4.4)$$

où K_0/K_1 un facteur réel indépendant de la fréquence de modulation f .

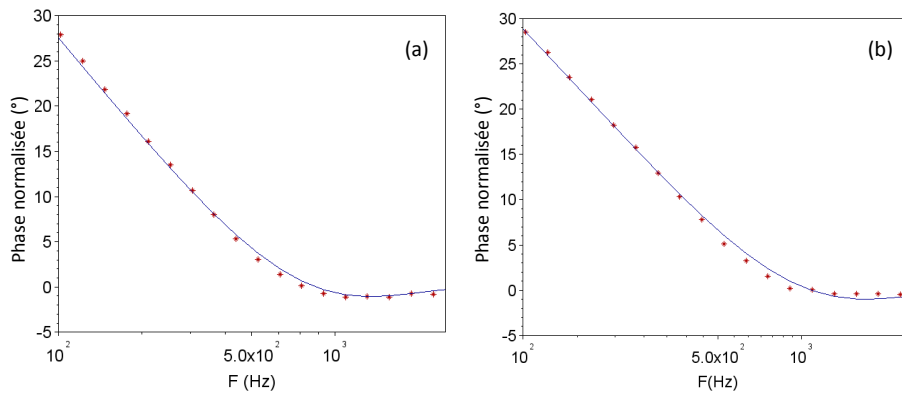


FIGURE 4.17 – Phase normalisée du signal pyroélectrique obtenue pour le OB4HOB à T=82 °C (a) et pour le FELIX-017/000 à T=54 °C (b).

Nous pouvons observer que l'expression de la phase normalisée ϕ_N sera la même que celle donnée par la relation 3.20 et les procédures utilisées pour la détermination des paramètres thermiques à partir de la phase normalisée seront donc celles décrites précédemment. En revanche, l'amplitude normalisée dépend du rapport K_0/K_1 qui n'est pas quantifiable. Pour cette raison, seulement les mesures de la phase normalisée ont été exploitées pour la détermination des paramètres thermiques des deux cristaux liquides. La figure 4.17 montre l'évolution de la phase normalisée en fonction de la fréquence de modulation obtenue à une température de 82 °C pour le OB4HOB et de 54 °C pour le FELIX-017/000. Les valeurs de la capacité calorifique obtenues à partir de la phase normalisée sont $3,1 \times 10^6 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-3}$ et $2,9 \times 10^6 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-3}$ respectivement pour l'OB4HOB et le FELIX-017/000.

Evaluation de l'effet électrocalorique

En utilisant la valeur moyenne du coefficient pyroélectrique obtenue par la méthode de la rampe en température et celle de la capacité calorifique déduite du signal pyroélectrique, nous avons déterminé l'évolution absolue de γ/c en fonction de la

température et pour différents champs électriques. Les résultats obtenus sont reportés sur les figures 4.18 et 4.19.

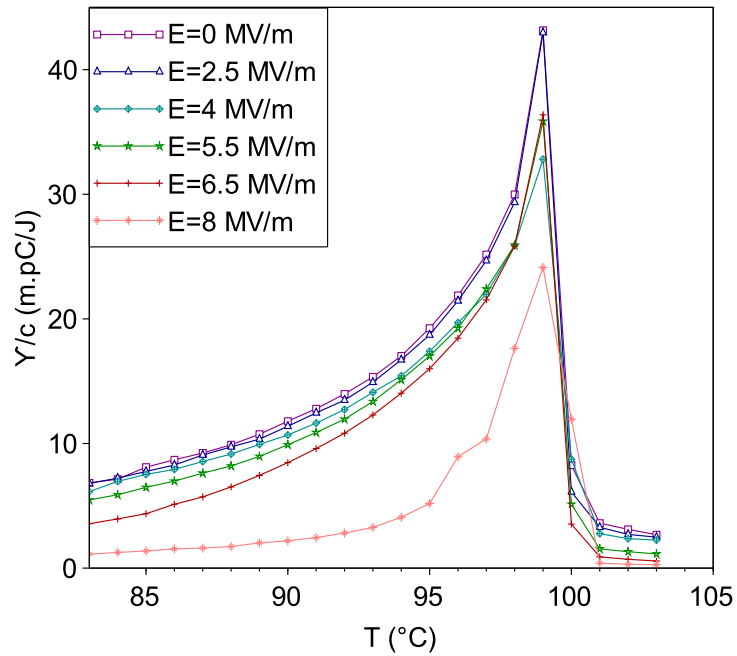


FIGURE 4.18 – Evolution de γ/c du OB4HOB en fonction de la température pour différents champs électriques appliqués.

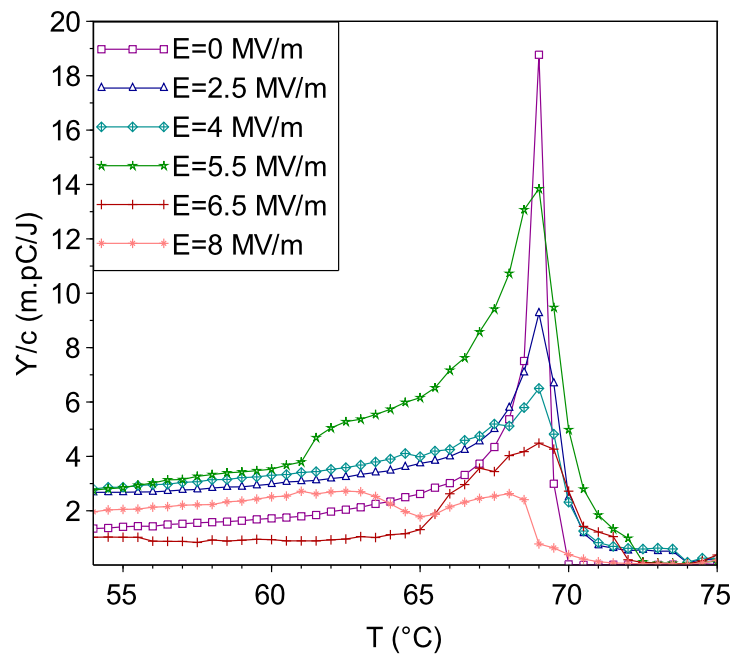


FIGURE 4.19 – Evolution de γ/c du FELIX-017/000 en fonction de la température pour différents champs électriques appliqués.

L'évolution des courbes γ/c montre un pic d'intensité maximale à proximité de la température de transition de phase. Ce rapport décroît progressivement au-delà de la température de transition. Des comportements similaires du coefficient pyroélectrique sur des cristaux liquides ferroélectriques ont été rapportés par d'autres auteurs [165, 167]. Pour le FELIX-017/000, nous observons que l'évolution de γ/c présente des anomalies pour des champs électriques élevés qui peuvent être associées au déroulement de la structure hélicoïdale.

De manière analogue à la technique de mesure du courant de dépolarisation, l'intégration numérique des courbes successives de γ/c mesurées dans un intervalle donné du champ électrique permet d'établir les courbes d'évolution de $\Delta T(T, E)$ qui sont représentées dans les figures 4.20 et 4.21.

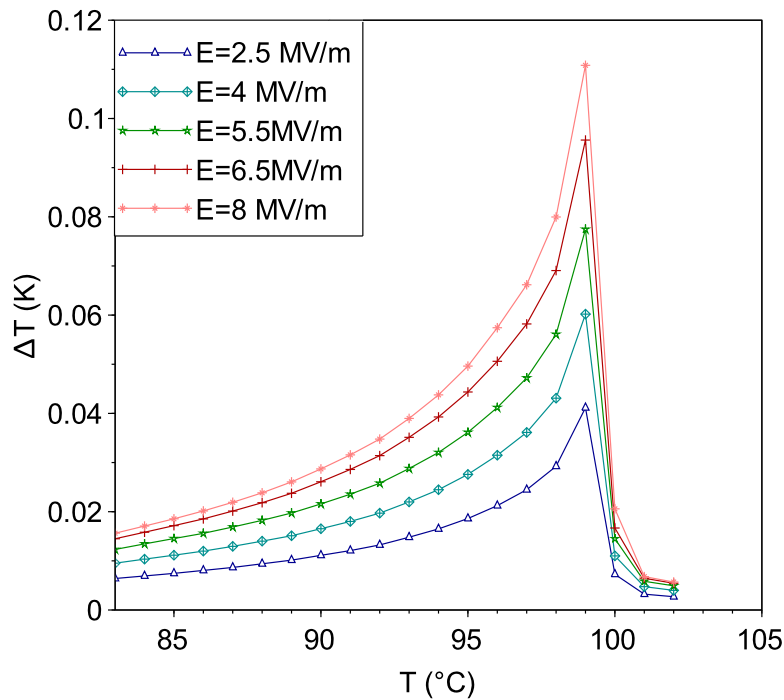


FIGURE 4.20 – Evolution de l'effet électrocalorique pour le OB4HOB en fonction de la température obtenu avec la PPE.

Ces courbes montrent une augmentation de ΔT au voisinage de la température de transition de phase. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par mesure du courant de dépolarisation au voisinage de la température de Curie. Nous observons cependant, une légère différence dans la valeur du maximum de ΔT :

- Dans le cas du FELIX-017/000, on trouve un effet électrocalorique maximum de 0,027 K sous un champ de 8 MV m^{-1} à l'aide de la PPE et un ΔT de 0,023 K

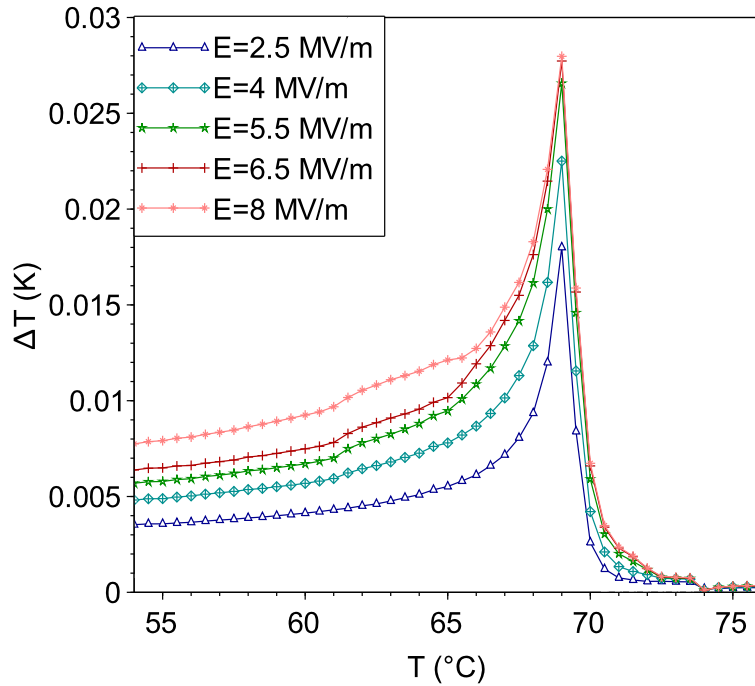


FIGURE 4.21 – Evolution de l'effet électrocalorique pour le FELIX-017/000 en fonction de la température obtenu avec la PPE.

à partir de la mesure de la polarisation. La différence peut s'expliquer par la valeur différente du champ minimal utilisée pour appliquer la relation de Maxwell. En effet, la technique PPE présente l'avantage de permettre la mesure du rapport de γ/c sans l'application d'un champ externe, contrairement à la technique de mesure de courant dépolariation qui nécessite un champ minimal pour faire basculer les dipôles et donc générer un courant de dépolariation.

- S'agissant du OB4HOB, on trouve un effet électrocalorique maximum de 0,11 K sous un champ de 8 MV m^{-1} à l'aide de la PPE et un ΔT de 0,17 K à partir de la mesure de la polarisation. Ici, la différence peut provenir de la valeur de la capacité calorifique mesurée au voisinage d'une transition du premier ordre qui intervient dans la relation de Maxwell. Cette valeur peut être estimée de manière incorrecte à cause de la difficulté de mesurer la capacité calorifique à la température de transition de phase [168].

En raison de leur faible ΔT et leur coût relativement élevé, les cristaux liquides ferroélectriques semblent être moins appropriés aux applications électrocaloriques que les matériaux solides. Cependant des avancées sur ces matériaux ont toujours

cours, ainsi, par exemple, Trek et al. [107] ont dopé un cristal liquide (12CB) avec des nanoparticules de $CdSSe$ et ont mesuré un ΔT de l'ordre de 5 K, résultats à la hauteur de ceux obtenus dans les matériaux solides. Il est à noter aussi qu'il existe un intérêt grandissant quant à l'utilisation des cristaux liquides comme interrupteur thermique dans des dispositifs électrocaloriques [67].

4.5 Etude de l'effet électrocalorique par calorimétrie adiabatique

Dans cette partie, nous présentons les résultats de mesures directes de l'effet électrocalorique à l'aide du calorimètre adiabatique que nous avons mis au point et décrit dans la section 3.4. Ces résultats ont été obtenus pour un condensateur commercial constitué d'un empilement de couches à base de titanate de baryum (MLC : Multilayer capacitor) dont la description détaillée a été donnée dans la section 2.4.3. Ces couches minces ont l'avantage de présenter une réponse électrocalorique élevée suite à l'application d'une tension relativement faible. Ces études ont été réalisées sur un intervalle de température compris entre 30 et 70 °C. La limite supérieure de la gamme de température est imposée par le bain thermique du calorimètre, elle est inférieure 100 °C lorsque ce bain contient de l'eau et peut atteindre 200 °C lorsqu'il s'agit d'huile. Les résultats obtenus sur ce matériau à l'aide du calorimétrie sont comparés à ceux mesurés par la technique du courant de dépolarisation et par mesure directe à l'aide d'un pont de Wheatstone.

4.5.1 Mesure indirecte par courant de dépolarisation

L'évolution de la polarisation en fonction de la température et du champ électrique appliqué est présentée sur la figure 4.22. Ces mesures ont été effectuées loin de la température de Curie (≈ 130 °C), on observe que la polarisation est presque constante sur cet intervalle de mesure.

A partir des données de la polarisation en fonction de la température T et du champ électrique E , la variation de la température adiabatique est calculée en utilisant la relation de Maxwell (Eq. 1.18) et en considérant une capacité calorifique volumique constante, égale à $2,5 \times 10^6 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-3}$ [115]. Nous présentons sur la figure 4.23 l'évolution de ΔT électrocalorique en fonction de la température pour différents champ électrique E .

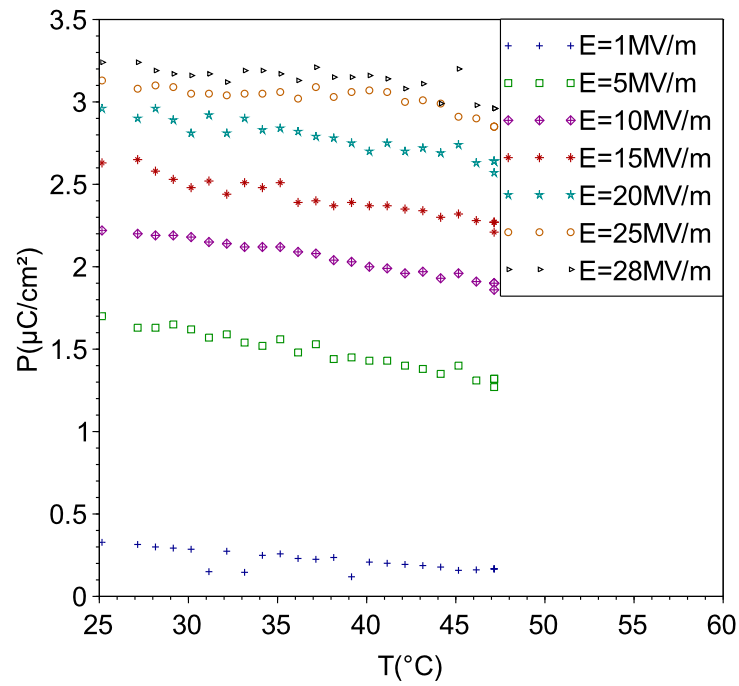


FIGURE 4.22 – Mesure de la polarisation du MLC en fonction de la température pour différents champs électriques appliqués.

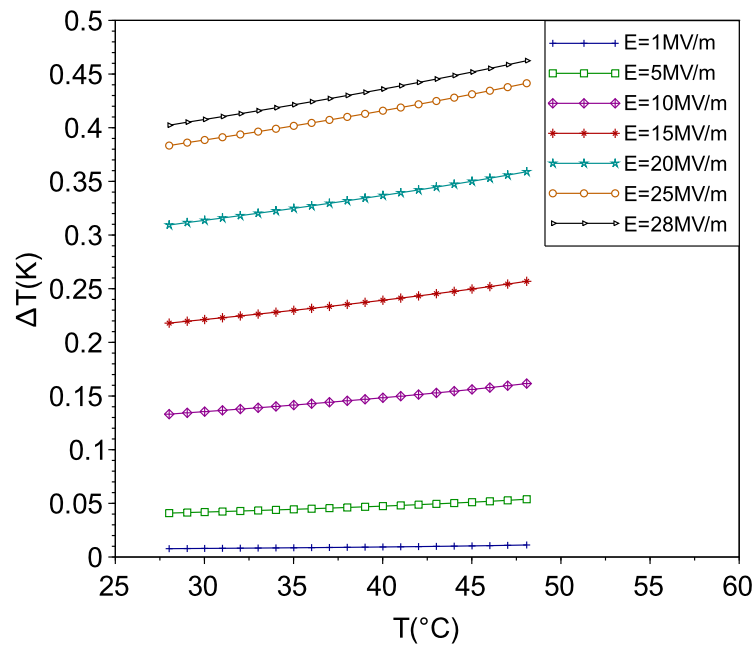


FIGURE 4.23 – Variation de ΔT en fonction de la température pour différents champs électriques appliqués.

Nous observons une augmentation faible et régulière de ΔT dans cet intervalle de température. Nous pouvons également remarquer que l'effet électrocalorique augmente en fonction du champ électrique appliqué et atteint un maximum de l'ordre de 0,47 K pour un champ électrique de 28 MV m^{-1} à une température de 48°C . Ces valeurs sont en accord avec celles de la littérature pour le même composé [115].

4.5.2 Mesure directe par pont de Wheatstone

Le dispositif de mesure par pont de Wheatstone permet de mesurer directement la variation de la température électrocalorique ΔT du matériau suite à l'application ou à la suppression du champ électrique E . Le principe de mesure a été décrit dans la section 3.2.2. On observe sur la figure 4.24 que l'application d'un champ électrique maximal de 30 MV m^{-1} , entraîne une augmentation brusque de la température du matériau pendant quelques millisecondes. En maintenant E , cette évolution est suivie d'une période de relaxation permettant au matériau de revenir à sa température initiale. Ce phénomène s'inverse lors de la suppression du champ électrique : diminution de la température ensuite retour à la température initiale. La variation de la température est alors évaluée en faisant la différence entre la température de stabilisation et celle atteinte sous l'effet du champ électrique.

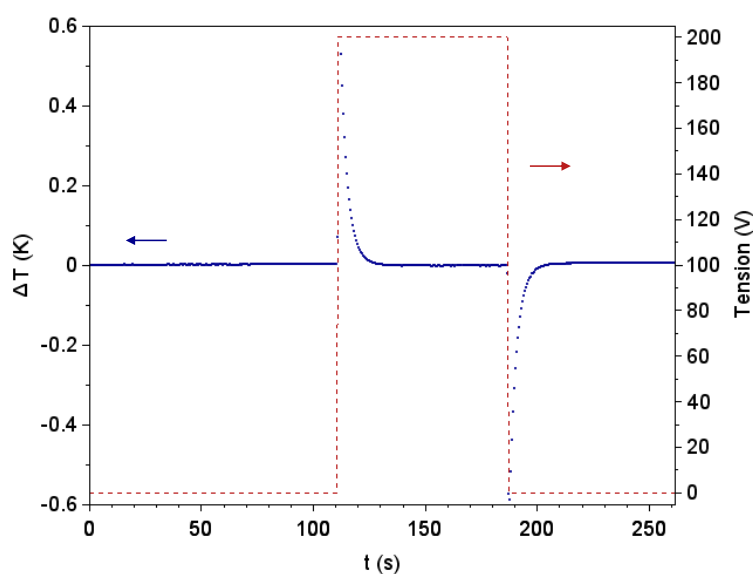


FIGURE 4.24 – Variation de la température sous l'effet d'un champ électrique en fonction du temps à $T=50^\circ\text{C}$.

Ce cycle (application/suppression du champ E) est alors répété sur une gamme de température allant de 33 à 70 °C afin de mesurer l'effet électrocalorique en fonction de la température. La figure 4.25 montre la variation de la température ΔT d'un MLC en fonction de la température obtenue pour un même champ électrique $E = 30 \text{ MV m}^{-1}$ pendant un cycle de polarisation-dépolarisation. Une augmentation régulière de l'effet électrocalorique en fonction de la température pour un champ de 30 MV m^{-1} est également observée. En revanche, les valeurs obtenues sont supérieures aux valeurs disponibles dans la littérature d'environ 0,1 K [114, 115]. Cette différence peut être liée à un problème avec le banc de mesure par pont de Wheatstone (équilibrage du pont). La section suivante permettra de comparer les résultats avec une autre technique directe.

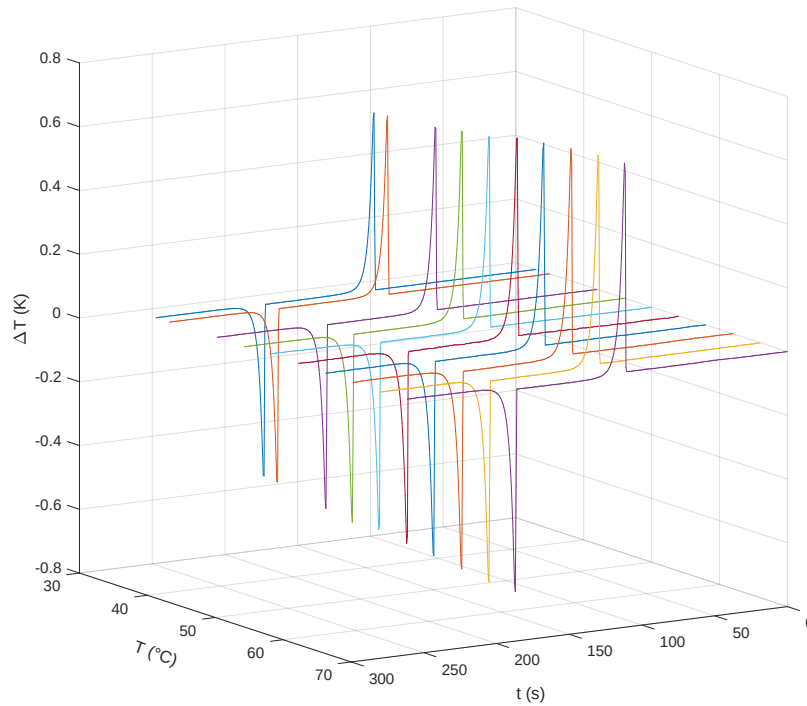


FIGURE 4.25 – Variation de ΔT en fonction du temps à différentes températures pour un champ appliqué $E=30 \text{ MV m}^{-1}$.

4.5.3 Mesure directe par calorimétrie adiabatique

Le dispositif a été réalisé et mis au point en collaboration avec l'équipe du laboratoire "Soft Matters and Biophysics" de l'Université Catholique de Louvain.

Il a été réalisé sur la base de l'architecture d'un calorimètre adiabatique développé par les collègues de Louvain pour des mesures calorimétriques de précision. Nous avons souhaité l'adapter pour permettre des mesures calorimétriques sous champ électrique et pour détecter les flux de chaleur correspondant à l'effet électrocalorique.

La réalisation d'un tel dispositif n'est pas aisée et nécessite un important travail de mise au point. La précision des mesures nécessite de prendre des précautions quant à la qualité des connexions électriques et l'optimisation des paramètres pilotés par les instruments de manière automatique. Les nombreuses connexions sont en effet autant de sources possibles de signaux parasites. Par ailleurs, la calibration des différents capteurs (section 3.4) et le pilotage des instruments pour la régulation et l'acquisition ont constitué une partie importante de ce travail.

Bien que le dispositif réalisé permette l'étude de l'effet électrocalorique, il permettra, de par sa conception, de réaliser des mesures de capacité calorique et chaleur latente de transition avec une grande précision sur des échantillons de petite taille. Cependant, à ce stade, nous nous limitons aux premiers résultats sur la caractérisation de l'effet électrocalorique sur un condensateur multicouche (MLC).

Dispositif de mesure expérimental

Le banc de mesure est représenté dans la figure 4.26 et est constitué des éléments suivants :

- Un générateur à basse fréquence (Agilent 33521 A) associé à un amplificateur haute tension (FLC-A400DI) permettant de délivrer une tension allant de zéro jusqu'à 200 V.
- Un multimètre (Keithley 2700) associé à un module multiplexeur 20 canaux permettant de mesurer les résistances des différents capteurs de température et la tension de l'élément Peltier.
- Un système à double alimentation électrique (Agilent E3647A) permettant d'alimenter les deux résistances chauffantes (celle de la cellule et de l'écran thermique).



FIGURE 4.26 – Vue d'ensemble du dispositif de mesure directe de l'effet électrocalorique par calorimétrie adiabatique

- Une pompe à vide (Pfeiffer vacuum) utilisée afin d'éliminer tout échange de chaleur par convection.
- Un bain thermique (TAMSON TV 4000) permettant la régulation de la température à 0,1 °C près.
- Un ordinateur qui assure à l'aide du logiciel LabVIEW le pilotage de tous les instruments électroniques (par port GPIB, RS232, USB) et l'enregistrement des données expérimentales.

Comme indiqué dans la section 3.4.2, ce calorimètre peut fonctionner selon deux modes distincts, en mode "relaxation" où il est possible de mesurer directement ΔT ou en mode "flux de chaleur" où nous avons la possibilité de mesurer le flux de chaleur échangé entre le matériau et son environnement lors de l'application ou la suppression du champ électrique. Nous avons utilisé ces deux modes pour l'évaluation de l'effet électrocalorique dans un matériau multicouche à base de titanate de baryum.

Mesure en mode "Relaxation"

La mesure consiste à déterminer la température de l'échantillon soumis à un champ électrique de 30 MV m^{-1} . La température est mesurée en utilisant un capteur de température (Platine RTD 1 k Ω) en contact direct avec l'échantillon. La figure 4.27 montre l'évolution en fonction du temps de la température adiabatique ΔT , mesurée à la température de 50 °C, lors de l'application et la suppression du champ électrique.

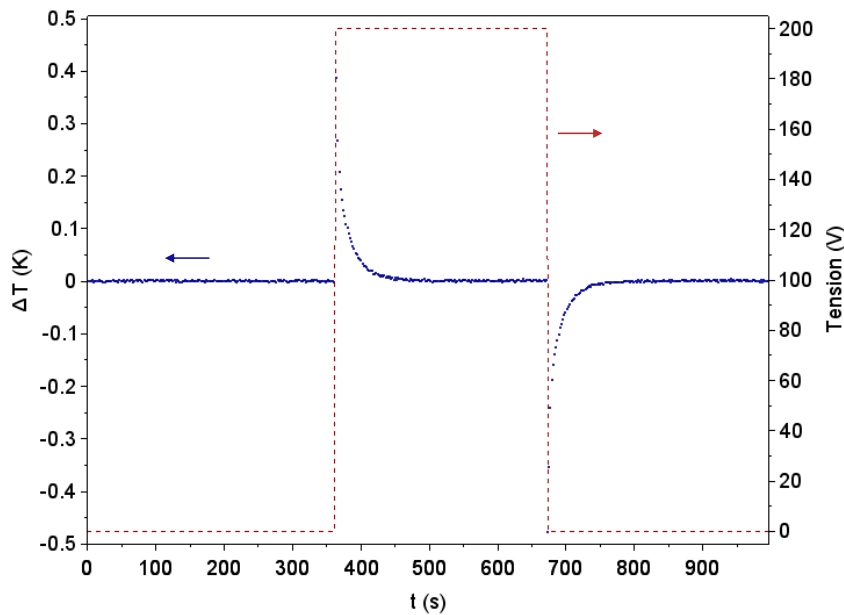


FIGURE 4.27 – Evolution de l'effet électrocalorique en fonction du temps à $T = 50^{\circ}\text{C}$ pour un champ 30 MV m^{-1} .

Cette courbe montre que les maxima de ΔT mesurés sont quasiment identiques et d'une valeur de $0,45\text{ K}$. Ces variations brusques s'étalent sur une très courte durée de l'ordre de quelques secondes. Pour apprécier de manière plus précise la valeur maximale de ΔT , nous avons remarqué qu'il est nécessaire de réduire le temps d'échantillonnage et collecter un maximum de points lors de l'augmentation (ou diminution) brusque de la température du matériau. Pour cela, nous avons diminué autant que possible le temps d'acquisition entre deux points consécutifs. Les résultats que nous avons obtenus en mode "relaxation" ont une incertitude de l'ordre de $0,02\text{ K}$.

Par ailleurs, une étude en fonction du champ électrique a été également réalisée à la température de $T = 50^{\circ}\text{C}$. Les résultats présentés dans la figure 4.28 correspondent à différents cycles de polarisation et de dépolarisation. Nous observons que les maxima absolus de ΔT sont quasiment identiques pour un champ électrique E donné.

A partir de ces données, nous avons extrait les valeurs de ΔT pour les différents champs électriques appliqués (de 1 MV m^{-1} à 30 MV m^{-1}). La figure 4.29 montre l'évolution de ΔT en fonction du champ appliqué. Les valeurs de ΔT en phase de polarisation sont très proches de celles obtenues en phase de dépolarisation.

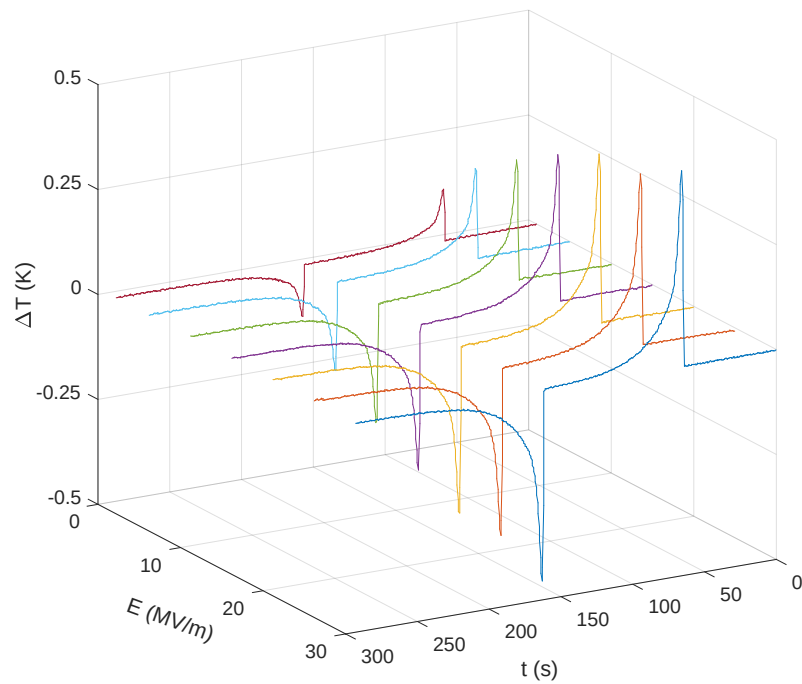


FIGURE 4.28 – Evolution de ΔT en fonction du temps pour différents champs électriques à $T = 50^\circ\text{C}$.

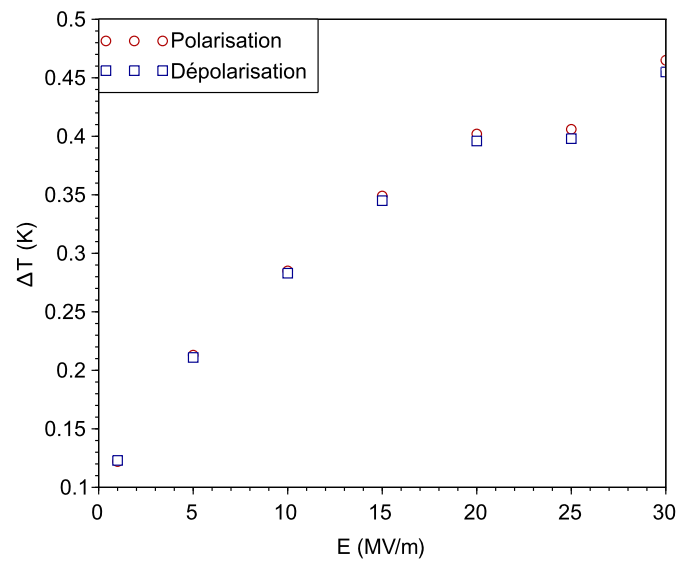


FIGURE 4.29 – Evolution de ΔT en fonction du champ électrique à $T = 50^\circ\text{C}$.

Une autre étude, à champ électrique fixe et à température variable, a été menée. La valeur du champ a été fixée à $E_{max} = 30 \text{ MV m}^{-1}$ et les mesures électrocaloriques ont été réalisées en fonction de la température entre de 30 à 70°C . La figure 4.30 montre les résultats des mesures de ΔT obtenus pour un cycle de polarisation/dépolarisation. Ces valeurs sont similaires à celles trouvées par Kar Narayan

et al. [115] pour le même matériau .

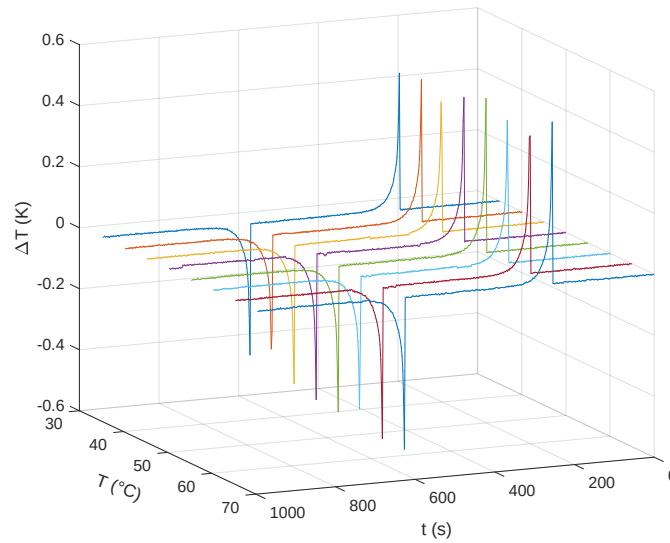


FIGURE 4.30 – Evolution de ΔT en fonction du temps à différentes températures pour un champ électrique de 30 MV m^{-1} .

Afin de synthétiser et de comparer les résultats obtenus à l'aide des différentes techniques, nous avons reporté sur la figure 4.31 les valeurs de ΔT en fonction de la température obtenues par calorimétrie adiabatique, pont de Wheatstone et mesure du courant de dépolarisation. La comparaison montre une évolution similaire de ΔT pour les trois techniques, mais une surestimation des valeurs mesurées par le pont de Wheatstone par rapport aux deux autres techniques et par rapport à celles reportées dans des travaux antérieurs [115]. Cela peut s'expliquer par le fait que le système de mesure par pont de Wheatstone, s'il n'est pas initialement bien équilibré, peut affecter les valeurs de ΔT mesurées.

Par ailleurs, il est observé une plus grande dispersion des valeurs obtenues par calorimétrie en fonction de la température. Cette dispersion peut être attribuée au temps d'acquisition de donnée trop long par rapport au phénomène de relaxation thermique étudié. Il s'agit là des premières mesures effectuées à l'aide du calorimètre pour lequel nous n'avons pas encore procédé au réglage définitif des différents composants et pour lequel il reste à optimiser la procédure d'acquisition des données.

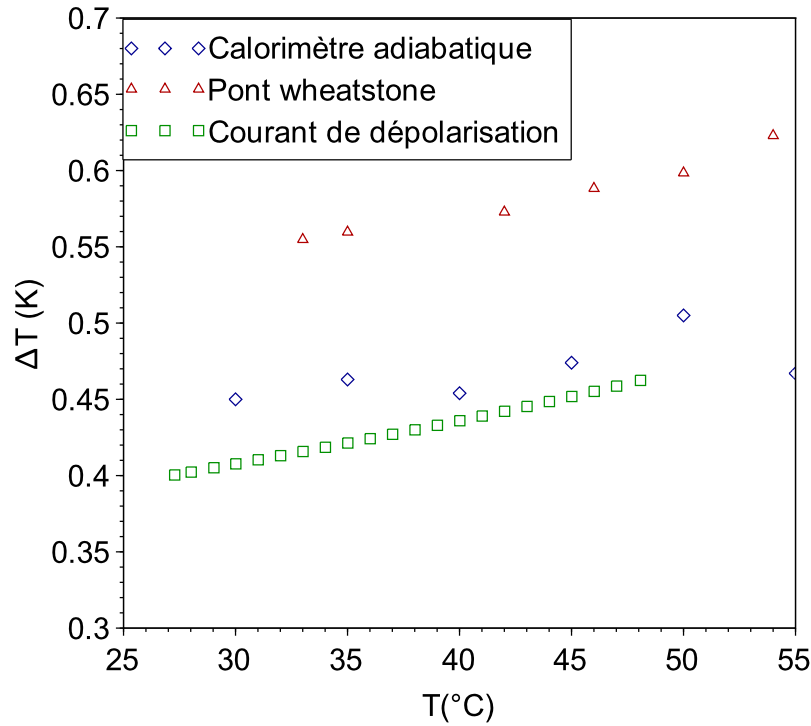


FIGURE 4.31 – Variation de ΔT en fonction de la température mesurée par trois techniques de caractérisation différentes pour le champ électrique maximal.

Mesure électrocalorique en mode "Flux de chaleur"

Après avoir mesuré la variation de la température adiabatique en mode "relaxation", nous avons procédé à la mesure du flux de chaleur absorbé ou dégagé par le matériaux électrocalorique lors de l'application/suppression du champ électrique. Ce mode de mesure a été décrit dans la section 3.4.2. Il s'agit de mesurer la différence de potentiel qui apparait entre les deux faces de l'élément Peltier. Cette différence de potentiel permet d'accéder, via l'équation de calibration 3.46, à la puissance thermique P mise en jeu. Ensuite, la quantité de chaleur Q est calculée à l'aide de l'équation 3.47.

La puissance thermique mesurée à $T = 50^\circ\text{C}$ lors de l'application et la suppression d'un champ électrique $E_{max} = 30 \text{ MV m}^{-1}$ est représentée dans la figure 4.32. On constate que la puissance évacuée et absorbée sont équivalentes. Par ailleurs, après un temps suffisamment long ($\simeq 3 \text{ min}$), la puissance retourne à une valeur nulle que ce soit après la polarisation ou après la dépolarisation. On ne constate donc pas ici, pour ce champ, d'échauffement par effet joule.

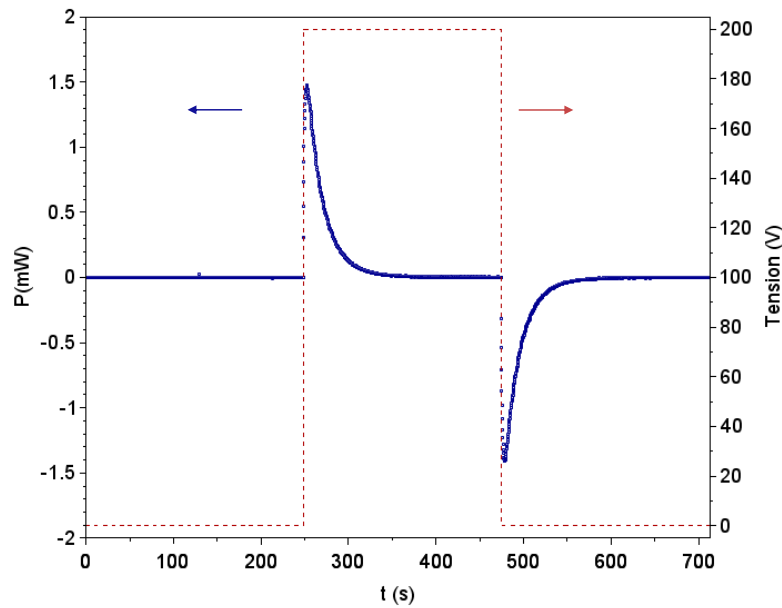


FIGURE 4.32 – Evolution de la puissance thermique évacuée et absorbée par le MLC en fonction du temps au cours de sa polarisation et sa dépolarisation à $T = 50^\circ\text{C}$ et pour un champ $E_{\max} = 30 \text{ MV m}^{-1}$.

Cette étude a été aussi réalisée en fonction du champ électrique à température constante $T=50^\circ\text{C}$. Comme le montre la figure 4.33, la puissance thermique mesurée est proportionnelle au champ électrique appliqué et les valeurs obtenues sont les mêmes pour un cycle de polarisation/dépolarisation.

A partir des données de la puissance thermique de la figure 4.33, nous avons calculé (Eq. 3.47) l'évolution de la quantité de chaleur Q en fonction du champ E à $T=50^\circ\text{C}$ (Fig. 4.34). La quantité de chaleur Q augmente avec le champ électrique de manière similaire à l'évolution de ΔT en fonction du champ obtenue en mode "relaxation" (Fig. 4.29).

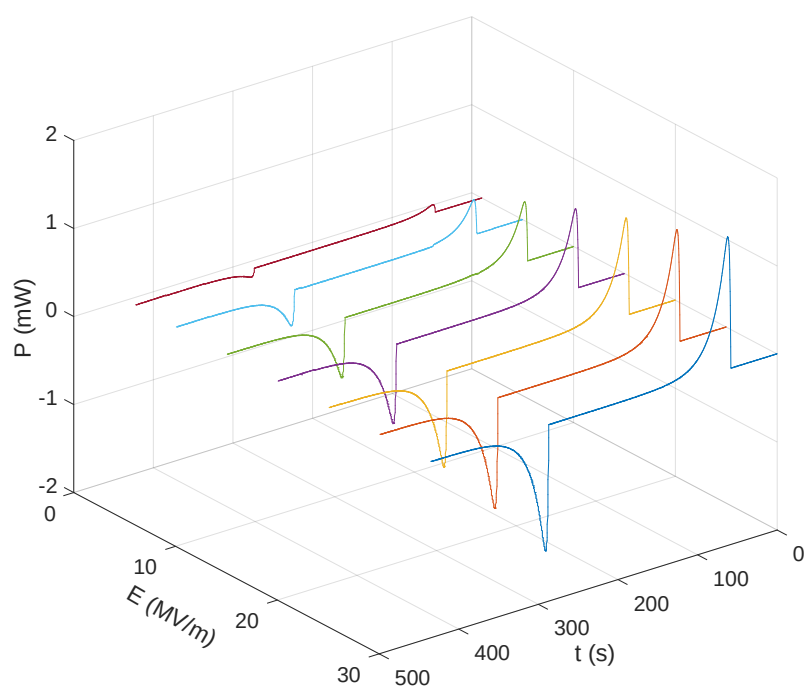


FIGURE 4.33 – Evolution de la puissance thermique absorbée ou évacuée du MLC en fonction du temps pour différents champs électriques à $T = 50^\circ\text{C}$.

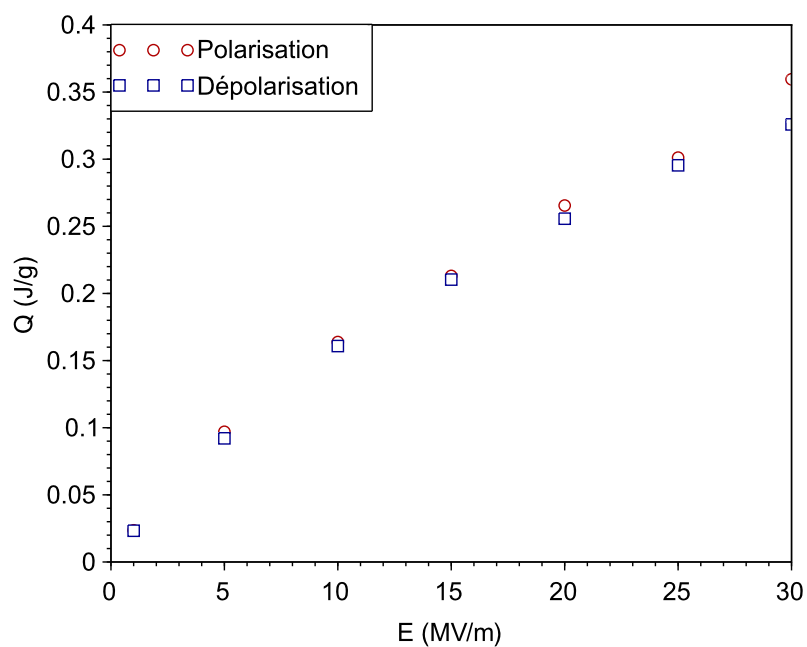


FIGURE 4.34 – Evolution de la quantité de chaleur Q en fonction du champ électrique appliqué à $T = 50^\circ\text{C}$.

Afin d'apprécier l'influence de la température, des mesures ont aussi été effectuées en fonction de la température (entre 30 °C et 70 °C) pour un champ électrique constant ($E_{max} = 30 \text{ MV m}^{-1}$).

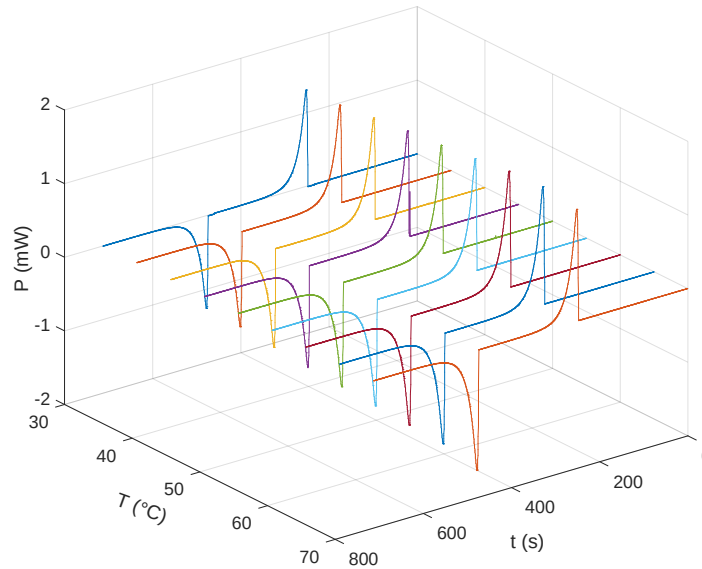


FIGURE 4.35 – Evolution de la puissance thermique en fonction du temps à différentes températures à $E_{max} = 30 \text{ MV m}^{-1}$.

Les courbes de $P(t)$ ainsi obtenues (Fig. 4.36) sont utilisées pour déterminer la quantité de chaleur Q dégagée ou absorbée par le MLC. La figure 4.36 montre que cette quantité de chaleur augmente avec la température. Une quantité de chaleur de $0,38 \text{ J g}^{-1}$ est mesurée à $T = 70 \text{ °C}$ pour un champ électrique de 30 MV m^{-1} . Nous n'avons pas trouvé des mesures de la quantité de chaleur dans la littérature pour ce type de composant.

Cependant, en comparant cette mesure avec la valeur de Q pour du BaTiO_3 massif mesuré par DSC [90] ($Q = 0,8 \text{ J g}^{-1}$ à T_c pour un champ de 40 MV m^{-1}), la valeur apparaît cohérente si l'on tient compte du fait que seule une partie du composant est constitué de matériaux électrocaloriques sous forme de films minces. Le reste correspond aux électrodes et aux protections (isolation extérieure) du composant.

Dans le mode "flux de chaleur", le temps d'acquisition des données a été réduit. Cela s'est traduit par une meilleure précision des mesures et par conséquent une moindre dispersion dans les valeurs de Q mesurées que dans celles de ΔT mesurées en mode "relaxation".

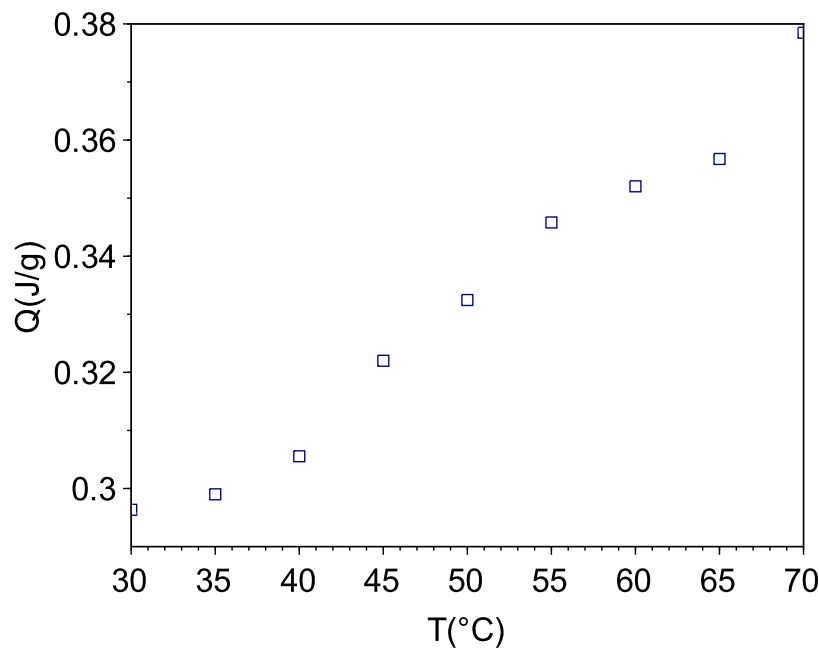


FIGURE 4.36 – Evolution de la quantité de chaleur Q absorbée du MLC en fonction de la température pour un champ de 30 MV m^{-1} .

Pour conclure, les premiers résultats obtenus avec le calorimètre que nous avons mis au point montrent qu'il constitue un outil complet de caractérisation de l'effet électrocalorique. Il permet d'accéder à la mesure de la variation de la température lors de la polarisation ou dépolarisation du matériau électrocalorique (effet électrocalorique), mais permet également d'évaluer la variation de la quantité de chaleur évacuée ou absorbée suite à l'application ou à l'annulation du champ électrique. Sa conception rend aussi possible la mesure de la capacité calorifique et la détection des transitions de phase en présence d'un champ électrique. Cependant, ce mode de fonctionnement nécessite encore des ajustements pour minimiser les fuites thermiques et valider définitivement le bon fonctionnement de l'appareil pour ces mesures adiabatiques.

Dans les pistes pour améliorer le dispositif, on peut notamment citer :

- Le choix d'un capteur de température plus sensible placé à proximité de l'échantillon, une thermistance par exemple ;
- Une amélioration de l'acquisition des signaux de température relatifs à l'effet électrocalorique, avec des temps d'échantillonnage bien moindre.

Le dispositif permettra une étude systématique et complète de l'effet électrocalorique pour une grande variété de matériaux. La possibilité de réaliser des mesures

de capacité calorique en fonction du champ électrique permettrait également une étude plus fine de l'effet électrocalorique au voisinage d'une transition du 1er ordre notamment.

Conclusion générale et perspectives

La prise de conscience des effets délétères sur la couche d'ozone des fluides frigorigènes (les CFC et les HCFC) utilisés dans les machines frigorifiques a conduit la communauté internationale à en interdire la production et progressivement l'utilisation dans le cadre du protocole de Montréal en 1987. Leurs remplaçants, les HFC, se sont montrés plus efficaces mais on s'est rendu compte que bien qu'étant inoffensifs pour la couche d'ozone, ils contribuaient largement à l'effet de serre et au réchauffement climatique. Le protocole de Kyoto de 1997 a décidé de la réduction progressive de leur utilisation, motivant la recherche de nouveaux fluides réfrigérants. Parallèlement, la recherche de processus moins consommateurs d'énergie a relancé l'intérêt pour de nouvelles technologies de réfrigération.

Parmi ces nouvelles technologies, celles exploitant les matériaux caloriques ont été l'objet de développements majeurs au cours de cette dernière décennie. Les effets caloriques sont connus depuis bien plus longtemps et les avancées sont très largement dues à la découverte de matériaux plus performants. En effet, bien que l'exploitation de ces effets dans un cycle de réfrigération soulève de nombreux problèmes pratiques, il est indispensable d'avoir un matériau réfrigérant performant.

Les travaux sur la réfrigération électrocalorique ont suivi le même processus. La découverte en 2006 d'un effet électrocalorique géant exploitable pour la réfrigération a relancé l'intérêt pour l'étude des matériaux électrocaloriques. De nombreux nouveaux matériaux ont été synthétisés. Parallèlement, les techniques de caractérisation ont également connu des développements, pour gagner en précision mais également pour s'adapter à la nature des nouveaux matériaux développés.

Dans ce travail de thèse, nous avons développé deux techniques de caractérisation. La première est une technique indirecte, qui exploite le signal photopyroélectrique obtenu lorsque le matériau électrocalorique est éclairé par un faisceau lumineux d'intensité modulée. La technique a été validée sur un cristal de TriGlycine Sulfate en comparant les résultats avec ceux obtenus par une autre approche indirecte, basée sur la mesure de l'évolution de la polarisation avec la température et le champ appliqué. La seconde est une technique directe, qui permet la mesure de la variation de température et du flux de chaleur à l'aide d'un calorimètre exploitant un module thermoélectrique Peltier. Le dispositif a été validé en comparant les résultats obtenus sur un matériau électrocalorique multicouche avec les données disponibles dans la littérature.

Au cours de ce travail, nous avons également caractérisé l'effet électrocalorique dans deux cristaux liquides dans leur phase ferroélectrique SmC* et au voisinage de leur température de Curie. Les résultats obtenus avec la nouvelle approche photopyroélectrique sont cohérents avec ceux obtenus par la mesure de polarisation électrique et montre un effet électrocalorique très faible pour chacun des cristaux liquides. L'étude a également montré que les deux cristaux liquides présentaient des transitions d'ordre différents, et a confirmé un effet électrocalorique plus prononcé pour le cristal liquide présentant une transition du premier ordre.

Ce travail constitue une première étape importante et a permis d'installer la thématique au sein du laboratoire. De nature expérimentale, il est essentiellement axé sur la mesure de l'effet électrocalorique. Dans ce travail, de nouvelles techniques ont été mises en place et développées. Des améliorations peuvent encore être apportés. Le calorimètre rendra possible également à court terme des mesures de la capacité calorifique en fonction du champ électrique pour lesquelles il n'existe pas de dispositif commercial. Ces techniques sont aujourd'hui disponibles pour aborder d'autres problématiques autour de l'effet électrocalorique. Il s'agit d'une thématique large qui englobe de nombreux sujets.

Les cristaux liquides constituent depuis longtemps une des thématiques du laboratoire. Même si les premiers résultats obtenus dans le cadre de ce travail, semblent indiquer qu'ils sont moins performants que la plupart des matériaux solides, des travaux récemment publiés par Treck et al. et Qian et al. ont rapporté des effets électrocaloriques très élevés dans des cristaux liquides, montrant qu'ils pourraient

être intéressants dans le domaine électrocalorique également. Des mesures au voisinage d'autres transitions de phase (SmA-Isotrope) ont révélé un effet supérieur à 10 K¹. Par ailleurs, la mise en œuvre de la réfrigération électrocalorique par effet cascade nécessite des interrupteurs thermiques pour lesquels l'utilisation de cristaux liquides pourrait également être pertinente. Les compétences de l'équipe PhTT (Phénomène de Transports Thermiques) dans la mesure des paramètres thermiques sous champ électrique pourront être utiles.

Enfin, l'équipe MOFA (Matériaux Oxydes Fonctionnels et Applications) du laboratoire travaille sur l'élaboration et la caractérisation de céramiques dans des applications électroniques. Leurs compétences dans la synthèse de céramiques pérovskites permettra d'élaborer et d'étudier de nouveaux matériaux électrocaloriques solides.

1. Communication B.Rozic, Thermag VIII 2018

Bibliographie

- [1] Jacques PERCEBOIS. *Energies 2050*. Rapp. tech. 2012, p. 1–377.
- [2] D. COULOMB. *The IIR and environmental challenges facing the refrigeration sector*. In : Poredos, A., Sarlah, A. (Eds.), *Proceedings of the Second International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature*. International Institute of Refrigeration. 2007.
- [3] J. PERKINS. *Apparatus for producing cold and cooling fluids*. British Patent number 6662 United kingdom. 1835.
- [4] *Protocole de Montréal relatif à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone*. Rapp. tech. 1987, p. 1–22.
- [5] Organisation intergouvernementale pour le développement du FROID. « Aperçu sur l'histoire de la production du froid ».
- [6] RAMESH CHANDRA ARORA. *Refrigeration and Air Conditioning*. PHI Learning Pvt. Ltd., 2012.
- [7] Mario MOLINA et Frank Sherwood ROWLAND. « Chlorofluoromethanes in the environment ». In : *Rev. Geophys. Space Phys* 13 (1975), p. 1–35.
- [8] PAUL RIVET. « Impact environnemental du froid et efficacité énergétique ». In : *Technique de l'Ingénieur* (2011), p. 1–11.
- [9] NATIONS UNIES. *Protocole de Kyoto à la Convention-Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques*. Rapp. tech. 1998, p. 1–23.
- [10] CENTEAL FROID. *La Réglementation F-Gas*. Rapp. tech. 2015.
- [11] Serge DUFFOURD. « Réfrigérateur thermoacoustique : études analytiques et expérimentales en vue d'une miniaturisation ». Thèse de doct. 2001, p. 1–209.
- [12] Jean Charles PELTIER. *Nouvelles expériences sur la caloricité des courants électriques, Annales de chimie, I. VI*. 1834, p. 371–87.
- [13] Maurice GERL et Jean-Paul ISSI. *Physique des matériaux*. T. 8. PPUR presses polytechniques, 1997.

- [14] B. POUDEL et al. « High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys ». In : *Science* 320.5876 (2008), p. 634–638. ISSN : 0036-8075. DOI : [10.1126/science.1156446](https://doi.org/10.1126/science.1156446). arXiv : [arXiv:1011.1669v3](https://arxiv.org/abs/1011.1669v3). URL : <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1156446>.
- [15] G Jeffrey SNYDER et S TOBERER. « Complex thermoelectric materials ». In : *Nature Materials* 7 (2008), p. 105–114. ISSN : 1476-1122. DOI : [10.1038/nmat2090](https://doi.org/10.1038/nmat2090).
- [16] Lon E BELL. « Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems ». In : *Science* 321 (2008), p. 1457–1461. ISSN : 0036-8075. DOI : [10.1126/science.1158899](https://doi.org/10.1126/science.1158899). URL : <http://science.sciencemag.org/content/321/5895/1457>.
- [17] E. WARBURG. « Magnetische Untersuchungen ». In : *Annalen der Physik* (1881), p. 141–164. ISSN : 15213889.
- [18] Pierre WEISS et Auguste PICCARD. « Le phénomène magnétocalorique ». In : *J. Phys. Theor. Appl.* 7.1 (1917), p. 103–109. ISSN : 0368-3893. DOI : [10.1051/jphystap:019170070010300](https://doi.org/10.1051/jphystap:019170070010300).
- [19] Anders SMITH. « Who discovered the magnetocaloric effect? Warburg, Weiss, and the connection between magnetism and heat ». In : *European Physical Journal H* 38.4 (2013), p. 507–517. ISSN : 21026459. DOI : [10.1140/epjh/e2013-40001-9](https://doi.org/10.1140/epjh/e2013-40001-9).
- [20] P. LANGEVIN. *Magnétisme et théorie des électrons*. 1905.
- [21] P. DEBYE. « Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur ». In : *Annalen der Physik* 386.25 (1926), p. 1154–1160. ISSN : 15213889. DOI : [10.1002/andp.19263862517](https://doi.org/10.1002/andp.19263862517).
- [22] W. F. GIAUQUE et D. P. MACDOUGALL. « Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of Gd₂(SO₄)₃·8H₂O ». In : *Physical Review* 43.9 (1933), p. 768–768. ISSN : 0031-899X. DOI : [10.1103/PhysRev.43.768](https://doi.org/10.1103/PhysRev.43.768). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.43.768>.
- [23] G. V. BROWN. « Magnetic heat pumping near room temperature ». In : *Journal of Applied Physics* 47 (1976), p. 3673–3680. ISSN : 00218979. DOI : [10.1063/1.323176](https://doi.org/10.1063/1.323176).

- [24] C. ZIMM et al. « Description and performance of a near-room temperature magnetic refrigerator ». In : *Advances in Cryogenic Engineering* 43 (1998), p. 1759–1766. DOI : [10.1007/978-1-4757-9047-4_222](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9047-4_222).
- [25] Bingfeng YU et al. « A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year 2010 ». In : *International Journal of Refrigeration* 33.6 (2010), p. 1029–1060. ISSN : 0140-7007. DOI : [10.1016/j.ijrefrig.2010.04.002](https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2010.04.002). URL : <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2010.04.002>.
- [26] Vitalij K. PECHARSKY et Karl A. GSCHNEIDNER JR. « Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration ». In : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 200.1-3 (1999), p. 44–56. ISSN : 03048853. DOI : [10.1016/S0304-8853\(99\)00397-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00397-2).
- [27] V K PECHARSKY et K. A. GSCHNEIDNER, JR. « Giant Magnetocaloric Effect in Gd₅Si₂Ge₂ ». In : *Physical Review Letters* 78.23 (1997), p. 4494–4497. ISSN : 0031-9007. DOI : [10.1103/PhysRevLett.78.4494](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.4494). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.4494>.
- [28] A. GSCHNEIDNER, V. K. PECHARSKY et A. O. TSOKOL. « Recent developments in magnetocaloric materials ». In : *Reports on Progress in Physics* 68.6 (2005), p. 1479–1539. ISSN : 00344885. DOI : [10.1088/0034-4885/68/6/R04](https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/6/R04).
- [29] Manh Huong PHAN et Seong Cho YU. « Review of the magnetocaloric effect in manganite materials ». In : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 308.2 (2007), p. 325–340. ISSN : 03048853. DOI : [10.1016/j.jmmm.2006.07.025](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.07.025).
- [30] A. FUJITA et al. « Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in La(FexSi_{1-x})₁₃ compounds and their hybrids ». In : *Physical Review B* 67.10 (2003), p. 104416. ISSN : 0163-1829. DOI : [10.1103/PhysRevB.67.104416](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.104416). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.104416>.
- [31] Aditya CHAUHAN et al. « A review and analysis of the elasto-caloric effect for solid-state refrigeration devices : Challenges and opportunities ». In : *MRS Energy & Sustainability* 2.E16 (2015), p. 1–18. ISSN : 2329-2229. DOI : [10.1557/mre.2015.17](https://doi.org/10.1557/mre.2015.17).
- [32] Daniel GUYOMAR et al. « Elastocaloric modeling of natural rubber ». In : *Applied Thermal Engineering* 57.1-2 (2013), p. 33–38. ISSN : 13594311. DOI : [10.1016/j.applthermaleng.2013.01.011](https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.01.011).

1016/j.applthermaleng.2013.03.032. URL : <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.03.032>.

- [33] M. FUKUHARA, A. INOUE et N. NISHIYAMA. « Rubberlike entropy elasticity of a glassy alloy ». In : *Applied Physics Letters* 89.10 (2006), p. 1–4. ISSN : 00036951. DOI : [10.1063/1.2345260](https://doi.org/10.1063/1.2345260).
- [34] Erell BONNOT et al. « Elastocaloric effect associated with the martensitic transition in shape-memory alloys ». In : *Physical Review Letters* 100.12 (2008), p. 1–4. ISSN : 00319007. DOI : [10.1103/PhysRevLett.100.125901](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.125901).
- [35] Marvin SCHMIDT. « Cooling efficiencies of a NiTi-Based Cooling Process ». In : *Proceedings of the ASME 2013 Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems*. 2013, p. 1–7.
- [36] Aditya CHAUHAN, Satyanarayan PATEL et Rahul VAISH. « Multicaloric effect in $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}32\text{PbTiO}_3$ single crystals ». In : *Acta Materialia* 89 (2015), p. 384–395. ISSN : 13596454. DOI : [10.1016/j.actamat.2015.01.070](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.01.070). URL : <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.01.070>.
- [37] Satyanarayan PATEL, Aditya CHAUHAN et Rahul VAISH. « Multiple caloric effects in $(\text{Ba}_{0.865}\text{Ca}_{0.135}\text{Zr}_{0.1089}\text{Ti}_{0.8811}\text{Fe}_{0.01})\text{O}_3$ ferroelectric ceramic ». In : *Applied Physics Letters* 107.4 (2015), p. 0–5. ISSN : 00036951. DOI : [10.1063/1.4927558](https://doi.org/10.1063/1.4927558).
- [38] Jun CUI et al. « Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large Δt using NiTi wires ». In : *Applied Physics Letters* 101.7 (2012), p. 27–31. ISSN : 00036951. DOI : [10.1063/1.4746257](https://doi.org/10.1063/1.4746257).
- [39] S. A. NIKITIN et al. « Giant elastocaloric effect in FeRh alloy ». In : *Physics Letters A* 171.3-4 (1992), p. 234–236. ISSN : 03759601. DOI : [10.1016/0375-9601\(92\)90432-L](https://doi.org/10.1016/0375-9601(92)90432-L).
- [40] Marvin SCHMIDT, Andreas SCHÜTZE et Stefan SEELECKE. « Scientific test setup for investigation of shape memory alloy based elastocaloric cooling processes ». In : *International Journal of Refrigeration* 54 (2015), p. 88–97. ISSN : 01407007. DOI : [10.1016/j.ijrefrig.2015.03.001](https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2015.03.001).
- [41] Jaka TUŠEK et al. « A regenerative elastocaloric heat pump ». In : *Nature Energy* 1.10 (2016), p. 1–6. ISSN : 20587546. DOI : [10.1038/nenergy.2016.134](https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.134).

- [42] Suxin QIAN et al. « Design of a hydraulically driven compressive elastocaloric cooling system ». In : *Science and Technology for the Built Environment* 22.5 (2016), p. 500–506. ISSN : 2374474X. DOI : [10.1080/23744731.2016.1171630](https://doi.org/10.1080/23744731.2016.1171630).
- [43] H OSSMER, S MIYAZAKI et M KOHL. « Elastocaloric heat pumping using a shape memory alloy foil device ». In : (2015), p. 726–729.
- [44] Susanne-Marie KIRSCH et al. « Continuously Operating Elastocaloric Cooling Device based on Shape Memory Alloys : Development and Realization ». In : *8th International Conference on Caloric Cooling (Thermag VIII). Proceedings : Darmstadt, Germany, September 16-20, 2018*. (2018), p. 238–243. DOI : [10.18462/iir](https://doi.org/10.18462/iir).
- [45] Suheyra YUCE et al. « Barocaloric effect in the magnetocaloric prototype Gd₅Si₂Ge₂ ». In : *Applied Physics Letters* 101.7 (2012), p. 071906. ISSN : 00036951. DOI : [10.1063/1.4745920](https://doi.org/10.1063/1.4745920).
- [46] Lluís MAÑOSA et al. « Inverse barocaloric effect in the giant magnetocaloric La–Fe–Si–Co compound ». In : *Nature Communications* 2 (2011), p. 595. ISSN : 2041-1723. DOI : [10.1038/ncomms1606](https://doi.org/10.1038/ncomms1606).
- [47] Yang LIU et al. « Influence of epitaxial strain on elastocaloric effect in ferroelectric thin films ». In : *Applied Physics Letters* 106.3 (2015). ISSN : 00036951. DOI : [10.1063/1.4906198](https://doi.org/10.1063/1.4906198).
- [48] A. CZERNUSZEWICZ et al. « An idea of the test stand for studies of magnetobarocaloric materials properties and possibilities of their application ». In : *Physica Status Solidi (C)* 11.5-6 (2014), p. 995–999. ISSN : 16101642. DOI : [10.1002/pssc.201300732](https://doi.org/10.1002/pssc.201300732).
- [49] P. KOBKO et J. KURTSCHATOV. « Dielektrische Eigenschaften der Seignettesalzkristalle ». In : *Zeitschrift für Physik* 66.3-4 (1930), p. 192–205. ISSN : 14346001. DOI : [10.1007/BF01392900](https://doi.org/10.1007/BF01392900).
- [50] Hans BAUMGARTNER. « Elektrische Sättigungserscheinungen und elektrokalorischer Effekt von Kaliumphosphat ». In : *Helvetica Physica Acta* 23 (1950), p. 651–696.
- [51] Atsushi KIKUCHI et Etsuro SAWAGUCHI. « Electrocaloric Effect in SrTiO₃ ». In : *J. Phys. Soc. Jap.* 19 (1964), p. 1497–1498. ISSN : 0031-9015. DOI : [10.1143/JPSJ.19.1497](https://doi.org/10.1143/JPSJ.19.1497).

- [52] A.I KARCHEVSKII. « Electrocaloric effect in polycrystalline BaTiO₃ ». In : *Sov. Phys. Sol. Stat.* 3 (1962), p. 2249.
- [53] P D THACHER. « Electrocaloric Effects in Some Ferroelectric and Antiferroelectric Pb(Zr, Ti)O₃ Compounds ». In : 1996.1968 (2011). DOI : [10.1063/1.1656478](https://doi.org/10.1063/1.1656478).
- [54] U KUHN et F LUTY. « Paraelectric heating and cooling with OH- dipoles in alkali halides ». In : *Solid State Communications* 4.0 (1965), p. 31–33.
- [55] B.A. STRUKOV. « Physical properties of ferroelectrics in the curie point region ». In : *Ferroelectrics* 12 (1976), p. 97–103.
- [56] B. A. TUTTLE et D. A. PAYNE. « The effects of microstructure on the electrocaloric properties of Pb(Zr,Sn,Ti)O₃ ceramics ». In : *Ferroelectrics* 37.1 (1981), p. 603–606. ISSN : 0015-0193. DOI : [10.1080/00150198108223496](https://doi.org/10.1080/00150198108223496). URL : <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00150198108223496>.
- [57] A. MISCHENKO et al. « Giant electrocaloric effect in thin film Pb Zr_{0.95} Ti_{0.05} O₃ ». In : *Science* 311.5765 (2006), p. 1270–1271. ISSN : 0036-8075. DOI : [10.1126/science.1123811](https://doi.org/10.1126/science.1123811).
- [58] T CORRELIA et Q ZHANG. *Electrocaloric Materials : New Generation of Coolers*. 2014.
- [59] Matjaz VALANT. « Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies ». In : *Progress in Materials Science* 57.6 (2012), p. 980–1009. ISSN : 00796425. DOI : [10.1016/j.pmatsci.2012.02.001](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.02.001). URL : <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.02.001>.
- [60] X MOYA, S KAR-NARAYAN et N D MATHUR. « Caloric materials near ferroic phase transitions ». In : *Nature Materials* 13.5 (2014), p. 439–450. ISSN : 1476-1122. DOI : [10.1038/nmat3951](https://doi.org/10.1038/nmat3951).
- [61] MOULSON et HERBERT. *Electroceramics materials properties applications second ed john wiley and sons*. 2003.
- [62] Andrej KITANOVSKI et Peter W. EGOLF. « Thermodynamics of magnetic refrigeration ». In : *International Journal of Refrigeration* 29.1 (2006), p. 3–21. ISSN : 01407007. DOI : [10.1016/j.ijrefrig.2005.04.007](https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2005.04.007).

- [63] M. OŽBOLT et al. « Electrocaloric vs. magnetocaloric energy conversion ». In : *International Journal of Refrigeration* 37.1 (2014), p. 16–27. ISSN : 01407007. DOI : [10.1016/j.ijrefrig.2013.07.001](https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.07.001).
- [64] P. BLUMENTHAL et A. RAATZ. « Classification of electrocaloric cooling device types ». In : *Epl* 115.1 (2016), p. 0–7. ISSN : 12864854. DOI : [10.1209/0295-5075/115/17004](https://doi.org/10.1209/0295-5075/115/17004).
- [65] Yanbing JIA et Y. SUNGTAEK JU. « A solid-state refrigerator based on the electrocaloric effect ». In : *Applied Physics Letters* 100.24 (2012), p. 242901. ISSN : 00036951. DOI : [10.1063/1.4729038](https://doi.org/10.1063/1.4729038).
- [66] Rami CHUKKA et al. « An electrocaloric device demonstrator for solid-state cooling ». In : *A Letters Journal Exploring* 103.4 (2013), p. 47011. ISSN : 02955075. DOI : [10.1209/0295-5075/103/47011](https://doi.org/10.1209/0295-5075/103/47011).
- [67] Richard I. EPSTEIN et Kevin J. MALLOY. « Electrocaloric devices based on thin-film heat switches ». In : *Journal of Applied Physics* 106.6 (2009), p. 1–8. ISSN : 00218979. DOI : [10.1063/1.3190559](https://doi.org/10.1063/1.3190559).
- [68] Y. V. SINYAVSKY et V. M. BRODYANSKY. « Experimental testing of electrocaloric cooling with transparent ferroelectric ceramic as a working body ». In : *Ferroelectrics* 131.1 (1992), p. 321–325. ISSN : 15635112. DOI : [10.1080/00150199208223433](https://doi.org/10.1080/00150199208223433).
- [69] Wataru SATO. « A Study of a New Cooling Device Based on the Electrocaloric Effect ». In : *Proceedings of the ASME 2013 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*. 2013, p. 1–6. ISBN : 978-0-7918-5635-2. DOI : [10.1115/IMECE2013-62258](https://doi.org/10.1115/IMECE2013-62258). URL : <http://proceedings.asmedigitalcollection.asme.org/proceeding.aspx?doi=10.1115/IMECE2013-62258>.
- [70] Uroš PLAZNIK et al. « Bulk relaxor ferroelectric ceramics as a working body for an electrocaloric cooling device ». In : *Applied Physics Letters* 106.4 (2015). ISSN : 00036951. DOI : [10.1063/1.4907258](https://doi.org/10.1063/1.4907258).
- [71] P. BLUMENTHAL et al. « Active electrocaloric demonstrator for direct comparison of PMN-PT bulk and multilayer samples ». In : *Ferroelectrics* 497.1 (2016), p. 1–8. ISSN : 15635112. DOI : [10.1080/00150193.2016.1160466](https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1160466).

- [72] Daniele SETTE et al. « Electrocaloric cooler combining ceramic multi-layer capacitors and fluid ». In : *APL Materials* 4.9 (2016), p. 0911011–6. ISSN : 2166532X. DOI : [10.1063/1.4961954](https://doi.org/10.1063/1.4961954). URL : <http://dx.doi.org/10.1063/1.4961954>.
- [73] Haiming GU et al. « A chip scale electrocaloric effect based cooling device ». In : *Applied Physics Letters* 102.12 (2013), p. 2–6. ISSN : 00036951. DOI : [10.1063/1.4799283](https://doi.org/10.1063/1.4799283).
- [74] Haiming GU et al. « An electrocaloric refrigerator without external regenerator ». In : *Applied Physics Letters* 105.16 (2014), p. 1–5. ISSN : 00036951. DOI : [10.1063/1.4898812](https://doi.org/10.1063/1.4898812).
- [75] Rujun MA et al. « Highly efficient electrocaloric cooling with electrostatic actuation ». In : *Science* 357 (2017), p. 1130–1134. ISSN : 10959203. DOI : [10.1126/science.aan5980](https://doi.org/10.1126/science.aan5980).
- [76] Morgan ALMANZA et al. « Electrostatically actuated thermal switch device for caloric film ». In : *Applied Physics Letters* 112.8 (2018), p. 2–7. ISSN : 00036951. DOI : [10.1063/1.5009618](https://doi.org/10.1063/1.5009618).
- [77] GAËL SEBALD. *Matériaux électrocaloriques*. 2016, K 734 1–16.
- [78] Sheng GUO et Qiming ZHANG. « Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies ». In : *Advanced Materials* 21 (2009), p. 1983–1987. ISSN : 00796425.
- [79] Mahmoud Aly HAMAD. « Investigations on electrocaloric properties of [111]-oriented $0.955\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 0.045\text{PbTiO}_3$ single crystals ». In : *Phase Transitions* 86 (2012), p. 1–8. ISSN : 0141-1594. DOI : [10.1080/01411594.2012.674527](https://doi.org/10.1080/01411594.2012.674527). URL : <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01411594.2012.674527>.
- [80] L Eric CROSS. « Relaxor ferroelectrics ». In : *Ferroelectrics* 76 (1987), p. 241–267. ISSN : 0015-0193. DOI : [10.1080/00150198708016945](https://doi.org/10.1080/00150198708016945).
- [81] Hamadi KHEMAKHEM et al. « Relaxor or classical ferroelectric behaviour in ceramics with composition $\text{Ba}(1-x)\text{Na}_x\text{Ti}(1-x)\text{Nb}_x\text{O}_3$ ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 12.27 (2000), p. 5951–5959. ISSN : 0953-8984. DOI : [10.1088/0953-8984/12/27/313](https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/27/313). URL : <http://stacks.iop.org/0953-8984/12/i=27/a=313?key=crossref.06a449e9006c07b9deddc1e5a0fe33e4>.

- [82] R ZHANG et al. « Preparation and Characterization of $(1 - x)$ Pb Mg $_{1/3}$ Nb $_{2/3}$ O $_3$ - x PbTiO $_3$ Electrocaloric Ceramics ». In : *Cryst. Res. Technol* 33.5 (1998), p. 827–832.
- [83] B. ASBANI et al. « Lead-free Ba $_{0.8}$ Ca $_{0.2}$ (Zr $_x$ Ti $_{1-x}$)O $_3$ ceramics with large electrocaloric effect ». In : *Applied Physics Letters* 106 (2015), p. 042902. ISSN : 00036951. DOI : [10.1063/1.4906864](https://doi.org/10.1063/1.4906864).
- [84] H. KADDOUSSI et al. « An agent matching architecture for bilateral contacts in multi agent markets ». In : *Solid State Communications* 201 (2015), p. 64–67. ISSN : 00381098. DOI : [10.1016/j.ssc.2014.10.003](https://doi.org/10.1016/j.ssc.2014.10.003). URL : <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2014.10.003>.
- [85] Juning LI et al. « Large room-temperature electrocaloric effect in lead-free BaHf $_x$ Ti $_{1-x}$ O $_3$ ceramics under low electric field ». In : *Acta Materialia* 115 (2016), p. 58–67. ISSN : 13596454. DOI : [10.1016/j.actamat.2016.05.044](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.05.044). URL : <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.05.044>.
- [86] Fei HAN et al. « A systematic modification of the large electrocaloric effect within a broad temperature range in rare-earth doped BaTiO $_3$ ceramics ». In : *Journal of Materials Chemistry C* (2016), p. 1–29. ISSN : 20507526. DOI : [10.1039/c5tc04209g](https://doi.org/10.1039/c5tc04209g).
- [87] R. PIRC et al. « Negative electrocaloric effect in antiferroelectric PbZrO $_3$ ». In : *Europhysics Letters* 107 (2014), p. 17002. ISSN : 12864854. DOI : [10.1209/0295-5075/107/17002](https://doi.org/10.1209/0295-5075/107/17002).
- [88] Xiao Shi QIAN et al. « Giant electrocaloric response over a broad temperature range in modified BaTiO $_3$ Ceramics ». In : *Advanced Functional Materials* 24 (2014), p. 1300–1305. ISSN : 1616301X. DOI : [10.1002/adfm.201302386](https://doi.org/10.1002/adfm.201302386).
- [89] Yang BAI et al. « The electrocaloric effect around the orthorhombic-tetragonal first-order phase transition in BaTiO $_3$ ». In : *AIP Advances* 2 (2012), p. 022162. ISSN : 21583226. DOI : [10.1063/1.4732146](https://doi.org/10.1063/1.4732146).
- [90] Xavier MOYA et al. « Giant electrocaloric strength in single-crystal BaTiO $_3$ ». In : *Advanced Materials* 25 (2013), p. 1360–1365. ISSN : 09359648. DOI : [10.1002/adma.201203823](https://doi.org/10.1002/adma.201203823).

- [91] Yu V. SINYAVSKII. « Analysis of the efficiency of an electrocaloric cryorefrigerator ». In : *Chemical and Petroleum Engineering* 31.9-10 (1995), p. 501–506. ISSN : 15738329. DOI : [10.1007/BF01152032](https://doi.org/10.1007/BF01152032).
- [92] Rami CHUKKA, Santirajan SHANNIGRAHI et Lang CHEN. « Investigations of cooling efficiencies in solid-state electrocaloric device ». In : *Integrated Ferroelectrics* 133.1 (2012), p. 3–8. ISSN : 10584587. DOI : [10.1080/10584587.2012.660852](https://doi.org/10.1080/10584587.2012.660852).
- [93] Biaolin PENG, Huiqing FAN et Qi ZHANG. « A giant electrocaloric effect in nanoscale antiferroelectric and ferroelectric phases coexisting in a relaxor Pb0.8Ba 0.2ZrO3 thin film at room temperature ». In : *Advanced Functional Materials* 23.23 (2013), p. 2987–2992. ISSN : 1616301X. DOI : [10.1002/adfm.201202525](https://doi.org/10.1002/adfm.201202525).
- [94] S. G. LU et al. « Organic and inorganic relaxor ferroelectrics with giant electrocaloric effect ». In : *Applied Physics Letters* 97.16 (2010), p. 1–4. ISSN : 00036951. DOI : [10.1063/1.3501975](https://doi.org/10.1063/1.3501975).
- [95] L SHEBANOV, K BORMAN et W N LAWLESS. « Electrocaloric Effect in Some Perovskite Ferroelectric Ceramics and Multilayer Capacitors ». In : *Ferroelectrics* 273.1 (2002), p. 137–141.
- [96] Y. D. WANG et al. « A heat-switch-based electrocaloric cooler ». In : *Applied Physics Letters* 107.13 (2015). ISSN : 00036951. DOI : [10.1063/1.4932164](https://doi.org/10.1063/1.4932164). URL : <http://dx.doi.org/10.1063/1.4932164>.
- [97] Shigeki HIRASAWA, Tsuyoshi KAWANAMI et Katsuaki SHIRAI. *Electrocaloric Refrigeration using Multi-Layers of Electrocaloric Material Films and Thermal Switches*. T. 39. 12. 2018, p. 1091–1099. ISBN : 8178803615. DOI : [10.1080/01457632.2017.1358490](https://doi.org/10.1080/01457632.2017.1358490).
- [98] B. NEESE et al. « Large Electrocaloric Effect in Ferroelectric Polymers Near Room Temperature ». In : *Science* 321.5890 (2008), p. 821–823. ISSN : 0036-8075. DOI : [10.1126/science.1159655](https://doi.org/10.1126/science.1159655). URL : <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1159655>.
- [99] S. G. LU et al. « Electrocaloric effect in ferroelectric polymers ». In : *Applied Physics A : Materials Science and Processing* 107.3 (2012), p. 559–566. ISSN : 09478396. DOI : [10.1007/s00339-012-6830-9](https://doi.org/10.1007/s00339-012-6830-9).

- [100] Xinyu LI et al. « Giant electrocaloric effect in ferroelectric poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymers near a first-order ferroelectric transition ». In : *Applied Physics Letters* 101.13 (2012), p. 2010–2014. ISSN : 00036951. DOI : [10.1063/1.4756697](https://doi.org/10.1063/1.4756697).
- [101] Dongzhi GUO et al. « Design and modeling of a fluid-based micro-scale electrocaloric refrigeration system ». In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 72 (2014), p. 559–564. ISSN : 00179310. DOI : [10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.01.043](https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.01.043). URL : <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.01.043>.
- [102] B. T. MATTHIAS, C. E. MILLER et J. P. REMEIK. « Ferroelectricity of glycine sulfate [7] ». In : *Physical Review* 104.3 (1956), p. 849–850. ISSN : 0031899X. DOI : [10.1103/PhysRev.104.849.2](https://doi.org/10.1103/PhysRev.104.849.2).
- [103] S HOSHINO, Y OKAYA et R PEPINSKY. « Crystal structure of the ferroelectric phase of (Glycine) $3\text{H}_2\text{SO}_4$ ». In : *Physical Review* 115.2 (1959), p. 323–330. ISSN : 0031-899X. DOI : [10.1103/PhysRev.115.323](https://doi.org/10.1103/PhysRev.115.323).
- [104] Subramanian BALAKUMAR et Hua C ZENG. « Water-assisted reconstitution on ferroelectric domains ends of triglycine sulfate $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ crystals ». In : *Journal of Materials Chemistry* 10 (2000), p. 651–656.
- [105] B.A. STRUKOV. « Thermal Properties of TGS Single Crystals ». In : *Physics of the Solid State* 14 (1966), K135–K138.
- [106] Xiao-shi QIAN et al. « Large Electrocaloric Effect from Electrical Field Induced Orientational Order-Disorder Transition in Nematic Liquid Crystals Possessing Large Dielectric Anisotropy ». In : *Materials research society* 1543 (2013), p. 13–20. DOI : [10.1557/opl.2013.605](https://doi.org/10.1557/opl.2013.605).
- [107] Maja TRČEK et al. « Electrocaloric and elastocaloric effects in soft materials Subject Areas : » in : *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 374 (2016), p. 2015301. DOI : [10.1098/rsta.2015.0301](https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0301).
- [108] M. KURIAKOSE et al. « Maxwell-Wagner-Sillars effects on the thermal-transport properties of polymer-dispersed liquid crystals ». In : *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 89.2 (2014), p. 1–8. ISSN : 15502376. DOI : [10.1103/PhysRevE.89.022511](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.89.022511).

- [109] Y. BOUSSOUALEM, M. ISMAILI et A. DAOUDI. « Photo enhancement of spontaneous polarization in ferroelectric liquid crystal doped with azo-molecules ». In : *Applied Physics Letters* 107.11 (2015). ISSN : 00036951. DOI : [10.1063/1.4929453](https://doi.org/10.1063/1.4929453).
- [110] Robert B. MEYER et al. « Ferroelectric Liquid Crystals ». In : *le journal de physique* 36 (1975), p. L69–71. DOI : [10.1051/jphyslet:0197500360306900](https://doi.org/10.1051/jphyslet:0197500360306900).
- [111] Noel A. CLARK et Sven T. LAGERWALL. « Surface-stabilized ferroelectric liquid crystal electro-optics : New multistate structures and devices ». In : *Ferroelectrics* 59.1 (1984), p. 25–67. ISSN : 15635112. DOI : [10.1080/00150198408240737](https://doi.org/10.1080/00150198408240737).
- [112] Abhishek Kumar SRIVASTAVA, R. MANOHAR et J. P. SHUKLA. « Effect of Dichroic dye on dielectric properties of ferroelectric liquid crystals : A comparative study ». In : *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68.9 (2007), p. 1700–1706. ISSN : 00223697. DOI : [10.1016/j.jpcs.2007.04.019](https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.04.019).
- [113] D. P. SINGH et al. « CdSe quantum dots in chiral smectic C matrix : experimental evidence of smectic layer distortion by small and wide angle X-ray scattering and subsequent effect on electro-optical parameters ». In : *Liquid Crystals* 00.00 (2018), p. 1–10. ISSN : 0267-8292. DOI : [10.1080/02678292.2018.1502371](https://doi.org/10.1080/02678292.2018.1502371). URL : <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/02678292.2018.1502371>.
- [114] S. KAR-NARAYAN et al. « Direct electrocaloric measurements of a multilayer capacitor using scanning thermal microscopy and infra-red imaging ». In : *Applied Physics Letters* 102.3 (2013). ISSN : 00036951. DOI : [10.1063/1.4788924](https://doi.org/10.1063/1.4788924).
- [115] S. KAR-NARAYAN et N. D. MATHUR. « Direct and indirect electrocaloric measurements using multilayer capacitors ». In : *Journal of Physics D : Applied Physics* 43.3 (2010). ISSN : 00223727. DOI : [10.1088/0022-3727/43/3/032002](https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/3/032002).
- [116] R L BYER et C B ROUNDY. « Pyroelectric Coefficient Direct Measurement Technique and Application To a Nsec Response Time Detector ». In : *Ferroelectrics* 3 (1972), p. 333–338. DOI : [10.1080/00150197208235326](https://doi.org/10.1080/00150197208235326).
- [117] CHYNOWETH. « Pyroelectricity, Internal Domains, anti Interface Charges in Triglycine Sulfate ». In : *Physical Review* 212.3 (1959), p. 1235–1243.

- [118] Gael SEBALD et al. « Electrocaloric and pyroelectric properties of 0.75Pb(Mg 1/3Nb2/3)O3-0.25PbTiO3 single crystals ». In : *Journal of Applied Physics* 100.12 (2006), p. 0–6. ISSN : 00218979. DOI : [10.1063/1.2407271](https://doi.org/10.1063/1.2407271).
- [119] Yang BAI et al. « Entropy-change measurement of electrocaloric effect of Ba-TiO3 single crystal ». In : *Physica Status Solidi (a)* 209.5 (2012), p. 941–944. ISSN : 18626300. DOI : [10.1002/pssa.201127695](https://doi.org/10.1002/pssa.201127695). URL : <http://doi.wiley.com/10.1002/pssa.201127695>.
- [120] C.B. SAWYER et C.H. TOWER. « Rochelle salt as a dielectric ». In : *Science* 35 (1930), p. 269–273.
- [121] NEERAJ, Pankaj KUMAR et K. K. RAINA. « Changes in the electro-optical behaviour of ferroelectric liquid crystal mixture via silica nanoparticles doping ». In : *Optical Materials* 34.11 (2012), p. 1878–1884. ISSN : 09253467. DOI : [10.1016/j.optmat.2012.05.022](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.05.022). URL : <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2012.05.022>.
- [122] S. G. LU et al. « Comparison of directly and indirectly measured electrocaloric effect in relaxor ferroelectric polymers ». In : *Applied Physics Letters* 97 (2010), p. 202901. ISSN : 00036951. DOI : [10.1063/1.3514255](https://doi.org/10.1063/1.3514255).
- [123] Gordon G. WISEMAN et Juergen K. KUEBLER. « Electrocaloric effect in ferroelectric rochelle salt ». In : *Physical Review* 131.5 (1963), p. 2023–2027. ISSN : 0031899X. DOI : [10.1103/PhysRev.131.2023](https://doi.org/10.1103/PhysRev.131.2023).
- [124] Gael SEBALD et al. « Differential scanning calorimeter and infrared imaging for electrocaloric characterization of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) terpolymer ». In : *Applied Physics Letters* 101.2 (2012). ISSN : 00036951. DOI : [10.1063/1.4734924](https://doi.org/10.1063/1.4734924).
- [125] Yang BAI, Guang Ping ZHENG et San Qiang SHI. « Kinetic electrocaloric effect and giant net cooling of lead-free ferroelectric refrigerants ». In : *Journal of Applied Physics* 108.10 (2010). ISSN : 00218979. DOI : [10.1063/1.3511342](https://doi.org/10.1063/1.3511342).
- [126] Xinyu LI et al. « Tunable temperature dependence of electrocaloric effect in ferroelectric relaxor poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) terpolymer ». In : *Applied Physics Letters* 99.5 (2011), p. 2011–2014. ISSN : 00036951. DOI : [10.1063/1.3624533](https://doi.org/10.1063/1.3624533).

- [127] Matjaz VALANT. « Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies ». In : *Progress in Materials Science* 57.6 (2012), p. 980–1009. ISSN : 00796425. DOI : [10.1016/j.pmatsci.2012.02.001](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.02.001).
- [128] M. QUINTERO et al. « Decoupling electrocaloric effect from Joule heating in a solid state cooling device ». In : *Applied Physics Letters* 99.23 (2011), p. 2012–2015. ISSN : 00036951. DOI : [10.1063/1.3665949](https://doi.org/10.1063/1.3665949).
- [129] Vittorio BASSO et al. « Direct measurement of the electrocaloric effect in poly-(vinylidene fluoride-trifluoroethylene chlorotrifluoroethylene) terpolymer films ». In : *Applied Physics Letters* 103.20 (2013), p. 202904. ISSN : 00036951. DOI : [10.1063/1.4830369](https://doi.org/10.1063/1.4830369).
- [130] S. G. LU et al. « Enhanced electrocaloric effect in ferroelectric poly(vinylidene fluoride/ trifluoroethylene) 55/45 mol % copolymer at ferroelectric-paraelectric transition ». In : *Applied Physics Letters* 98.12 (2011), p. 2009–2012. ISSN : 00036951. DOI : [10.1063/1.3569953](https://doi.org/10.1063/1.3569953).
- [131] B. ROŽIČ et al. « Electrocaloric response in substrate-free PMN-0.30PT thick films ». In : *Ferroelectrics* 465.1 (2014), p. 1–6. ISSN : 15635112. DOI : [10.1080/00150193.2014.893166](https://doi.org/10.1080/00150193.2014.893166).
- [132] R. B. OLSEN et al. « Observation of a polarocaloric (electrocaloric) effect of 2°C in lead zirconate modified with Sn⁴⁺ and Ti⁴⁺ ». In : *Physical Review Letters* 45.17 (1980), p. 1436–1438. ISSN : 00319007. DOI : [10.1103/PhysRevLett.45.1436](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.1436).
- [133] Haruhiko YAO, Kenji EMA et Carl W. GARLAND. « Nonadiabatic scanning calorimeter ». In : *Review of Scientific Instruments* 69.1 (1998), p. 172–178. ISSN : 00346748. DOI : [10.1063/1.1148492](https://doi.org/10.1063/1.1148492).
- [134] Z KUTNJAK, J PETZELT et R BLINC. « The giant electromechanical response in ferroelectric relaxors as a critical phenomenon. » In : *Nature* 441.7096 (2006), p. 956–959. ISSN : 0028-0836. DOI : [10.1038/nature04854](https://doi.org/10.1038/nature04854).
- [135] Brigita ROŽIČ et al. « Influence of the critical point on the electrocaloric response of relaxor ferroelectrics ». In : *Journal of Applied Physics* 110.6 (2011), p. 1–6. ISSN : 00218979. DOI : [10.1063/1.3641975](https://doi.org/10.1063/1.3641975).

- [136] Dongzhi GUO et al. « Electrocaloric characterization of a poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) terpolymer by infrared imaging ». In : *Applied Physics Letters* 105.3 (2014). ISSN : 00036951. DOI : [10.1063/1.4890676](https://doi.org/10.1063/1.4890676).
- [137] S. CROSSLEY et al. « Direct electrocaloric measurement of 0.9Pb(Mg^{1/3}Nb^{2/3})O₃-0.1PbTiO₃ films using scanning thermal microscopy ». In : *Applied Physics Letters* 108.3 (2016), p. 0–5. ISSN : 00036951. DOI : [10.1063/1.4938758](https://doi.org/10.1063/1.4938758).
- [138] H KADDOUSSI et al. « Indirect and direct electrocaloric measurements of ». In : *Journal of all* 667 (2016), p. 198–203. DOI : [10.1016/j.jallcom.2016.01.159](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.159).
- [139] A. Hadj SAHRAOUI et al. « The application of the photopyroelectric method for measuring the thermal parameters of pyroelectric materials ». In : *Review of Scientific Instruments* 73.7 (2002), p. 2766. ISSN : 00346748. DOI : [10.1063/1.1482151](https://doi.org/10.1063/1.1482151).
- [140] A. Hadj SAHRAOUI et al. « Photopyroelectric study of thermal and pyroelectric parameters temperature dependence of pyroelectric materials ». In : *Ferroelectrics* 289.July 2014 (2003), p. 97–106. ISSN : 00150193. DOI : [10.1080/00150190390221214](https://doi.org/10.1080/00150190390221214).
- [141] S. LONGUEMART et al. « Study of thermal parameter temperature dependence of pyroelectric materials ». In : *Review of Scientific Instruments* 74.1 II (2003), p. 805–807. ISSN : 00346748. DOI : [10.1063/1.1516241](https://doi.org/10.1063/1.1516241).
- [142] A. HADJ SAHRAOUI et al. « Analysis of the photopyroelectric signal for investigating thermal parameters of pyroelectric materials ». In : *Review of Scientific Instruments* 74.1 II (2003), p. 618–620. ISSN : 00346748. DOI : [10.1063/1.1512976](https://doi.org/10.1063/1.1512976).
- [143] S LONGUEMART et al. « Investigations of the thermal parameters of ferroelectric liquid crystals using the pyroelectric effect in the S C * phase ». In : *Europhysics Letters* 63.3 (2003), p. 453–458. ISSN : 0295-5075. DOI : [10.1209/epl/i2003-00544-3](https://doi.org/10.1209/epl/i2003-00544-3). URL : <http://stacks.iop.org/0295-5075/63/i=3/a=453?key=crossref.b31e0c253cded4631973d1ff59a94bc0>.
- [144] S. LONGUEMART et al. « Study of thermal parameter temperature dependence of pyroelectric materials ». In : *Review of Scientific Instruments* 74.1 II (2003), p. 805–807. ISSN : 00346748. DOI : [10.1063/1.1516241](https://doi.org/10.1063/1.1516241).

- [145] S DELENCLOS et al. « A new calibration procedure for the determination of thermal parameters and their temperature dependence using the photopyroelectric method ». In : 17 (2001), p. 161–164. DOI : <https://doi.org/10.14891/analscisp.17icpp.0.s161.0>.
- [146] Sylvain DELENCLOS et al. « Assessment of calibration procedures for accurate determination of thermal parameters of liquids and their temperature dependence using the photopyroelectric method ». In : *Review of Scientific Instruments* 73.7 (2002), p. 2773. ISSN : 00346748. DOI : [10.1063/1.1488147](https://doi.org/10.1063/1.1488147).
- [147] Jan LEYS et al. « A new calorimetric technique for phase change materials and its application to alkane-based PCMs ». In : *Materials for Renewable and Sustainable Energy* 5.1 (2016). ISSN : 21941467. DOI : [10.1007/s40243-016-0068-y](https://doi.org/10.1007/s40243-016-0068-y).
- [148] P. LOSADA-PÉREZ et al. « Phase transitions of binary lipid mixtures : A combined study by adiabatic scanning calorimetry and quartz crystal microbalance with dissipation monitoring ». In : *Advances in Condensed Matter Physics* 2015 (2015). ISSN : 16878124. DOI : [10.1155/2015/479318](https://doi.org/10.1155/2015/479318).
- [149] Jan LEYS et al. « Investigation of the melting behavior of the reference materials biphenyl and phenyl salicylate by a new type adiabatic scanning calorimeter ». In : *Thermochimica Acta* 582 (2014), p. 68–76. ISSN : 00406031. DOI : [10.1016/j.tca.2014.02.023](https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.02.023). URL : <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.02.023>.
- [150] Jan LEYS et al. « Application of a novel type of adiabatic scanning calorimeter for high-resolution thermal data near the melting point of gallium ». In : *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 117.1 (2014), p. 173–187. ISSN : 13886150. DOI : [10.1007/s10973-014-3654-1](https://doi.org/10.1007/s10973-014-3654-1).
- [151] R.M. HILL AND S.K. ICHIKI. « Polarization Relaxation in Triglycine Sulfate above the Curie Temperature ». In : *Physical Review* 128.3 (1962), p. 1141–1145.
- [152] T. KRAJEWSKI AND T. BRECZEWSKI. « Dielectric and pyroelectric properties of TGS crystals doped with nitroaniline molecules ». In : *Ferroelectrics* 25.1 (1980), p. 547–550.
- [153] P SAMPATHKUMAR et K SRINIVASAN. « Pyroelectric properties and electrocaloric effect in TGS 1- x P x single crystals ». In : *Materials Research Express* 3.10

- (2016), p. 106301. ISSN : 2053-1591. DOI : [10.1088/2053-1591/3/10/106301](https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/10/106301).
URL : <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/3/10/106301>.
- [154] S TRIEBWASSER. « Study of the Second-Order Ferroelectric Transition in Tri-Glycine Sulfate ». In : *IBM journal* (1958), p. 212–217.
- [155] E.F. DUDNIK, V.M. DUDA et A.I. KUSHNEREV. « Ferroelastoelectric phenomena in a uniaxial ferroelectric TGS crystal ». In : *Physics of the Solid State* 42.1 (2000), p. 139–141. ISSN : 10637834. DOI : [10.1134/1.1131181](https://doi.org/10.1134/1.1131181).
- [156] V. S. BONDAREV et al. « Intensive electrocaloric effect in triglycine sulfate under nonequilibrium thermal conditions and periodic electric field ». In : *Physica Status Solidi (B) Basic Research* 253.10 (2016), p. 2073–2078. ISSN : 15213951. DOI : [10.1002/pssb.201600339](https://doi.org/10.1002/pssb.201600339).
- [157] K. IMAI. « Critical Behavior in the Spontaneous Polarization of Ferroelectric Tri-Glycine Sulfate ». In : *Journal of the physical society of japan* *Journal of the physical society of Japan* 49.6 (1980), p. 2263–2269.
- [158] D SARANYA et al. « Electrocaloric effect of PMN – PT thin films near morphotropic phase boundary ». In : *Bulletin Materials Science*. 32.3 (2009), p. 259–262.
- [159] Zuyong FENG, Dongqi SHI et Shixue DOU. « Large electrocaloric effect in highly (001)-oriented 0.67PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃–0.33PbTiO₃ thin films ». In : *Solid State Communications* 151.2 (2011), p. 123–126. ISSN : 00381098. DOI : [10.1016/j.ssc.2010.11.010](https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.11.010).
- [160] S. RAMOS, J. Del CERRO et M ZAMORA. « Specific Heat of Triglycine Sulfate at Several Applied Electric Fields near the Critical Temperature ». In : *Physica Status Solidi (a)* 61 (1980), p. 307–313.
- [161] Henry P BEERMAN. « Investigation of pyroelectric material characteristics for improved infrared detector performance ». In : *Infrared Physics & Technology* 15 (1975), p. 225–231.
- [162] Eliane BSAIBESS et al. « A photopyroelectric approach for electrocaloric effect characterization of polar materials ». In : *Journal of Physics D : Applied Physics* 26.10 (2017), p. 105037. ISSN : 0022-3727. DOI : [10.1088/1361-6463/aa9dfb](https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa9dfb).

- [163] Alexei A. BOKOV et Zuo-Guang YE. « Dielectric Relaxation in Relaxor Ferroelectrics ». In : *Journal of Advanced Dielectrics* 02.02 (2012), p. 1241010. ISSN : 2010-135X. DOI : [10.1142/S2010135X1241010X](https://doi.org/10.1142/S2010135X1241010X). URL : <http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S2010135X1241010X>.
- [164] Stephen GAROFF et Robert B. MEYER. « Electroclinic effect at the A-C phase change in a chiral smectic liquid crystal ». In : *Physical Review Letters* 38.15 (1977), p. 848–851. ISSN : 00319007. DOI : [10.1103/PhysRevLett.38.848](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.38.848).
- [165] L. A. BERESNEV et L. M. BLINOV. « Pyroelectric properties of liquid crystals ». In : *Ferroelectrics* 33.1 (1981), p. 129–138. ISSN : 0015-0193. DOI : [10.1080/00150198108008078](https://doi.org/10.1080/00150198108008078). URL : <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00150198108008078>.
- [166] L.A. BERESNEV et al. « Ferroelectric Liquid Crystals ». In : *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics* 158A.1 (1988), p. 3–150. URL : <http://dx.doi.org/10.1080/00268948808075350>.
- [167] A. M. GLASS et al. « Pyroelectric detection with smectic liquid crystals ». In : *Journal of Applied Physics* 60.8 (1986), p. 2778–2782. ISSN : 00218979. DOI : [10.1063/1.337111](https://doi.org/10.1063/1.337111).
- [168] N. T. TRUNG et al. « Giant magnetocaloric effects by tailoring the phase transitions ». In : *Applied Physics Letters* 96.17 (2010), p. 1–4. ISSN : 00036951. DOI : [10.1063/1.3399773](https://doi.org/10.1063/1.3399773).