

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT ET DE PERFORMANCE THERMOÉLECTRIQUE DANS
LES ALLIAGES À BASE DE Bi-Te-Se ÉLABORÉS PAR EXTRUSION

ABDELKHALEK SAMI

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE ET DE GÉNIE DES MATÉRIAUX
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

Juillet 2001



**National Library
of Canada**

**Acquisitions and
Bibliographic Services**

**395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

**Bibliothèque nationale
du Canada**

**Acquisitions et
services bibliographiques**

**395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-65592-X

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT ET DE PERFORMANCE THERMOÉLECTRIQUE DANS
LES ALLIAGES À BASE DE Bi-Te-Se ÉLABORÉS PAR EXTRUSION

Présenté par : SAMI, Abdelkhalek

En vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès Sciences Appliquées

A été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. YELON Arthur, Ph.D., président

M. TURENNE Sylvain, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. MASUT Remo, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. VASILEVSKIY Dimitri, D.Sc.A, membre

DÉDICACE

Je dédie ce mémoire à ma famille et en particulier :

À la mémoire de mon père

À ma mère

À mon frère, sa femme et ma sœur

À mes nièces Khawla et Chaïmaâ

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Métallurgie des Poudres à l'École Polytechnique de Montréal, sous la direction de Monsieur le Professeur Sylvain TURENNE. Je tiens à le remercier tout d'abord pour m'avoir accueilli dans son équipe, pour sa compétence, ses connaissances scientifiques, son aide qui m'a été précieuse et l'attention critique qu'il a toujours apportée à mon travail.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Arthur YELON, Professeur au département de génie physique à l'École Polytechnique de Montréal, pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de mémoire.

Mes remerciements à Monsieur le Professeur Remo MASUT, Professeur au département de génie physique à l'École Polytechnique de Montréal et codirecteur de maîtrise ainsi qu'à Monsieur Dimitri VASILEVSKY, Chercheur au département de génie physique et génie des matériaux pour l'intérêt qu'il ont manifesté pour ce travail leurs conseils et leur aide m'ont été indispensables notamment en ce qui concerne la partie consacrée aux propriétés électriques.

Monsieur Jean-Marc SIMARD, Directeur de recherche et développement à 5Nplus Inc., a manifesté beaucoup d'intérêt, je tiens à lui exprimer ici ma très vive gratitude pour son aide efficace, sa gentillesse et le climat de travail amical qu'il a su créer au laboratoire.

Finalement, je tiens à remercier le CRSNG et 5Nplus Inc qui ont contribué financièrement à la réalisation de ce travail.

Cette liste de remerciements n'est pas exhaustive, que tous ceux avec lesquels j'ai interagi lors de ce travail, sans toutefois les citer ci-dessus, sachent que leur contribution à la réalisation de ce mémoire a été grandement appréciée.

RÉSUMÉ

Les alliages anisotropes de type n $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ suscitent un intérêt particulier pour la réfrigération thermoélectrique à la température ambiante.

Dans ce travail, nous avons étudié l'alliage thermoélectrique de type n $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ produit par extrusion et dont la concentration molaire en Bi_2Se_3 a été variée de 0 à 15%. La performance des échantillons extrudés non recuits a été caractérisée par les valeurs du facteur de mérite Z comprises entre 2.10^{-3} et $2,5.10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Nous avons mesuré la mobilité des porteurs de charge par effet de Hall dans l'intervalle de température 99-300 K. Nous avons montré que dans tout l'intervalle de température, la mobilité d'électrons diminue avec l'augmentation de la teneur en Bi_2Se_3 dans l'alliage. Pour toutes les compositions d'alliages étudiées, la diffusion des porteurs de charge était contrôlée par les phonons acoustiques et optiques. Par ailleurs, nous avons montré, que compte tenu de la différence d'électronégativité entre les atomes de sélénium et les atomes de tellure, on peut évaluer la diminution de la mobilité des électrons due à la substitution d'une partie des atomes de tellure par des atomes de sélénium.

ABSTRACT

The n-type anisotropic alloys of $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ are of particular interest because of their thermoelectric properties for refrigeration at the ambient temperature.

In this work, we studied the thermoelectric and transport properties of $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ alloys of type n, produced by mechanical alloying and extrusion, where the Bi_2Se_3 molar concentration was varied from 0 to 15%. The performance of the extruded alloys was characterized by the values of the figure of merit Z ranging between $2 \cdot 10^{-3}$ and $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

The temperature dependences of Hall both the coefficient and the carrier mobility of SbI_3 doped $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ ($0 \leq x \leq 0,15$) have been measured in the temperature range from 90 to 330 K. Increasing the molar concentration in Bi_2Se_3 , decreased the carrier mobility. By taking into account the electronegativity difference between the selenium and the tellurium atoms, one can evaluate the reduction in the mobility of the electrons due to substitution of the tellurium by selenium atoms. It is found that the observed decrease is larger than what is predicted on the basis of the electronegativity difference. Thus, it can only be explained by other defects induced by the introduction of Se. These defects are reduced by thermal annealing following extrusion.

For all studied alloy compositions, the scattering of the charge carriers is limited by acoustic phonons.

TABLE DES MATIÈRES

<i>Numéro</i>	<i>Page</i>
DÉDICACE	iv
REMERCIEMENTS.....	v
RÉSUMÉ.....	vii
ABSTRACT.....	viii
TABLE DES MATIÈRES.....	ix
LISTE DES TABLEAUX.....	xiv
LISTE DES FIGURES.....	xv
LISTE DES ANNEXES.....	xxi
LISTE DES SYMBOLES.....	xxii
AVANT-PROPOS.....	xxiv
 INTRODUCTION	 1
 CHAPITRE I. GÉNÉRALITÉS SUR LA PHYSIQUE DES ALLIAGES THERMOÉLECTRIQUES	
I.1 Introduction.....	3
I.2 Effets thermoélectriques.....	3
I.2.1 Effet Seebek.....	4
I.2.2 Effet Peltier.....	4
I.2.3 Effet Thompson.....	4
I.3 Critères de performance.....	5
I.4 Réfrigération à température ambiante.....	8
I.5 Propriétés des matériaux ternaires.....	10
I.5.1 Structure cristalline.....	10

I.5.2 Anisotropie.....	12
I.5.3 Structure de bandes.....	14
I.5.4 Propriétés de transport – Modélisation.....	15
I.5.4.1 Coefficient de Seebeck.....	16
I.5.4.2 Conductivité électrique.....	18
I.5.4.3 Conductivité thermique.....	19
I.5.4.4 Facteur de Mérite Z.....	24

Chapitre II. : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES & MÉTHODES D'ÉTUDES

II Introduction.....	25
II.1 Extrusion de poudres produites par mécanosynthèse.....	25
II.2 Traitement thermique : restauration des propriétés.....	30
II.3 Mesures électriques en fonction de la température.....	32
II.3.1 Principe de base.....	32
II.3.2 Mesure de la concentration de porteurs.....	32
II.3.3 Préparation des échantillons pour la mesure de l'effet Hall.....	34
II.3.4 Dispositif de mesure.....	34
II.4 Caractérisation thermoélectrique à température ambiante.....	36
II.4.1 Mesure de résistivité électrique.....	36
II.4.2 Principe de mesure.....	36
II.4.3 Préparation des échantillons.....	37

II.5 Mesure de la conductivité thermique.....	38
II.6 Mesure du coefficient de Seebeck.....	40
II.7 Mesure du facteur de mérite Z à l'ambiante.....	41
par la méthode Harman	
II.7.1 Test Harman à trois paramètres.....	44
II.7.2 Principe du test Harman à trois paramètres.....	45
II.7.3 Préparation des échantillons.....	46
II.7.3.1 Électrodéposition de la couche de nickel.....	46
II.7.3.2 Électrodéposition de la couche de zinc.....	47
II.7.3.3 Brasage des différentes parties.....	47
II.7.4 Anisotropie de la mesure.....	48

CHAPITRE III. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

III.1 Introduction.....	49
III.2 Influence de la concentration du dopant.....	49
(SbI ₃) sur les propriétés thermoélectriques à 300 K.	
III.2.1 Facteur de mérite Z.....	49
III.2.2 Coefficient de Seebeck.....	50
III.2.3 Conductivité électrique.....	50
III.2.4 Conductivité thermique.....	50
III.3 Corrélation entre les propriétés thermoélectriques.....	53
et les paramètres internes du matériau à 300 K.	
III.3.1 Constante de Hall.....	53
III.3.2 Concentration de porteurs.....	53

III.3.3	Conductivité électrique.....	55
III.3.4	Lien entre les propriétés thermoélectriques et la concentration.....	56
	de porteurs à 300 K.	
III.3.4.1	Coefficient de Seebeck.....	56
III.3.4.2	Conductivité électrique	57
III.3.4.3	Conductivité thermique.....	58
III.3.4.4	Facteur de mérite Z.....	58
III.4	Influence du recuit sur les propriétés électriques à 300 K.....	58
III.4.1	Constante de Hall.....	61
III.4.2	Concentration de porteurs.....	61
III.4.3	Conductivité électrique.....	63
III.5	Influence du recuit sur les propriétés.....	63
	thermoélectriques à la température ambiante	
III.5.1	Coefficient de Seebeck.....	64
III.5.2	Conductivité électrique.....	66
III.5.3	Conductivité thermique.....	66
III.5.4	Facteur de mérite Z.....	68
III.6	Étude des propriétés électriques en fonction de la température	70
III.6.1	Constante de Hall.....	70
III.6.2	Concentration de porteurs.....	71
III.6.3	Résistivité électrique.....	72
III.6.4	Mobilité des porteurs.....	72
III.6.5	Constante de Hall (alliages recuits).....	75
III.6.6	Concentration de porteurs (alliages recuits).....	76
III.6.7	Résistivité électrique (alliages recuits)	77

III.6.8 Mobilité des porteurs(alliages recuits).....	78
CHAPITE IV. ANALYSE DES RÉSULTATS	
IV Introduction.....	81
IV.1 Analyse des paramètres électriques en fonction de la température.	81
IV.1.1 Analyse de la conductivité électrique.....	81
IV.1.2 Analyse de la constante de Hall.....	84
IV.1.3 Analyse de la mobilité des porteurs.....	85
IV.1.4 Estimation du rapport des mobilités des porteurs $h_u = \frac{\mu_n}{\mu_p}$	94
IV.2 Analyse des paramètres thermoélectriques à 300 K.....	95
IV.2.1 Analyse de la conductivité électrique.....	96
IV.2.2 Analyse du coefficient de Seebeck.....	96
IV.2.3 Analyse de la conductivité thermique.....	99
IV.2.4 Analyse du coefficient de mérite.....	100
CONCLUSION.....	102
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	104
ANNEXES.....	108

LISTE DES TABLEAUX

<i>Numéro</i>	<i>Page</i>
Tableau II.1	Composition de la solution de nickelage.....46
Tableau II.2	Composition de la solution de zingage.....47
Tableau IV.1	Valeurs de r et Δr pour les alliages non recuits calculées.....82 à partir des mesures de la conductivité électrique en fonction de la température
Tableau IV.2	Valeurs de r , r' , Δr et $\Delta r'$ pour les alliages non recuits calculées.....87 à partir des mesures de la mobilités des porteurs en fonction de la température
Tableau IV.3	Valeurs r , r' , Δr et $\Delta r'$ pour les alliages recuits calculées.....87 à partir des mesures de la mobilités des porteurs en fonction de la température
Tableau IV.4	$\mu_{alliage}$ calculée ($\text{cm}^2/\text{v.s}$).....92
Tableau IV.5	Valeurs des concentrations de porteurs calculées.....95 dans le cadre du modèle à deux porteurs
Tableau IV.1	Erreur sur la mesure de la température.....123
Tableau IV.2	Erreur sur la mesure voltage thermoélectrique.....123
Tableau IV.3	Erreur sur la conductivité thermique λ124
Tableau IV.4	Erreur sur la résistivité électrique ρ125
Tableau V	Niveaux de dopages dans les alliages $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$128

LISTE DES FIGURES

<i>Numéro</i>	<i>Page</i>
<u>CHAPITRE I</u>	
Figure I.1	Circuit thermoélectrique.....5
Figure I.2	Couple p-n de réfrigération.....6
Figure I.3	Variation schématique des propriétés thermoélectriques.....8 des solides en fonction de la concentration de porteurs à la température ambiante
Figure I.4	Facteur de mérite ZT de plusieurs matériaux thermoélectriques.....10 conventionnels de type n en fonction de la température
Figure I.5	représentation de la maille hexagonale pour le Bi_2Te_313
Figure I.6	Maille hexagonale et rapports des propriétés.....14
Figure I.7	Variation de la largeur de la bande interdite en.....15 fonction du pourcentage molaire de Bi_2Se_3 dans les alliages de $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$
Figure I.8	Comparaison entre les comportements théorique (courbe entrait plein) et.....22 expérimental de la conductivité thermique du réseau en fonction du rapport ω_T/ω_0
<u>CHAPITRE II</u>	
Figure II.1	Schéma en coupe de l'extrudeuse.....29
Figure II.2	Représentation schématique de l'effet Hall.....33
Figure II.3	Configuration des contacts pour la mesure.....34 de la résistivité ρ et de la constante de Hall (R_H)
Figure II.4	Dispositif du système de mesure de la résistivité.....35 et de l'effet Hall en fonction de la température (90 à 330K)

Figure II.5	Représentation schématique, lors d'une variation.....37 de courant, de ΔV en fonction du temps pour un matériau thermoélectrique.
Figure II.6	Montage à quatre points pour la mesure de ρ38
Figure II.7	Dispositif pour la mesure de λ et α39
Figure II.9	Montage Harman à l'ambiante.....43
Figure II.10	Dispositif de l'échantillon pour la mesure de Z ,.....48 de α et de ρ ainsi que du paramètre calculé λ

CHAPITRE III

Figure III.1	Variation du coefficient du facteur de mérite.....51 Z_{II} en fonction de la quantité du dopant SbI_3 (g par lot de 1,816 kg)
Figure III.2	Variation du coefficient de Seebeck.....51 α_{II} en fonction de la quantité du dopant SbI_3 (g par lot de 1,816 kg)
Figure III.3	Variation de la conductivité électrique.....52 σ_{II} en fonction de la quantité du dopant SbI_3 (g par lot de 1,816 kg)
Figure III.4	Variation de la conductivité thermique.....52 λ_{II} en fonction de la quantité du dopant SbI_3 (g par lot de 1,816 kg)
Figure III.5	Variation de la concentration de porteurs.....55 en fonction de la quantité du dopant SbI_3 (g par lot de 1,816 kg)
Figure III.6	Variation de la conductivité électrique.....56 σ_{33} mesurée par la méthode de Van der Pauw en fonction de la concentration de porteurs
Figure III.7	Variation du coefficient de Seebeck.....57 α_{II} en fonction de la concentration de porteurs

Figure III.8	Variation de la conductivité électrique.....	59
	σ_{II} mesurée par méthode Harman en fonction de la concentration de porteurs	
Figure III.9	Variation de la conductivité thermique.....	59
	λ_{II} en fonction de la concentration de porteurs	
Figure III.10	Variation du facteur de mérite.....	60
	Z_{II} en fonction de la concentration de porteurs	
Figure III.11	Variation de la concentration de porteurs.....	62
	en fonction du dopants SbI_3 (450°C, 5 heures, sous graphite)	
Figure III.12	Variation de la concentration de porteurs en fonction du temps de recuit.....	62
Figure III.13	Conductivité électrique σ_{II} en fonction de la concentration de porteurs.....	63
	(450°C, 5 heures, sous graphite)	
Figure III.14	Coefficient de Seebeck α_{II} en fonction de la concentration de porteurs.....	65
	(450°C, 5 heures, sous graphite)	
Figure III.15	Coefficient de Seebeck α_{II} en fonction du temps de recuit.....	65
Figure III.16	Variation de la conductivité électrique σ_{II} fonction.....	67
	de la concentration de porteurs (450°C, 5 heures, sous graphite)	
Figure III.17	Variation de la conductivité thermique totale λ_{II}	67
	en fonction de la concentration de porteurs (450°C, 5 heures, sous graphite)	
Figure III.18	Facteur de mérite Z_{II} en fonction de la concentration de porteurs.....	69
	(450°C, 5 heures, sous graphite)	
Figure III.19	Variation du facteur de mérite Z (Harman suspendu).....	69
	en fonction du temps de recuit	
Figure III.20	Variation de la constante de Hall en fonction de la température.....	71

Figure III.21	Variation de la concentration de porteurs en fonction de la température.....	72
Figure III.22	Variation de la résistivité électrique en fonction de la température.....	73
Figure III.23	Variation de la mobilité des porteurs en fonction de la température.....	74
Figure III.24	Variation de la mobilité des porteurs en fonction..... du pourcentage de Bi_2Se_3 .	75
Figure III.25	Variation de la constante de Hall en fonction de la température..... (450°C, 3 heures, sous graphite).	76
Figure III.26	Variation de la concentration des porteurs en fonction..... de la température (450°C, 3 heures, sous graphite)	77
Figure III.27	Variation de résistivité électrique en fonction de la température..... (450°C, 3 heures, sous graphite)	78
Figure III.28	Variation de la mobilité des porteurs en fonction de la température..... (450°C, 3 heures, sous graphite)	79
Figure III.29	Variation de la mobilité des porteurs en fonction..... de la teneur en Bi_2Se_3 (450°C, 3 heures, sous graphite)	80

CHAPITRE IV

Figure IV.1	variation de la conductivité électrique en fonction..... de la température de mesure	83
Figure IV.2	variation de la constante de Hall en fonction..... de la température de mesure	83
Figure IV.3	variation de la mobilité des porteurs en fonction..... de la température de mesure	84
Figure IV.4	Variation de la mobilité des électrons avec la température..... pour les alliage $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Sex})_3$, ($x = 0, 0.025, 0.05, 0.10, 0.125$)	90
Figure IV.5	Variation de la mobilité des électrons en fonction de la teneur	90

en sélénium pour les alliages $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Sex})_3$, pour les températures
: 100 K, 200 K, 300 K

Les points représentent les valeurs expérimentales et les courbes
en continue représente les variations calculées pour les mêmes températures

Figure (a) : correspond aux alliages extrudés

Figure (b) : correspond aux alliages extrudés et recuits
à 450°C pendant 3 heures

Figure IV.6	Variation du coefficient de Seebeck en fonction de la concentration.....	98
	des porteurs à 240K (courbe en continue représente la régression linéaire et en pointillé la courbe théorique).	
Figure IV.7	Variation de la conductivité thermique.....	100
	en fonction de la concentration de porteurs	
Figure IV.8	Variation du facteur de mérite Z en fonction de la.....	101
	concentration de porteurs pour les compositions en Bi_2Se_3 (C_{10} , $C_{12,5}$, C_{15})	

ANNEXES

Figure II.1	Schéma des diagrammes des bandes d'énergie.....	112
	(a) diagramme de bandes d'énergie dans un matériau homogène sans barrière de potentiel, (b) diagramme de bandes d'énergie dans un matériau avec de multiples barrières de potentiel	
Figure III.1	Capteur calorimétrique DSC Perkin Elmer (Pyris).....	115
Figure III.2	Variation du flux thermique pour :.....	120
	a) expérience à " blanc ", b) expérience avec échantillon extrudé	
Figure III-3	Variation de la chaleur spécifique au voisinage à.....	121
	de la température de transition dans la théorie de (Levanyuk 1979) : a) absence de défauts, b) faible densité de défauts,	

c) cas intermédiaire, d) forte densité de défauts.

Figure IV.1 Représentation schématique, lors d'une variation de courant,.....125
de ΔV en fonction du temps pour un matériau thermoélectrique

LISTE DES ANNEXES

<i>Numéro</i>		<i>Page</i>
Annexe I	Réfrigérateur thermoélectrique.....	108
Annexe II	Influence des barrières de potentiel sur le pouvoir thermoélectrique.....	110
Annexe III	Mesures enthalpiques par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	114
Annexe IV	Calculs d'erreurs pour α , λ , ρ et Z	122
Annexe V	Niveau de dopage des alliages $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$	128

LISTE DES SYMBOLES

Nous présentons ici une liste des principaux symboles et abréviations utilisés dans ce texte. Les valeurs des principales constantes physiques sont également données.

B	Induction magnétique [Tesla]
COP	coefficient de performance d'un réfrigérateur thermoélectrique
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
e	charge de l'électron = $1,602 \cdot 10^{-19}$ C
E_F	énergie de Fermi [eV]
F_n	intégrales de Fermi
h	constante de Planck = $6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s
\hbar	$\hbar = h/2\pi$
j	densité de courant [$A \cdot m^{-2}$]
k_B	constante de Boltzman = $1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K ⁻¹
\vec{k}	vecteur d'onde des porteurs [m^{-1}]
L_0	nombre de Lorenz ($2,44 \cdot 10^{-8}$ V ² .K ⁻²)
m_n^*	masse effective de densité d'état [m_0]
m_0	masse de l'électron libre = $9,1 \cdot 10^{-31}$ kg
R_H	constante de Hall [m^3/c]
s	paramètre de diffusion des porteurs de charge
T	température absolue [K]
Z	facteur de mérite [K ⁻¹]
ZT	facteur de mérite adimensionnel
Z_{np}	facteur de mérite d'un couple p-n [K ⁻¹]
α	coefficient de Seebeck [V.K ⁻¹]
ρ	résistivité électrique [$\Omega \cdot m$]
σ	conductivité électrique [$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$]
λ	conductivité thermique [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$]

λ_R	conductivité thermique de réseau [$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
λ_{el}	conductivité thermique électronique [$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
λ_b	conductivité thermique ambipolaire [$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
τ	temps de relaxation des porteurs de charge ou de phonons [s]
\mathfrak{L}	facteur de Lorenz
ξ	niveau de Fermi réduit
μ	mobilité des porteurs [$\text{m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$]
n	concentration en électrons [m^{-3}]
η	énergie réduite des porteurs

AVANT-PROPOS

Face à la compétition de plus en plus difficile, le défi de l'innovation est vital pour l'industrie métallurgique. Elle doit sans cesse inventer de nouveaux matériaux et améliorer la performance de ceux déjà existants. À cet égard, les matériaux thermoélectriques offrent un bel exemple. Utilisés dans la réfrigération électronique et principalement dans les modules thermoélectriques, ils sont exposés à des conditions de service sévères. Ils sont par conséquent "endommagés", ce qui se répercutera sur les coûts des matériaux produits.

L'activité du Laboratoire de Métallurgie des Poudres de l'École Polytechnique, qui se situe entre les aspirations des producteurs et les attentes des utilisateurs des matériaux thermoélectriques, consiste à promouvoir leur utilisation rationnelle. Son expertise scientifique contribue à aider les producteurs à innover dans la mise au point de produits plus performants, et les utilisateurs à choisir les produits les mieux adaptés à leurs besoins.

D'un point de vue scientifique, il s'agit de deux faces d'une même réalité. Dans les deux cas, il s'agit de comprendre, d'une part, comment la constitution (chimique et microstructurale...) affecte les propriétés (thermique, électrique...) et d'autre part comment cette constitution et ces propriétés déterminent les performances de ces matériaux. Cette démarche s'inscrit tout naturellement dans une méthodologie générale utilisée par les chercheurs *en sciences des matériaux*. En effet, la *méthodologie* utilisée en sciences des matériaux consiste d'abord à *caractériser la structure*, à *mesurer les propriétés* et à *évaluer les performances* du matériau étudié. Ensuite, il s'agit d'établir une *relation* entre les *propriétés* et la *microstructure* d'une part et entre les performances et des propriétés mesurables d'autre part. Ainsi, l'amélioration des performances passe par l'amélioration des propriétés qui à son tour passe par la modification de la microstructure. De son côté la prédiction des performances passe par la connaissance des propriétés et de la microstructure. Ainsi la différence entre les deux points de vue se situe plus au

niveau de l'intervention. Dans le premier cas, la science permet de modifier la constitution afin d'obtenir les propriétés et les performances souhaitées. Dans le second cas, la même science permettra prédire les performances à partir de la connaissance de la constitution et des propriétés.

Le présent travail se situe du point de vue des producteurs et des utilisateurs, c'est à dire de la sélection des matériaux thermoélectriques. Le but ultime dans cette voie est d'établir des critères fiables, basés sur la connaissance de la constitution et des propriétés, qui permettent de sélectionner les produits les plus performants.

INTRODUCTION

Un effort important pour développer techniquement la conversion énergétique utilisant des matériaux solides a été engagé à partir des années 1950. C'est au cours des années 1960 qu'ont été développés les programmes de recherche les plus importants dans ce domaine à partir des matériaux semi-conducteurs.

Les propriétés désirées pour le matériau sont déterminées par le biais du facteur de mérite Z qui dépend des propriétés de transport du matériau comme la résistivité électrique, le coefficient de Seebeck et la conductivité thermique.

Le développement des cellules à effet Peltier à plusieurs étages pour la réfrigération à basse température nécessite d'optimiser les matériaux pour chaque température d'utilisation. Une recherche bibliographique a montré que les alliages bismuth - tellure peuvent être de bons matériaux pour une utilisation à la température ambiante. Néanmoins, les résultats de la littérature montrent de grandes divergences qui peuvent être dues à la qualité du matériau et du procédé d'élaboration des alliages.

Au laboratoire, nous nous sommes intéressés aux alliages semi-conducteurs pour la réfrigération thermique à la température ambiante. Le but du programme de recherche étant d'arriver à une optimisation du facteur de mérite en s'attachant à obtenir des matériaux de bonne qualité et à comprendre les mécanismes de transport qui régissent la performance thermoélectrique de nos alliages.

Ce travail concerne les matériaux de type n obtenus par extrusion à partir du système ternaire Bi -Te - Se et plus particulièrement les alliages contenant 0, 2,5, 5, 10, 12,5 et 15 % molaire de Bi_2Se_3 dans Bi_2Te_3 dopés à SbI_3 . En dépit du nombre important de travaux consacrés au sujet

dans le passé, certains points demeurent inconnus ou mal connus. Si l'effet de la composition en Bi_2Se_3 sur les propriétés thermoélectriques a été largement étudié par la communauté des "thermoélectriciens", peu de travaux ont été jusqu'à présent consacrés à l'effet de la teneur en sélénium sur la mobilité des porteurs de charges. Nous avons donc envisagé une étude détaillée de l'influence de la composition molaire en Bi_2Se_3 sur la mobilité des porteurs, utilisant la technique de l'effet de Hall.

Dans le premier chapitre nous allons tenter, après avoir rappelé les principes de l'évaluation d'un matériau thermoélectrique, de faire le point sur les propriétés générales des alliages de type $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ et sur les données que l'on peut trouver dans la littérature. Le chapitre II concerne les techniques expérimentales utilisées dans ce travail. Dans un premier temps nous présenterons la technique d'élaboration de nos alliages et puis les méthodes de caractérisation électriques et thermoélectriques. Dans le chapitre III nous exposerons les résultats expérimentaux obtenus majoritairement sur les alliages de compositions 12,5 et 15 % en sélénium. Enfin, le chapitre IV sera l'occasion pour nous de présenter l'analyse des résultats expérimentaux.

CHAPITRE I. GÉNÉRALITÉS SUR LA PHYSIQUE DES ALLIAGES

THERMOÉLECTRIQUES

I.1 Introduction

Dans cette revue bibliographique, nous allons présenter les principales propriétés des alliages bismuth - tellure - sélénium et les principaux facteurs gouvernant la thermoélectricité. Une description détaillée des processus peut être trouvée dans les ouvrages de (GOLDSMID 1986). Ensuite le facteur de mérite sera présenté. Cette grandeur est capitale dans toute discussion touchant au domaine de la thermoélectricité puisque c'est elle qui permet de juger, à une température donnée, de la qualité du matériau. Un rapide survol des mécanismes de transport à travers la structure de bandes, le formalisme de diffusion des porteurs de charges et les propriétés physiques suivantes : la conductivité thermique, la résistivité électrique et le coefficient de Seebeck permettra de voir que l'alliage bismuth - tellure - sélénium est un candidat à fort potentiel pour la réfrigération à la température ambiante.

I.2 Effets thermoélectriques

Lorsque l'on soumet des matériaux thermoélectriques à des gradients thermiques ou des différences de potentiel électrique, des couplages apparaissent et de nouveaux effets sont générés. Ainsi, l'effet Seebeck est caractérisé par un gradient de potentiel électrique résultant d'un gradient de température et l'effet Peltier, d'un flux de chaleur à partir d'un courant électrique.

De façon à introduire les divers effets qui peuvent apparaître dans un circuit isotherme ou non, nous nous référons à la figure I.1 représentant un circuit composé de deux matériaux homogènes dissemblables a et b ayant leurs jonctions à des températures T_1 et T_2 .

On dénombre trois effets thermoélectriques : l'effet Seebeck (1822), l'effet Peletier (1834) et l'effet Thompson (1851). Ces effets régissent la conversion d'énergie thermique en énergie électrique ou vice-versa.

1.2.1 Effet Seebeck

Cet effet consiste en l'apparition d'une force électromotrice $\Delta V = V_2 - V_1$ dans le circuit ouvert.

Lorsque les jonctions sont à des températures différentes ($T_1 \neq T_2$). Le coefficient différentiel de Seebeck α_{ab} , entre les éléments a, b est défini ainsi :

$$\alpha_{ab} = \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1}$$

1.2.2 Effet Peltier

Cet effet consiste en un dégagement ou une absorption de chaleur q , lors du passage d'un courant électrique I à travers les jonctions. Le coefficient de Peltier π_{ab} est donné par :

$$\pi_{ab} = \frac{q}{I}$$

Si le sens du courant dans le matériau a et de la jonction à T_2 vers la jonction à T_1 , alors $\pi_{ab} > 0$.

1.2.3 Effet Thompson

Cet effet consiste en un dégagement ou une absorption de la chaleur q qui se produit quand un courant I circule dans un conducteur en présence de gradient de température ($\frac{dT}{dX}$). Le

coefficient de Thompson β peut être défini pour chaque conducteur comme :

$$\beta = \frac{1}{I} \frac{dq}{dX} \left(\frac{dT}{dX} \right)^{-1}$$

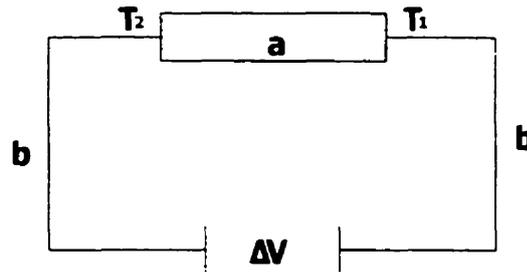


Figure I.1 : Circuit thermoélectrique

Ces trois coefficients sont reliés par :

$$\pi_{,ab} = \alpha_{,ab} T \quad \text{et} \quad \beta_a - \beta_b = T \frac{d\alpha_{,ab}}{dT}$$

I.3 Critères de performance

Outre le vif succès des thermocouples, l'effet Seebeck est aussi à la base de la génération d'électricité. L'effet Peltier, longtemps resté dans l'oubli, permet toutefois d'abaisser ou d'augmenter la température d'une manière très élégante, c'est donc tout naturellement qu'il trouve des applications dans la réfrigération ou la climatisation. Les dispositifs thermoélectriques sont actuellement constitués d'assemblages de jonctions n-p de semi-conducteurs (Cf. figure I.2). Le rendement thermique d'un générateur thermoélectrique η se définit comme celui d'un moteur thermique fonctionnant entre une source froide à température T_1 et une source chaude à température T_2 . (ALTENKIRCH 1909) fut le premier à calculer correctement ce rendement.

Son expression est:

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \frac{\sqrt{1 + Z_{np} T_m} - 1}{\sqrt{1 + Z_{np} T_m} + \frac{T_1}{T_2}} \quad \text{(I-1)}$$

où :

$$T_m = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad \text{(I-2)}$$

et :

$$Z_{np} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{\left[(\rho_n \lambda_n)^2 + (\rho_p \lambda_p)^2 \right]^2} \quad \{I-3\}$$

où Z_{np} est appelé facteur de mérite du couple et s'exprime en K^{-1} . Il est fonction des propriétés intrinsèques des deux branches n et p .

α , λ et ρ sont respectivement, le coefficient de Seebeck, la conductivité thermique et la résistivité électrique.

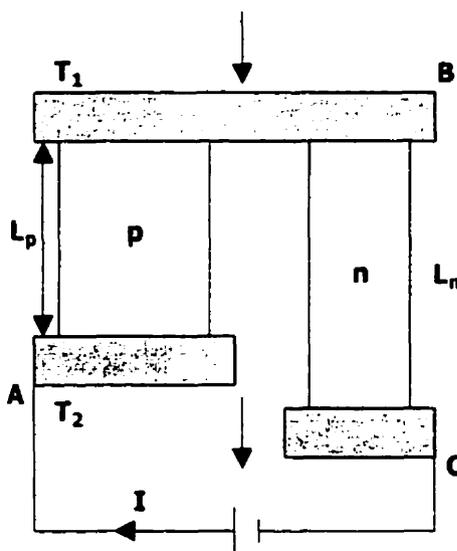


Figure I.2 : couple p-n de réfrigération

De même (Cf. annexe I), on montre que le coefficient de performance (COP) d'un réfrigérateur fonctionnant entre deux sources à température T_1 et T_2 s'exprime par :

$$COP = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \frac{\sqrt{1 + Z_{np} T_m} - \frac{T_1}{T_2}}{\sqrt{1 + Z_{np} T_m} + 1} \quad \{I-4\}$$

où Z_{np} et T_m ont la même forme que précédemment.

Les équations {I-1} et {I-4} montrent que les rendements des deux systèmes, générateur et réfrigérateur, sont limités par le rendement de Carnot et qu'il dépend du matériau seulement

à travers le facteur de mérite Z_{np} . Cela signifie qu'un accroissement de l'un ou de l'autre de ces rendements, pour T_c et T_h données, résultera d'une augmentation du facteur de mérite Z_{np} . L'utilisation du facteur de mérite sous cette forme n'est pas adéquate dans la recherche de nouveaux matériaux puisqu'il enveloppe les propriétés des deux branches n et p . Dans la pratique on préfère employer le facteur de mérite d'une seule branche défini comme :

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho\lambda} \quad \{I-5\}$$

À partir de la relation {I-5}, la recherche d'un bon matériau thermoélectrique passe donc par la recherche d'un matériau possédant un coefficient de Seebeck $|\alpha|$ élevé, une faible résistivité et une faible conductivité thermique. Ces trois grandeurs ne sont malheureusement pas indépendantes, mais sont en fait liées étroitement. Le coefficient de Seebeck, la résistivité électrique et la conductivité thermique dépendent de la densité de porteurs. Ainsi, pour diverses concentrations, on peut représenter schématiquement (Cf. figure I.3) la variation de ces trois paramètres à température ambiante et en déduire celle de Z . La concentration optimale se situe entre 10^{18} et 10^{19} cm^{-3} . Les matériaux se trouvant dans cette région correspondent soit à des semi-conducteurs fortement dopés soit à des semi-métaux.

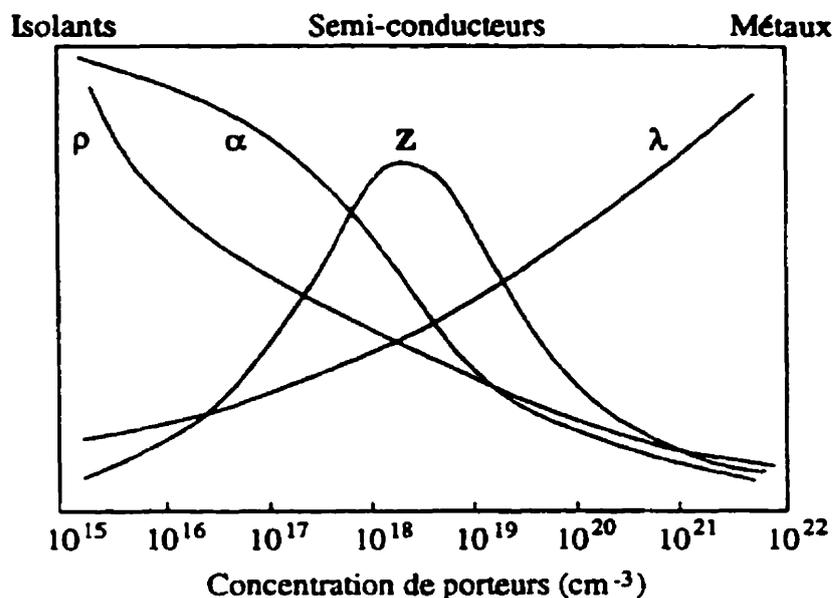


Figure I.3 : Variation schématique des propriétés thermoélectriques des solides en fonction de la concentration de porteurs à la température ambiante.

I.4 Réfrigération à température ambiante

Parmi les semi-métaux et les semi-conducteurs à faible bande interdite, les alliages de bismuth - tellure - sélénium ont fait l'objet d'une attention particulière il y a quelques années, non seulement à cause de leurs propriétés physiques intéressantes d'un point de vue fondamental mais aussi d'un point de vue appliqué pour leur utilisation dans les modules thermoélectriques.

Signalons que bien que la plupart des recherches en réfrigération soient axées sur des matériaux présentant de forts facteurs de mérite à température ambiante pour des raisons de large gamme d'application, il n'y a pas de raison pour que la réfrigération thermoélectrique ne soit pas utile dans d'autres gammes de température pourvu que les performances soient adéquates. La figure I.4 montre les ZT , (facteur de mérite adimensionnel) des meilleures

solutions solides de type n en fonction de la température. Il est clair qu'un semi-conducteur comme Bi_2Te_3 , de même que les alliages de Bi-Te-Se sont performants au voisinage de 300K (FLEURIAL 1988), mais que leurs possibilités chutent rapidement lorsque la température diminue.

Jusqu'à présent, les résultats expérimentaux semblent invoquer une limite de $ZT \approx 1$ pour un grand nombre de matériaux différents, comme nous le montre la figure 1.3. La théorie s'appuyant sur les propriétés de transport ne révèle aucun signe particulier autour de la région $ZT \approx 1$.

Le désaccord entre les prévisions théoriques et les observations expérimentales pose plusieurs questions de base qui ont été analysées par (VINING 1992).

L'absence totale de matériaux présentant $ZT \gg 1$ représente donc un défi non seulement technologique mais aussi théorique au niveau des concepts et des approches des propriétés de transport dans les solides.

Après cette brève introduction sur le potentiel d'utilisation des alliages bismuth - tellure - sélénium en thermoélectricité, nous exposerons les résultats existant dans la littérature sur les propriétés de ces matériaux ternaires.

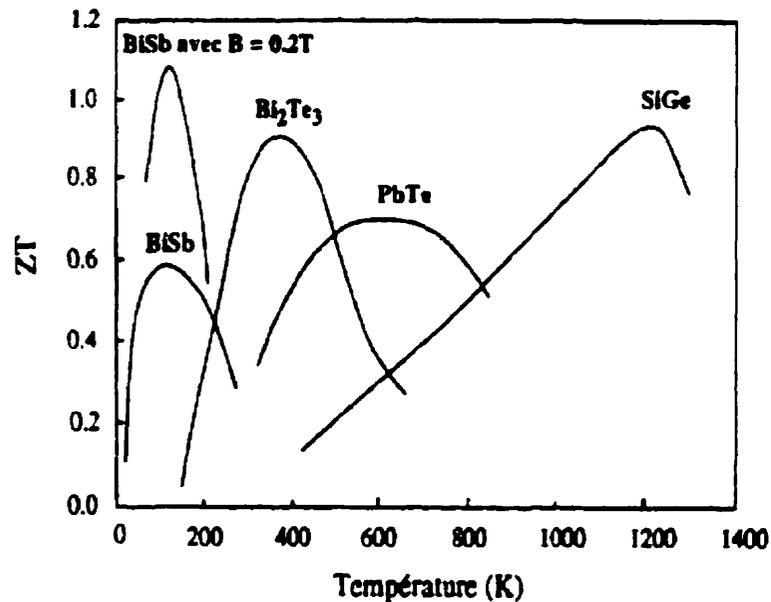


Figure I.4 : Facteur de mérite ZT de plusieurs matériaux thermoélectriques conventionnels de type n en fonction de la température.

I.5 Propriétés des matériaux ternaires

L'alliage constitué à partir du bismuth et de tellure conserve une structure semblable aux corps purs avec néanmoins une évolution de la maille cristalline.

I.5.1 Structure cristalline

Les deux composés binaires Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 cristallisent dans une structure rhomboédrique simple contenant cinq atomes par maille élémentaire et ils appartiennent tous deux au groupe ponctuel $R\bar{3}m - D_{3d}^5$, caractérisé par les éléments de symétrie suivant :

- un axe de rotation d'ordre 3;
- trois plans de réflexion comprenant l'axe d'ordre 3;
- 3 axes de rotation d'ordre 2 perpendiculaires à l'axe d'ordre 3;
- un centre d'inversion.

Cependant, on préfère généralement décrire ces composés à partir d'une maille hexagonale qui permet de mettre en évidence un empilement de couches d'atomes de la même espèce; la séquence de couches est alors Te(1)-Bi-Te(2)-Bi-Te(1). Pour les alliages ternaires, les atomes de tellure sont substitués par les atomes de sélénium. Ces couches sont perpendiculaires à l'axe ternaire de la maille rhomboédrique. La maille cristalline est représentée sur la figure I.5. Cette structure lamellaire où les liaisons Te(1)-Te(1) sont très faible (Van der Waals) explique la facilité de clivage de ce matériau suivant les plans {001}.

Ainsi, dans les solutions solides Bi-Te-Se quand un atome de sélénium remplace un atome de tellure, cet atome de sélénium étant plus électronégatif que le tellure (ABRIKOSOV 1979), il va d'abord se substituer au Te(2) et augmenter de ce fait l'ionicité de la liaison. Cela devrait entraîner une augmentation de la largeur de la bande interdite (DRABBLE 1958), ce qui est en accord avec les mesures de gap effectuées. Lorsque tous les sites de Te(2) sont occupés par des atomes de sélénium, la substitution se poursuit sur les sites de Te(1). La présence de la liaison Bi-Se(1) rend alors la liaison Bi-Te(2) moins ionique, si bien que l'on peut s'attendre à une décroissance du gap.

En ce qui concerne les paramètres du réseau cristallin de la maille hexagonale, plusieurs auteurs (MILLER et al. 1963) se sont intéressés aux solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$. Il en résulte que le paramètre a de la maille hexagonale décroît linéairement de Bi_2Te_3 à Bi_2Se_3 (MILLER et al. 1963) de 4,38Å à 4,15Å. Ceci paraît normal puisque le sélénium possède un rayon atomique (1,98 Å) inférieur à celui du tellure (2,21 Å). (MILLER et al. 1963) en ce qui les concernent, observent un écart à la loi de Vegard pour les solutions contenant plus de 30% de Bi_2Se_3 . Ces écarts de la loi de Vegard pour le paramètre c dans le cas des compositions comprises entre 33% de Bi_2Se_3 et Bi_2Te_3 pur, peuvent être interprétés comme résultants du mode de substitution des atomes de sélénium dans les couches Te(1). En effet, un certain type

d'interaction de Van der Waals est plus fort entre les systèmes identiques qu'entre des systèmes différents. Ainsi, tant que les atomes de sélénium se substituent aux Te(2), c'est-à-dire pour $x \leq 1/3$, les sites de Te(1) ne sont occupés que par les tellures et les interactions de Van der Waals entre les quintets, c'est-à-dire les liaisons Te(1)-Te(1), ne sont pas affectées. Mais pour $x > 1/3$, les sites de Te(1) sont partiellement occupés par des atomes de sélénium et les forces de Van der Waals sont affaiblies. En effet, le maximum de l'écart à loi de Vegard est observé pour Bi_2TeSe_2 (67% molaire de Bi_2Se_3) qui correspond à 50% d'atomes de Se et 50% d'atomes de Te dans les couches de Te(1).

I.5.2 Anisotropie

À partir d'arguments de symétrie, il a été montré (STORDEUR 1984) que les tenseurs des trois paramètres de transport sous champ nul, i.e α , ρ et λ , ont seulement deux composantes indépendantes : le long de l'axe ternaire (indice 33) et dans le plan basal (indice 11 ou 22). Les propriétés thermoélectriques sont fortement anisotropes (STORDEUR 1984). En effet, le coefficient de Seebeck α varie peu mais la résistivité électrique dans les directions incluses dans le plan basal (001) est 4 fois plus faible que dans la direction $\langle 001 \rangle$ (axe c de la maille hexagonale). Par contre, sur le plan basal, la conductivité thermique est environ deux fois plus élevée que dans la direction $\langle 001 \rangle$. Il s'ensuit que le paramètre Z , pour les alliages de type n peut être deux fois plus faible dans la direction c.

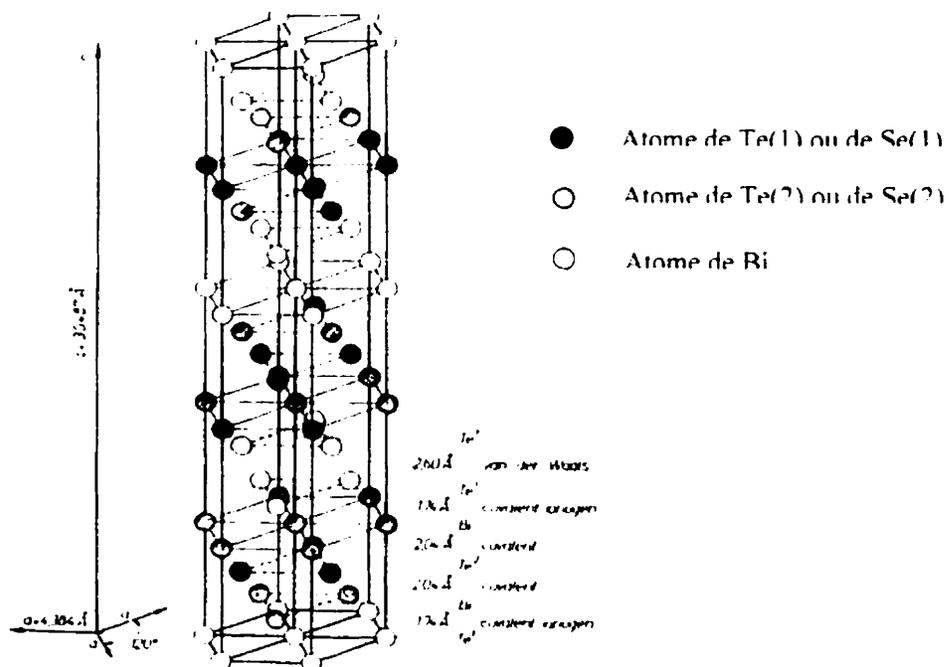


Figure I.5 : représentation de la maille hexagonale pour le Bi_2Te_3 .

La figure I.6 montre la maille hexagonale (avec la maille rhomboédrique) et la variation des propriétés thermoélectriques (en fonction des directions cristallines).

Nous allons décrire au CHAPITRE II le procédé d'élaboration des alliages utilisé dans ce travail. Étant donné la structure polycristalline des échantillons extrudés il nous faut donc imposer une texture dans les grains du matériau extrudé : cette étape est essentielle pour obtenir un paramètre Z élevé. Il faut que les grains s'orientent avec le plan (001) parallèle à l'axe de l'extrusion.

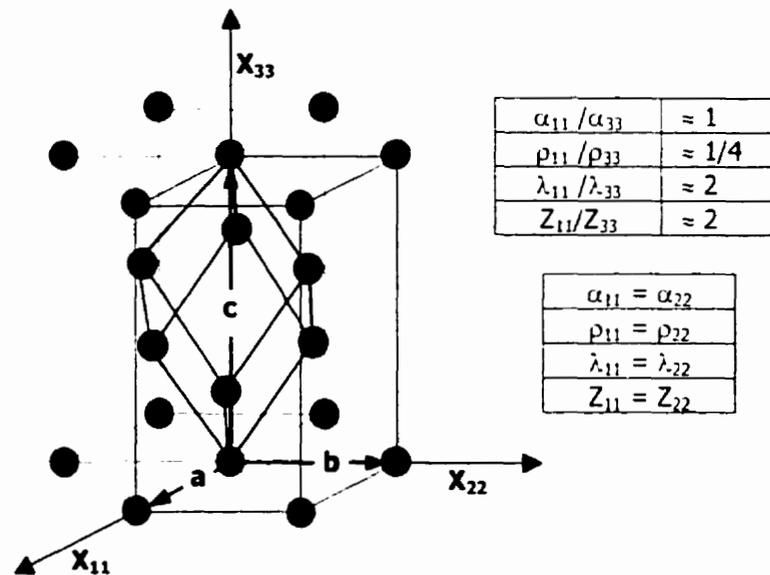


Figure I.6 : Maille hexagonale et rapports des propriétés.

Dans la section suivante, nous allons résumer les aspects de la structure de bande des alliages de bismuth - tellure - sélénium qui sont nécessaires pour la compréhension des propriétés de transport et l'optimisation du facteur de mérite.

I.5.3 Structure de bandes

En premier lieu, des mesures de transmission infrarouge sur des échantillons obtenus par une technique de Bridgman et recuits, ont permis à (Austin 1957) de donner l'allure de la courbe représentant la bande interdite en fonction de la quantité de Bi_2Se_3 . Ils observent une augmentation linéaire du gap de 0,15 eV à 0,31 eV entre Bi_2Te_3 et un composé proche de $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, puis une faible décroissance jusqu'à Bi_2Se_3 . Par ailleurs, (STORDEUR et al. 1981) pour leur part, à partir des mesures d'absorption optique en fonction de la composition du matériau ont obtenu une courbe analogue à celle de d'AUSTIN . En fin, (GRENAWAY et al. 1965) trouvent la même dépendance de gap pour une composition proche de Bi_2TeSe_2 . L'ensemble de ces courbes est présenté sur la figure I.7.

D'autres paramètres sont importants pour tenter de définir la structure de bande des composés étudiés : il s'agit notamment du nombre de bandes de valence et de conduction, de la forme et du nombre de vallées dans ces bandes. Cependant le modèle le plus cohérent avec les résultats expérimentaux consiste en un modèle à douze vallées (six pour la bande de valence et six pour la bande de conduction) et ceci en raison de la forte anisotropie des mesures galvanomagnétiques (DRABBLE 1965) et des éléments de symétrie du cristal (STORDEUR 1984).

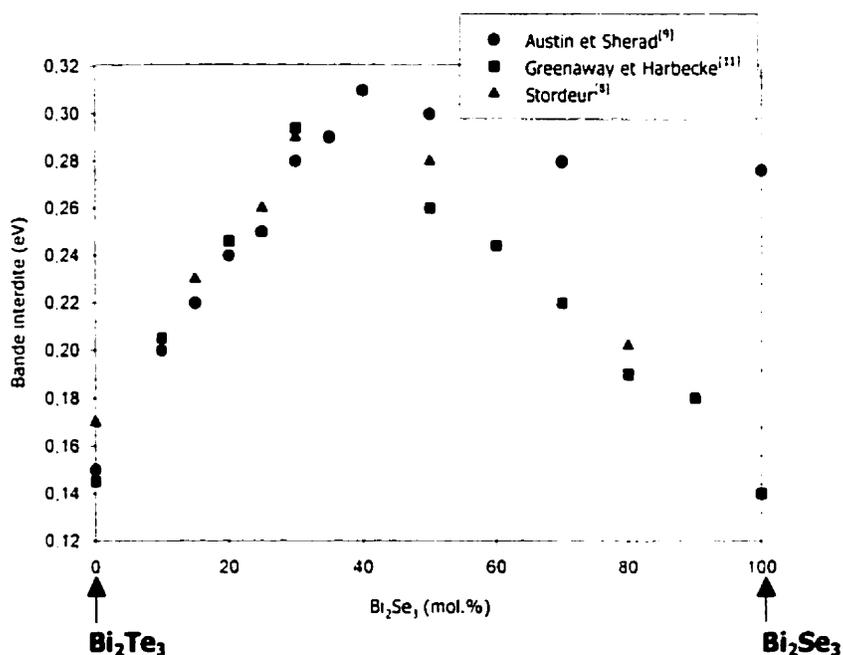


Figure I.7 : Variation de la largeur de la bande interdite en fonction du pourcentage molaire de Bi_2Se_3 dans les alliages de $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$.

I.5.4 Propriétés de transport – Modélisation

L'étude des propriétés de transport dans les matériaux polycristallins du type $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ est délicate. En effet, ils possèdent une structure de bande multi-vallées complexe et mal définie. L'interprétation quantitative des résultats pour une concentration donnée est très délicate. En effet, elle nécessite la connaissance précise de la variation de la structure de bandes

électronique en fonction de la température (positions des bandes), mais aussi la connaissance des variations des masses effectives en bas de bande ou des gaps avec la température. Rappelons qu'à cause des faibles valeurs des gaps rencontrées dans ces alliages et de leur dépendance en température, les variations relatives de la valeur des gaps est énorme.

I.5.4.1 Coefficient de Seebeck

Dans le cadre de la statistique de Fermi-Dirac, l'expression du coefficient de Seebeck pour un matériau de type n s'exprime par la relation (GOLDSMID 1986):

$$\alpha = - \frac{k_B}{e} (\delta - \zeta) \quad \{I-6\}$$

avec

$$\delta = \frac{\left(s + \frac{5}{2}\right) F_{s+\frac{3}{2}}(\xi)}{\left(s + \frac{3}{2}\right) F_{s+\frac{1}{2}}(\xi)} \quad \{I-7\}$$

avec s le paramètre de diffusion des porteurs de charge et $\zeta = \frac{E_F - E_c}{k_B T}$ l'énergie réduite de Fermi.

Les intégrales de Fermi sont définies comme :

$$F_n(\zeta) = \int_{\zeta}^{\infty} \frac{\eta^n d\eta}{1 + \exp(\eta - \zeta)} \quad \{I-8\}$$

où $\eta = \frac{E - E_c}{k_B T}$ l'énergie réduite

Cette expression est complexe puisque α dépend de nombreux paramètres. Elle prend cependant des formes plus simples suivant que le matériau peut être considéré comme dégénéré ou semi-dégénéré.

Dans le cas d'un métal, l'expression {I-6} se simplifie (GOLDSMID 1986):

$$|\alpha| \propto \frac{T}{E_F} \quad \{I-7\}$$

L'énergie du niveau de Fermi est importante dans les métaux ce qui leur donne un pouvoir thermoélectrique faible.

Dans le cas des matériaux non dégénérés (semi-conducteurs classiques), l'expression {I-6} se simplifie car la fonction de Fermi-Dirac se calcule plus facilement (statistique de Maxwell-Boltzman).

Dans le cas d'un semiconducteur à des concentrations de porteurs faibles, l'expression {I-6} du coefficient de Seebeck pour un matériau de type n devient (IOFFE 1957):

$$\alpha_n = - \frac{k_B}{e} \left[\frac{5}{2} + s - \zeta \right] \quad \text{{I-8}}$$

où s désigne le paramètre caractéristique du mode de diffusion des porteurs, k_B désigne la constante de Boltzman et e la charge élémentaire de l'électron.

Il apparaît donc, à partir de l'équation {I-8}, que lorsque le niveau de Fermi remonte vers le bas de la bande de conduction, c'est-à-dire lorsque la concentration de porteurs augmente, le pouvoir thermoélectrique du matériau décroît (en valeur absolue).

Entre ces deux limites, les matériaux sont semi-dégénérés. Les solutions solides étudiées font partie de cette catégorie et il est nécessaire de prendre en compte la fonction de Fermi-Dirac complète. De plus, les mécanismes de diffusion, qui se traduisent par le temps de relaxation $\tau(E)$, ne sont pas simples dans ces structures multi-vallées. Notons encore l'adjonction de mécanismes de diffusion supplémentaires par rapport au monocristal, par exemple la diffusion dans les joints de grains (Cf. Annexe II).

Nous pouvons tout de même tenter de déterminer quels sont les paramètres qui influencent l'augmentation du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température. Le coefficient de Seebeck dépend principalement de l'énergie de Fermi E_F et du temps de relaxation τ . Très schématiquement, dans le cas d'un semi-conducteur de type p, plus le niveau de Fermi est localisé dans la bande de valence et plus α est petit.

I.5.4.2 Conductivité électrique

Dans les alliages thermoélectriques, les porteurs de charge sont localisés dans différentes vallées et la contribution totale du groupe i est obtenue en sommant les contributions σ'_k de chaque vallée k , si l'on fait l'hypothèse que les vallées sont indépendantes :

$$\sigma' = \sum_k \sigma'_k \quad \{I-9\}$$

Et pour chaque vallée k , le tenseur σ'_k est lié au tenseur de mobilité μ'_k par la relation :

$$\sigma'_k = n_{c,h} e \mu'_k \quad \{I-10\}$$

où $n_{c,h}$ est la concentration de porteurs de l'ellipsoïde considéré et e la charge élémentaire. Il apparaît donc qu'il faut tenir compte, pour l'évaluation de la conductivité électrique, des variations simultanées de la concentration de porteurs et de leur mobilité. La gamme de concentrations de porteurs que nous allons rencontrer varie approximativement de 10^{18} à 10^{19} cm^{-3} . D'une manière générale, on peut dire qu'à température constante, la conductivité électrique augmente au fur et à mesure que la concentration de porteurs augmente.

Dans le cadre de la statistique de Fermi - Dirac, la mobilité des porteurs de charges μ s'écrit comme (GOLDSMID 1986):

$$\mu = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \mu_c \frac{F_{s+1/2}(\xi)}{(s+1/2)! F_{1/2}(\xi)} \quad \{I-11\}$$

où μ_c désigne la valeur limite classique de la mobilité pour des faibles concentrations en porteurs :

$$\mu_c = \tau_0 (k_B T)^s \frac{e}{m^*} \frac{(s+1/2)!}{(1/2)!} \quad \{I-12\}$$

où τ_0 désigne le facteur pré-exponentiel du temps de relaxation τ ($\tau = \tau_0 E^s$).

Classiquement, la mobilité est reliée au temps de relaxation τ et à la masse effective m^* par la relation (GOLDSMID 1986):

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad \{I-13\}$$

La mobilité dépend du niveau d'énergie de la particule parce que τ et m^* en dépendent.

I.5.4.3 Conductivité thermique

Le transport de chaleur dans un matériau soumis à un gradient de température peut s'effectuer par trois mécanismes distincts. La conductivité totale peut donc se décomposer en trois termes et on obtient alors :

$$\lambda_{tot} = \lambda_R + \lambda_{el} + \lambda_b \quad \{I-14\}$$

où λ_R : conductivité thermique du réseau due aux vibrations du réseau cristallin.

λ_{el} : conductivité thermique électronique due aux mouvements des porteurs de charge.

λ_b : conductivité thermique ambipolaire due à la diffusion de paires électron-trou.

1. Conductivité thermique de réseau

Le calcul de ce paramètre n'est pas aisé, toutefois plusieurs auteurs ont tenté d'en faire une estimation. Dans le cas des solutions solides, (IOFFE 1957) fut le premier à suggérer que les solutions solides devaient être plus intéressantes que les composés pour les propriétés

thermoélectriques. Ainsi en alliant des composés isomorphes tels que Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 , l'ordre à grande distance est conservé de telle façon que les porteurs de charges, possédant comparativement des longueurs d'ondes importantes, ne verraient pas leur mobilité affectée. Par contre, les phonons qui contribuent plus au transport de chaleur, ont des longueurs d'onde beaucoup plus courtes, et sont donc diffusés par le désordre à courte distance abaissant ainsi λ_R .

À des températures voisines de la température ambiante, les phonons interagissent entre eux (U-Process) ainsi qu'avec les défauts ponctuels liés à la formation de l'alliage. On peut traduire ces deux phénomènes par un temps de relaxation τ tel que :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{imp}} + \frac{1}{\tau_{ph}} \quad \{\text{I-15}\}$$

où τ_{imp} désigne le temps de relaxation lié aux imperfections du réseau et τ_{ph} le temps de relaxation dû aux interactions phonon-phonon. On peut alors utiliser l'approximation de (PARROT 1963) qui nous permet d'exprimer τ_{imp} et τ_{ph} sous la forme suivante :

$$\frac{1}{\tau_{imp}} = K \omega^4 \quad \{\text{I-16}\}$$

et

$$\frac{1}{\tau_{ph}} = K \cdot \omega^2 \quad \{\text{I-17}\}$$

où ω représente la fréquence associée à un phonon.

D'après la relation {I-15}, on obtient alors :

$$\frac{1}{\tau} = K \cdot \omega^2 \left(1 + \frac{K}{K} \cdot \omega^2 \right) \quad \{\text{I-18}\}$$

Par ailleurs, la théorie cinétique des gaz permet d'exprimer la conductivité thermique de réseau de la manière suivante :

$$\lambda_R = \frac{1}{3} C_v v_p \ell_p \quad \{\text{I-19}\}$$

où C_v : chaleur spécifique du composé par unité de volume.

v_p : vitesse moyenne des phonons.

ℓ_p : libre parcours moyen des phonons.

À basse température, la loi de comportement de la conductivité thermique du réseau est en T^3 .

À température plus élevée (>50 K), le libre parcours moyen des phonons est limité principalement par les interactions phonon-phonon dont la loi de comportement est en T^{-1} .

Si l'on considère un cristal parfait c'est-à-dire sans diffusion des phonons par les défauts ponctuels:

$$\lambda_R \text{ tend vers } \lambda_0 = \frac{4\pi k_B}{v_p K} \omega_D \quad \text{\{I-20\}}$$

En posant :

$$\frac{K'}{K} = \omega_D^2 \quad \text{\{I-21\}}$$

On obtient finalement :

$$\frac{\lambda_R}{\lambda_0} = \left(\frac{\omega_D}{\omega_0} \right) \tan^{-1} \left(\frac{\omega_D}{\omega_0} \right) \quad \text{\{I-22\}}$$

La courbe de la figure I.7 montre les variations théoriques de λ_R/λ_0 en fonction de ω_D/ω_0 et confirme le fait que la décroissance de ω_0 qui correspond à l'augmentation de K' par rapport à K , c'est-à-dire quand la diffusion par les impuretés devient plus importante qui se traduit par une diminution de λ_R .

Cette courbe de détermination du rapport ω_D/ω_0 a été effectuée uniquement à partir d'un modèle de fluctuation de masse au voisinage du défaut (PARROT 1963). On constate que pour certains systèmes comme $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_{1,2}\text{Sb}_{0,8}\text{Te}_3$ ou $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{TeSe}_2$ l'accord entre la courbe

théorique et les courbes expérimentales est correct. Tandis que dans d'autres cas comme par exemple $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$, les résultats s'écartent des prédictions théoriques.

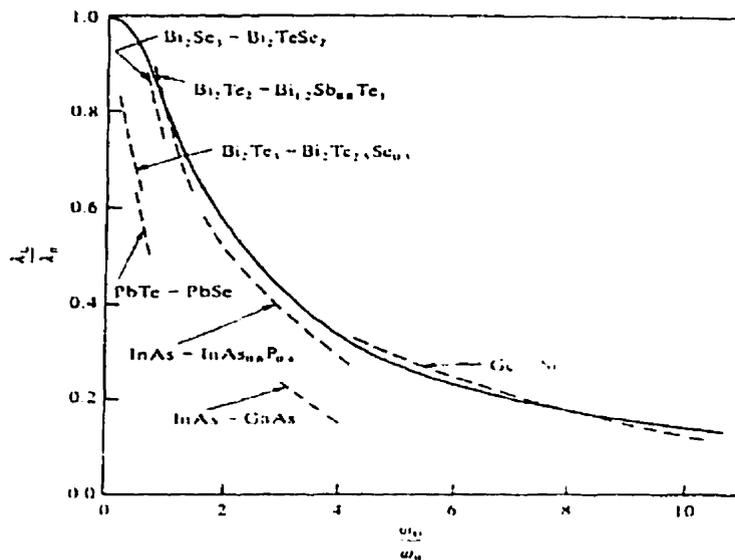


Figure 1.7 : Comparaison entre les comportements théorique (courbe en trait plein) et expérimental de la conductivité thermique du réseau en fonction du rapport ω_l/ω_0 .

2. Conductivité thermique électronique

La conductivité thermique électronique λ_{el} est liée à la conductivité électrique par la loi de Wiedemann - Franz (GOLDSMID 1986) :

$$\lambda_{el} = L\sigma T \quad \{I-23\}$$

Pareillement le nombre de Lorenz L s'écrit comme (GOLDSMID 1986) :

$$L = \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \mathfrak{J} \quad \{I-24\}$$

où

$$\mathfrak{J} = \frac{\left[\left(s + \frac{7}{2} \right) F_{s+\frac{3}{2}}(\xi) \right] \left[\left(s + \frac{3}{2} \right) F_{s+\frac{1}{2}}(\xi) \right] - \left[\left(s + \frac{5}{2} \right) F_{s+\frac{3}{2}}(\xi) \right]^2}{\left[\left(s + \frac{3}{2} \right) F_{s+\frac{1}{2}}(\xi) \right]^2} \quad \{I-25\}$$

où L représente le nombre de Lorenz, T la température et σ la conductivité électrique.

Pour un gaz d'électrons libre, L devient L_0 et prend la valeur : $L_0 = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^{-1}$

et la conductivité thermique totale λ s'écrit comme:

$$\lambda = \lambda_R + \lambda_{el} = \lambda_R + L\sigma T \quad \{I-26\}$$

La contribution électronique devient importante pour les semi-conducteurs quasi-dégénérés et dégénérés. L'évaluation de cette contribution est délicate du fait de la difficulté à déterminer le nombre de Lorenz sensible à la dégénérescence et au mode de diffusion des porteurs de charge du matériau. Pour plus de précision sur le sujet, nous renvoyons à l'article original de (STORDEUR et LANGHAMMER 1981).

3. Conductivité thermique ambipolaire

Ce troisième mécanisme intervient dans le domaine de la conduction intrinsèque. Dans la partie chaude du matériau soumis à un gradient thermique, le nombre de paires électron-trou est plus importants que dans la partie froide. Dans cette partie froide, la recombinaison d'une paire électron-trou libère une énergie du même ordre de grandeur que la largeur de la bande interdite du matériau réalisant de la sorte un transfert de chaleur. Cette contribution ambipolaire λ_b est donc importante dans les semi-conducteurs à bande interdite étroite comme Bi_2Te_3 . On peut toutefois noter que les solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ riches en Bi_2Te_3 et décrites dans ce travail présentent toujours une conductivité de type n et un caractère extrinsèque, cette contribution peut donc être considérée comme négligeable devant les deux autres termes de la conductivité thermique.

I.5.4.4 Facteur de mérite Z

Les trois paramètres intervenants dans l'expression du facteur de mérite Z , c'est-à-dire le coefficient de Seebeck α , la résistivité électrique ρ et la conductivité thermique λ sont particulièrement sensibles à la concentration de porteurs n du matériau ainsi qu'au mode de diffusion de ces porteurs de charge. Les concentrations rencontrées étant comprises entre 10^{19} et 10^{20} cm^{-3} correspondent à un matériau semi-dégénéré, ceci impose donc un recours à la statistique de Fermi-Dirac.

Dans ce cas, le facteur adimensionnel ZT s'écrit comme (GOLDSMID 1986) :

$$ZT = \left(\frac{e\alpha}{k_B} \right)^2 \left[\frac{\sigma_0}{\sigma \beta} + \left(\frac{e}{k_B} \right)^2 L \right]^{-1} \quad \text{\{I-27\}}$$

avec

$$\sigma_0 = 2 e \mu_0 \left(\frac{m^* k_B T}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad \text{\{I-28\}}$$

et

$$\beta = C^{1/2} \frac{\mu_0}{\lambda_R} \left[\frac{m^*}{m_0} \right]^{3/2} T^{3/2} \quad \text{\{I-29\}}$$

et ne dépend donc que de ζ , s , β et L (le nombre de Lorenz). Le problème de l'optimisation de ZT dans ce cas a été abordé par (WASSCHER 1963). La première étape consiste à déterminer la valeur du paramètre β à partir de la relation \{I-29\}.

A partir de la connaissance de β , on peut trouver la valeur optimale du Coefficient de Seebeck α_{opt} correspondant au maximum du facteur de mérite Z_{max} . Les calculs de α_{opt} et $Z_{max}T$ ont été réalisés par (CHASMAR et STRATTON 1959).

CHAPITRE II. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES & MÉTHODES D'ÉTUDES

II Introduction

Dans cette étude, on s'est focalisé sur la mesure de certaines propriétés de transport des alliages $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ de compositions comprises entre $0,05 \leq x \leq 0,15$. Ce domaine de composition semble le plus intéressant du point de vue des propriétés thermoélectriques (CARLE 1992).

Ce chapitre décrit les dispositifs expérimentaux employés soit pour la production des alliages, soit pour la caractérisation de nos échantillons par mesures électriques, thermoélectriques.

Nous allons, dans ce paragraphe, décrire brièvement quelques aspects liés à la production de nos alliages. Nous nous attachons en particulier à la description de l'appareillage d'extrusion.

II.1 Extrusion de poudres produites par mécanosynthèse

Bien qu'il est important de considérer le procédé de production de nos alliages, car il conditionne les propriétés des matériaux, nous renvoyons au mémoire de maîtrise de F. Bélanger pour la description détaillé du procédé de la mécanosynthèse et de l'extrusion (BÉLANGER 2001).

Dans le but de mettre en forme les alliages thermoélectriques produits par mécanosynthèse, l'extrusion a été retenue comme procédé de mise en forme permettant l'obtention d'un profilé de section désirée par l'utilisateur. Cette section a donc pour but de présenter les différentes étapes menant à la production de matériaux thermoélectriques.

La première étape du procédé consiste à produire l'alliage par mécanosynthèse. L'attriteur utilisé est le modèle 1-S fabriqué par Union Process. Il est équipé d'une cuve de 10 litres et d'un moteur de 3 H.P. Le couvercle, l'agitateur, l'intérieur de la cuve ainsi que la valve de déchargement sont en acier inoxydable. Cet attriteur est rempli à mi-volume de billes d'acier mises en mouvement par un agitateur. L'attriteur est conçu pour fonctionner sous une pression

positive d'argon et ainsi limiter la contamination de la poudre par l'oxygène lors du broyage. Le modèle d'attriteur utilisé fonctionne à une vitesse de rotation variable de l'agitateur mais tous les alliages ont été effectués à une vitesse de 450 tr/min.

Les matériaux utilisés pour la mécanosynthèse sont des éléments purs (99,999%). La morphologie des matières premières se présente sous la forme de grenailles aplaties de quelques millimètres de diamètre pour le bismuth, l'antimoine et le tellure. Le sélénium se présente sous la forme de disque aminci au centre et le SbI_3 sous la forme de sphères de $100\mu m$ de diamètre. La préparation de la charge s'effectue dans une boîte à gants sous argon. Par la suite, la charge est transférée à l'aide d'une bouteille scellée dans le broyeur afin de prévenir les risques d'oxydation.

Les pièces à vert produites avec les poudres obtenues par mécanosynthèse sont réalisées dans une matrice en acier 4340 par pression uniaxiale. Le pressage des poudres est effectué dans une boîte à gants sous argon. Cette précaution est essentielle pour limiter la contamination des poudres par l'oxygène. Le pressage est divisé en quatre étapes :

- ✓ mise en place de la matrice et remplissage;
- ✓ mise en place de la rondelle métallique supérieure et début du pressage;
- ✓ pressage et maintien;
- ✓ éjection de la pièce.

Le frittage des pièces à vert est réalisé dans un four horizontal sous atmosphère inerte d'argon. Les pièces sont placées dans un bateau en quartz qui est ensuite introduit à l'intérieur du four. Après une purge à l'argon du tube de quartz, les pièces sont frittées à la température voulue pendant environ quatre heures sous un faible débit d'argon.

La mise en forme par extrusion permet d'obtenir un profilé à l'état semi-fini, d'améliorer les propriétés mécaniques et d'augmenter la productivité.

Le montage d'extrusion apparaissant à la figure II.1, se compose essentiellement de cinq parties :

- ✓ le cylindre d'extrusion (incluant la filière, les blocs de poussée en graphite et en acier et les éléments chauffant);
- ✓ le porte filière;
- ✓ le tablier de la presse;
- ✓ la colonne d'extrusion (incluant la croix et les deux hublots);
- ✓ le système d'alimentation en argon.

Ce système a été mis au point dans le but de pouvoir extruder à chaud les alliages thermoélectriques et ceci pendant tout le processus, sous protection d'argon afin d'éviter toute contamination de nos alliages à l'oxygène. Avec un tel système d'extrusion clos, il nous est possible de travailler en pression positive, de chauffer l'alliage, de maintenir la température pour une période déterminée et d'extruder sous atmosphère inerte.

Durant l'extrusion, nous faisons l'acquisition en fonction du temps des données suivantes :

- ✓ la force d'extrusion;
- ✓ le déplacement;
- ✓ la température du cylindre d'extrusion.

La force d'extrusion est mesurée à l'aide d'une cellule de charge placée sur le plongeur du vérin. Le déplacement est, quand à lui, mesuré à l'aide d'un LPDT (Linear Position Displacement Transducer) placé sur notre montage. Un thermocouple est placé dans le cylindre d'extrusion, à

la hauteur de la filière, permettant la mesure et le contrôle de la température dans la zone de la billette et de la filière.

La presse utilisée est de marque Enerpac et elle possède une capacité de 100 tonnes (presse industrielle). Cette dernière entre dans la catégorie des presses dites molles, c'est-à-dire que la structure, lorsque nous augmentons la force d'extrusion, se déforme élastiquement et peut entraîner une déflexion de plusieurs millimètres ($\delta \cong 10\text{mm}$ à 65 tonnes). Le montage d'extrusion a été optimisé afin de pouvoir utiliser une charge maximale de 70 tonnes. Naturellement, plus le cylindre vieillit, plus l'acier H13 s'adoucit diminuant ainsi la charge permise. Étant donné qu'il était difficile de mesurer la dureté à l'intérieur du cylindre d'extrusion nous n'avons pas de courbe du vieillissement (adoucissement) du cylindre en fonction de la température et du nombre d'heures d'utilisation. Par contre, après 70 extrusions nous avons constaté une usure significative du cylindre à tel point qu'il était rendu à la limite effective de sa durée de vie.

Les principaux paramètres qui influencent la performance des alliages de type $n \text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$: la température d'extrusion, le ratio d'extrusion ($S_{\text{initial}}/S_{\text{final}}$), le temps de maintien, l'effet d'un traitement thermique et l'effet de deux dopants (SbI_3 et le tellure).

Dans ce travail on s'est focalisé principalement sur l'effet du ratio d'extrusion ($S_{\text{initial}}/S_{\text{final}}$), l'effet d'un traitement thermique et l'effet de deux dopants (SbI_3).

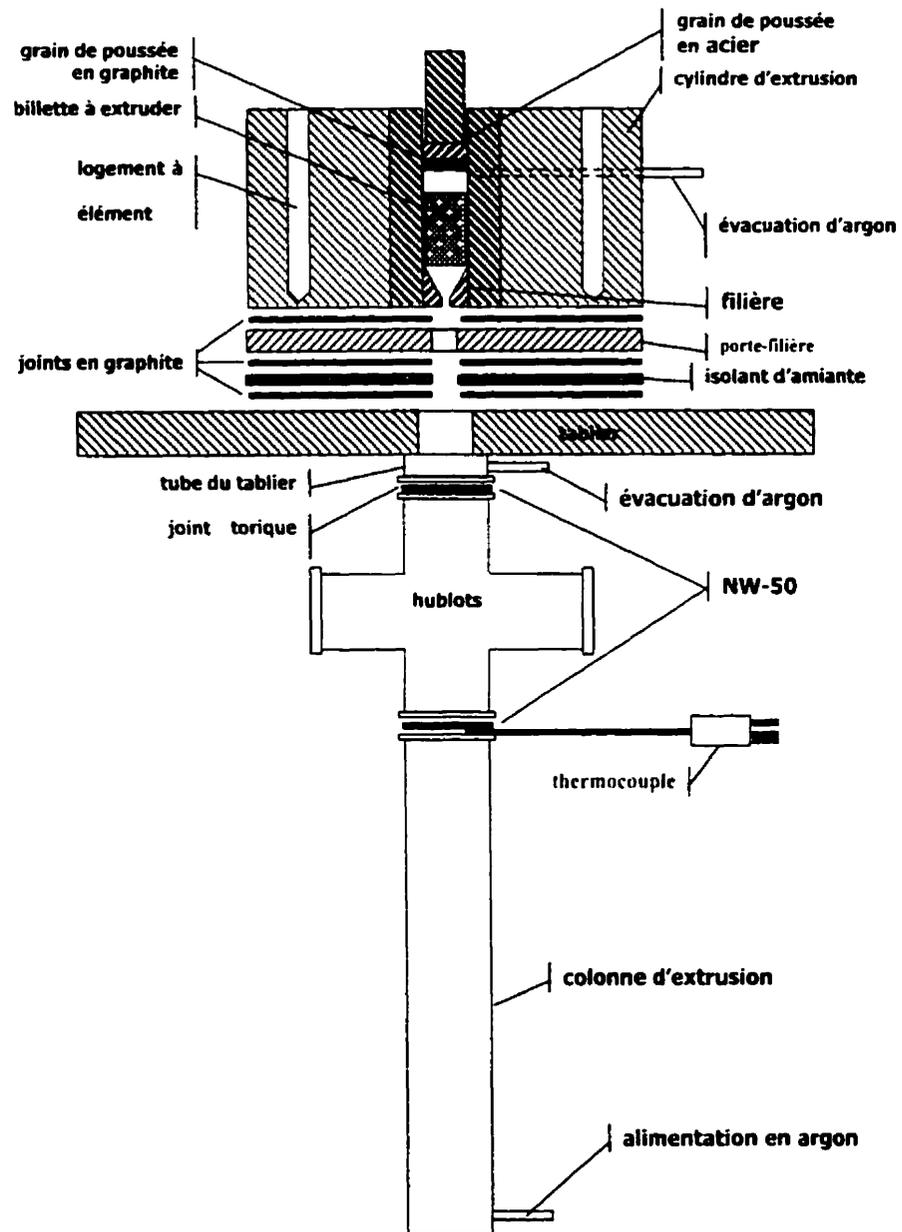


Figure II.1 : Schéma en coupe de l'extrudeuse

II.2 Traitement thermique : restauration des propriétés

La modification de la structure, due à la déformation plastique, entraîne un écart par rapport à l'état d'équilibre du matériau : en effet, l'énergie totale de celui-ci augmente, à cause de l'introduction d'un grand nombre de défauts cristallins (défauts ponctuels, dislocations et macles) et à cause des modifications des joints de grains. Entre 5 et 10% de l'énergie totale de la déformation plastique demeure ainsi dans le matériau sous forme de défauts cristallins, le reste étant dissipé sous forme de chaleur. La structure a alors potentiellement tendance à retrouver son état d'équilibre initial, à se restaurer. La restauration est facilitée par une augmentation de la température qui favorise la diffusion à l'état solide. La diminution de l'énergie totale du système peut être imputable à l'un ou l'autre des mécanismes suivants :

- ✓ diminution du nombre de défauts ponctuels;
- ✓ réagencement des dislocations;
- ✓ diminution de la densité des dislocations;
- ✓ réagencement des joints de grains;
- ✓ diminution de la surface totale des joints de grains.

En général, le degré de restauration obtenu, à une température donnée est fonction de plusieurs facteurs : durée de maintien en température, degré de la déformation plastique préalable et taille initiale des grains.

Lorsqu'on chauffe le matériau après l'avoir déformé plastiquement, les défauts ponctuels engendrés par la déformation plastique diminuent considérablement; une des conséquences importantes de cette diminution des défauts ponctuels est une baisse de la résistivité ρ (ROBERT 1973).

Rappelons que, suite à une augmentation de température, trois phénomènes peuvent survenir successivement : polygonisation, recristallisation, croissance de la taille des grains et la perte de matière.

La température à partir de laquelle la recristallisation peut se produire est en général comprise entre 0,4 et 0,5 T_f , ou T_f est la température absolue de fusion de l'alliage. En pratique, on détermine la température de recristallisation de façon à obtenir la structure recristallisée en temps raisonnable (environ 1 heure). Au dessus de la température de recristallisation, on observe de nouvelles modifications de la microstructure : certains grains grossissent aux dépens de certains autres, qui disparaissent, et le diamètre moyen des grains augmentent.

Rappelons que lors du processus d'extrusion, le matériau stocke de l'énergie d'origine mécanique suite à la déformation plastique. Cette énergie plastique modifiera les propriétés thermoélectriques du matériau.

À l'issue de ce rappel, afin d'améliorer les propriétés thermoélectriques de nos alliages, nous allons devoir optimiser deux paramètres que nous allons considérer comme indépendants. En effet, l'état recuit optimisé sera la somme de l'optimisation séparée de la température et la durée du recuit. Cette hypothèse n'est à priori pas justifiée et ne sera valide, à posteriori, qu'aux vues des résultats des propriétés électriques et thermoélectriques.

Les différents paramètres sont :

- ✓ la température de recuit (420°C, 450°C et 500°C);
- ✓ la durée du traitement thermique allant de 1 à 75 heures.

Notons que tous ces traitements ont été faits après l'extrusion sous argon avec des échantillons recouverts de graphite en aérosol.

II.3 Mesures électriques en fonction de la température

L'intérêt de suivre l'évolution des principales caractéristiques de nos échantillons en dessous de 77 K nous paraissait primordial. En effet, l'évolution des paramètres électriques du matériau en fonction de la température (résistivité électrique, constante de Hall, concentration de porteurs et mobilité des porteurs), nous permettrait de caractériser totalement le matériau et de pouvoir déterminer le rapport des mobilités des électrons et des trous pour tenter de calculer la concentration des porteurs réelle dans l'alliage.

II.3.1 Principe de base

La méthode utilisée pour la mesure de la résistivité ρ est la méthode de (VAN DER PAUW 1958, www.eeel.nist.gov) à quatre contacts. Ce même échantillon sert aussi à la mesure de la constante de Hall (R_H). Elle s'applique à des échantillons se présentant sous différentes formes géométriques (disque, carré, forme irrégulière) d'épaisseur constante.

Dans ce cas, la résistivité électrique s'écrit comme :

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln(2)} \frac{R_{ABCD} + R_{BCDA}}{2} f \quad \{\text{II-1}\}$$

où t représente l'épaisseur de l'échantillon et f est un facteur de correction géométrique.

$$R_{ABCD} = \frac{V_D - V_C}{i_{AB}} \quad \text{et} \quad R_{BCDA} = \frac{V_A - V_D}{i_{BC}}$$

II.3.2 Mesure de la concentration de porteurs

La mesure de concentration de porteur (n ou p) dans les matériaux extrudés est faite à l'aide de l'effet Hall. La présentation schématique de l'effet Hall apparaît à la figure II.2. Cet effet se définit comme suit : l'apparition de la différence de potentiel ΔV_H sur les deux électrodes de côté d'un échantillon lorsqu'un courant constant I le traverse et qu'il est soumis à une

induction magnétique B perpendiculaire à I et aux directions de mesure de voltage. La différence de potentiel ΔV_H est défini d'après l'expression :

$$\Delta V_H = R_H \frac{I B}{t} \quad \text{(II-2)}$$

où t est l'épaisseur de l'échantillon

L'équation donnant la constante de Hall lorsque la bande de valence et la bande de conduction interviennent s'écrit (WIEDER 1979) :

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{p - n b_\mu^2}{(p + n b_\mu)^2} \quad \text{(II-3)}$$

où $b_\mu = \frac{\mu_n}{\mu_p}$, n et p désignent les concentrations des électrons et des trous respectivement.

Dans le cas d'un seul type de porteur, le coefficient de Hall R_H est directement lié aux concentrations de porteurs par l'équation suivante :

$$R_H = -\frac{1}{e n} \quad \text{pour un matériau de type } n$$

$$R_H = +\frac{1}{e p} \quad \text{pour un matériau de type } p$$

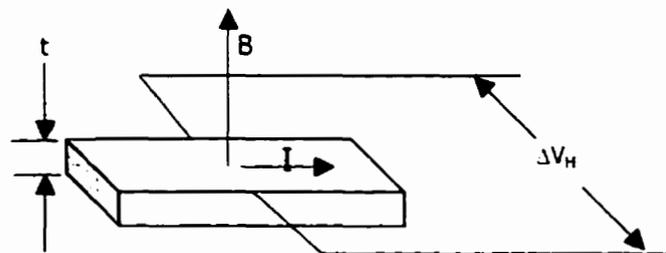


Figure II.2 : Représentation schématique de l'effet Hall.

II.3.3 Préparation des échantillons pour la mesure de l'effet Hall

La précision de la mesure de Hall augmente avec la diminution de l'épaisseur des échantillons car il s'ensuit une augmentation du potentiel Hall. La préparation de ce type d'échantillon se fait comme suit :

À l'aide de la scie à fil diamanté, on découpe une tranche transversale sur la tige extrudé, de 0,3 à 0,5 mm d'épaisseur puis l'échantillon est poli à sec au papier 2400 de manière à obtenir deux faces parallèles. Ensuite, sur une des surfaces de coupe à l'aide de brasure à l'indium, on fixe quatre fils de béryllium dorés de 100 μm de diamètre (Cf. figure II.3).

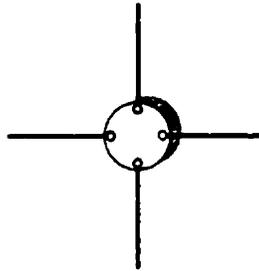


Figure II.3 : Configuration des contacts pour la mesure de la résistivité ρ et de la constante de Hall (R_H).

II.3.4 Dispositif de mesure

Les mesures de résistivité et d'effet Hall ont été effectuées pour la quasi totalité des échantillons obtenus dans un domaine de température allant de 90 à 330K. La résistivité et la constante de Hall ont été mesurées dans les directions perpendiculaire et parallèle à la direction d'extrusion avec une induction magnétique perpendiculaire à ces plans et un courant électrique parallèle à ceux-ci.

Le système de mesure est composé d'une colonne contenant l'azote liquide, placée entre les pièces polaires d'un électro-aimant. Une canne avec un porte échantillon, représentée sur la figure II.4, s'insère dans la colonne. L'échantillon est fixé sur un support qui est lui même fixé sur le porte échantillon. La lecture de la température se fait grâce à un thermocouple de type

K collé sur le support avec de la pâte d'oxyde de zinc. Le chauffage de l'échantillon est assuré par effet joule à l'aide d'une résistance chauffante en Kapton placée sur une plaque de cuivre avec la pâte de zinc juste au dessus de l'échantillon.

Le montage de Hall utilise une source de courant Keithley 220, un multimètre digital HP 3278 et un scanner programmable Keithley 705 (2*10 canaux). Un ordinateur pilote et coordonne l'ensemble des opérations.

Ce montage nous assure une précision de 5 à 10 % en fonction de la concentration de porteurs dans le matériau étudié. La plus grande erreur est observée lorsque la concentration de porteur est élevée étant donné la faible valeur de la tension de Hall mesurée.

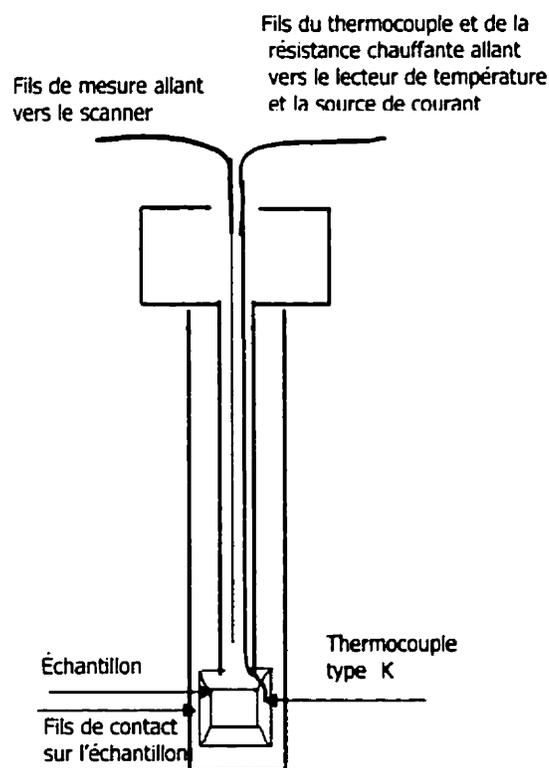


Figure II.4 : Dispositif du système de mesure de la résistivité et de l'effet Hall en fonction de la température (90 à 330K).

II.4 Caractérisation thermoélectrique à température ambiante

Généralement, la détermination du facteur de mérite Z résulte de trois mesures : la résistivité électrique ρ , le pouvoir thermoélectrique α et la conductivité thermique λ . Si les deux premiers facteurs peuvent être obtenus, toutes proportions gardées, sans trop de difficultés majeures, la conductivité thermique reste le paramètre le plus délicat à mesurer.

II.4.1 Mesure de résistivité électrique

Bien qu'il est possible de mesurer ρ par la méthode de quatre points avec précision, il convient de prendre un certain nombre de précautions expérimentales vu la faible valeur de résistivité de nos échantillons. Typiquement cette valeur se situe dans l'intervalle de 1 à 20 $\mu\Omega\text{m}$.

II.4.2 Principe de mesure

La résistivité électrique de nos échantillons se déduit de la mesure de la résistance R . Pour cela il est nécessaire de connaître avec précision les facteurs géométriques, c'est-à-dire la surface S de contact et l'épaisseur t de l'échantillon. On mesure alors la différence de potentiel ΔV_r , à l'aide d'un nanovoltmètre Hewlett-Packard, aux bornes de l'échantillon lorsqu'il est traversé par un courant I . Cependant, il faut noter que le caractère thermoélectrique de nos échantillons induit une différence de potentiel $\Delta V_s = \alpha \Delta T$ à la différence de potentiel ohmique ΔV_Ω . Il en résulte que la différence de potentiel réelle aux bornes de l'échantillon est :

$$\Delta V_r = RI + \alpha \Delta T \quad \text{avec } \rho = \frac{RS}{t} \quad \{\text{II-4}\}$$

Toutefois, le temps nécessaire à l'établissement d'un gradient de température est suffisamment long pour permettre de réaliser une mesure du terme ohmique RI seul à l'instant de l'établissement du courant. En effet, lorsque nous imposons un courant donné I , il apparaît aux bornes de l'échantillon une différence de potentiel ΔV_Ω qui correspond à la loi d'Ohm

(figure II.5). Il s'ensuit une deuxième augmentation de la différence de potentiel liée à l'effet thermoélectrique dans l'échantillon.

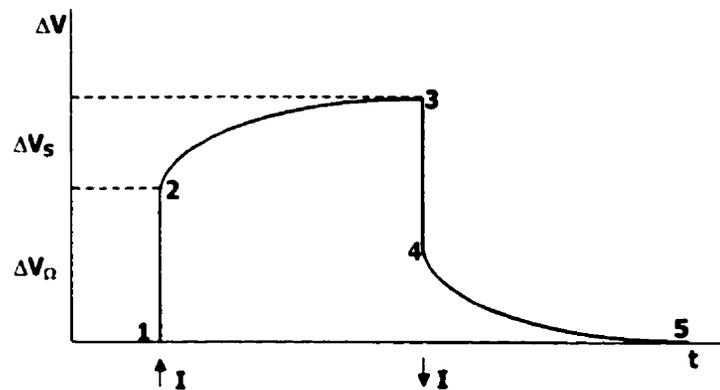


Figure II.5 : Représentation schématique, lors d'une variation de courant, de ΔV en fonction du temps pour un matériau thermoélectrique.

Cette réponse de l'échantillon est plus lente que la réponse ohmique car elle nécessite l'établissement de l'équilibre thermique de ce dernier. Il faut être en mesure de séparer ces deux parties et utiliser, pour le calcul de ρ , seulement la réponse ohmique ΔV_{Ω} . Les sections 1 à 2 et 3 à 4 apparaissant sur la figure II.5 caractérisent la résistivité ohmique de l'échantillon. Après l'arrêt du courant, la chute de potentiel passe par les deux même phase : une rapide (3 et 4) et l'autre lente (4 et 5) liée au retour de l'équilibre thermique de l'échantillon et de l'environnement. Afin d'éliminer la dissymétrie des contacts électriques de l'échantillon, nous avons utilisé les deux polarités d'un même courant.

II.4.3 Préparation des échantillons

Les échantillons obtenus après extrusion sont découpés à la scie diamantée puis polis à sec au papier 2400 de manière à obtenir deux faces parallèles. Ils sont nickelés au tampon de façon à réaliser une barrière à la diffusion du cuivre. Pour réduire la résistance de contact à un niveau

négligeable, les surfaces de l'échantillon et des disques de cuivre sont recouvertes d'un eutectique In-Ga. Ces couches minces d'alliage liquide ($\sim 0,01$ mm) nous assurent d'avoir un bon contact électrique sur toute l'interface cuivre/échantillon. La pression constante sur l'échantillon est maintenue à l'aide de deux ressorts (Cf. figure II.6). Afin d'éliminer l'influence de la convection nous entourons ce montage d'un écran de protection.

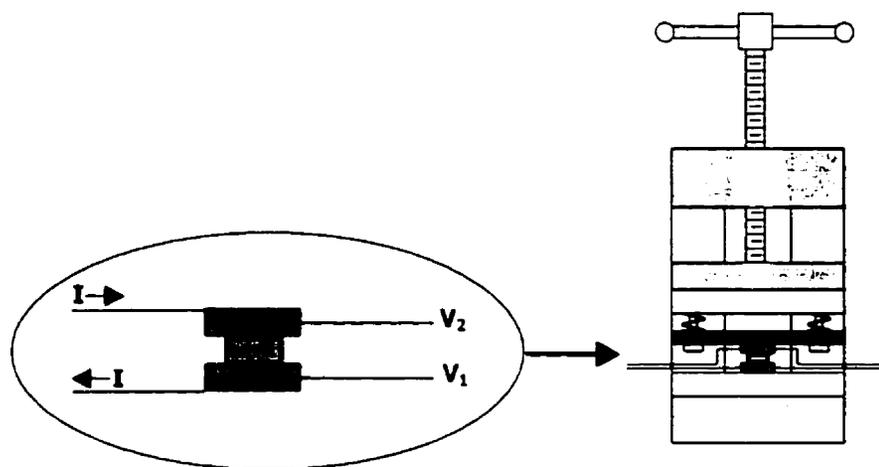


Figure II.6 : Montage à quatre points pour la mesure de ρ .

Notons que la résistance électrique de contact de la jonction cuivre/échantillon a été estimée à moins de 1% de la résistance mesurée sur nos échantillons.

II.5 Mesure de la conductivité thermique

La détermination de la conductivité thermique se fait par une méthode comparative. La principale difficulté réside dans la mesure des températures. L'estimation du flux de chaleur est délicate car les pertes par convection, par conduction et par rayonnement engendrent des perturbations.

La mesure de la conductivité thermique λ est effectuée à l'aide du montage de la figure II.7.

Le principe de cette méthode repose sur la mise en place en série, entre la source chaude et la source froide, d'un échantillon dont la conductivité thermique est inconnue λ_x avec un échantillon de référence dont λ_{ref} est connue.

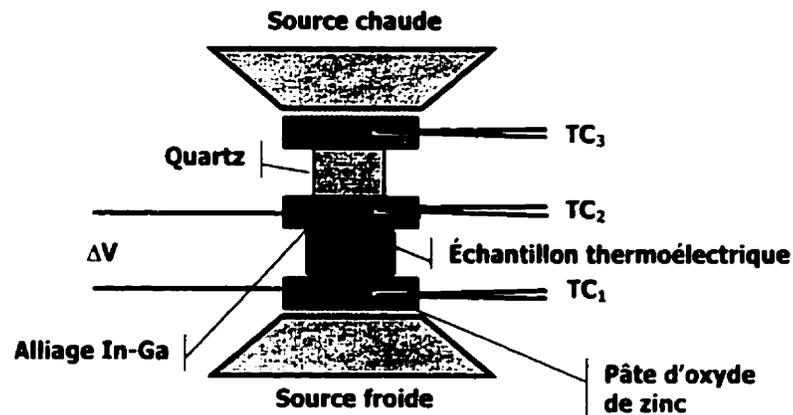


Figure II.7 : Dispositif pour la mesure de λ et α .

Si les paramètres géométriques des deux échantillons sont connus précisément ainsi que les températures de chacune des surfaces des échantillons ($T_{ref}^1, T_{ref}^2, T_x^1$ et T_x^2) et en utilisant la conservation du flux de chaleur, nous pouvons déterminer le paramètre λ_x à partir de la relation suivante :

$$\lambda_x = \lambda_{ref} \frac{\Delta T_{ref}}{\Delta T_x} \frac{S_{ref}}{S_x} \frac{t_x}{t_{ref}} \quad \text{(II-5)}$$

S et t étant respectivement la surface et l'épaisseur de l'échantillon.

Pour les températures nous utilisons la même configuration que pour α : thermocouples insérés dans des disques de cuivre qui prennent en sandwich l'échantillon ainsi que la référence.

La conductivité thermique de l'échantillon de référence est égale à $1,38 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (du même ordre de grandeur que les conductivités thermiques de nos échantillons), sa section est de 28

mm² et son épaisseur de 3,5 mm. La précision de cet étalon est estimée à moins de 1 % (Cf. calculs d'erreurs sur les mesures thermoélectriques en annexe IV).

II.6 Mesure du coefficient de Seebeck

La méthode retenue pour mesurer le pouvoir thermoélectrique est la méthode différentielle qui consiste à appliquer un faible gradient de température ΔT à l'échantillon et à mesurer l'accroissement de la tension thermoélectrique ΔV_S correspondante.

Nous rappelons que le coefficient de Seebeck α est défini de la façon suivante :

$$\alpha = \frac{\Delta V_S}{\Delta T} \quad \text{II-6}$$

ΔV_S représente la différence de potentiel mesurée aux bornes de l'échantillon et ΔT la différence de température entre ces deux points.

Il faut noter que le paramètre α est fonction de la température moyenne de l'échantillon, $\alpha = f(T)$ et que si la mesure de la différence de potentiel ne pose pas de problème particulier, il n'en est pas de même en ce qui concerne la mesure de la différence de température ΔT . Les sources d'erreur les plus importantes dans ce cas proviennent du gradient de température qui n'est pas rigoureusement dirigé suivant la direction dans laquelle s'effectue la mesure.

Le dispositif utilisé pour mesurer le coefficient de Seebeck est représenté sur la figure II.7. En effet, l'échantillon est placé entre une source chaude et une source froide. La source chaude est un bloc de cuivre chauffé à l'aide d'un élément chauffant alors que la source froide est maintenue à température fixe par la circulation d'eau à la température de la pièce.

La qualité de contact thermique et électrique entre l'échantillon et les disques de cuivre est assurée par l'eutectique indium-gallium (In-Ga) qui reste liquide à la température de la pièce. Le contact thermique et l'isolation électrique entre les sources chaude et froide et les disques de cuivre sont garantis par l'utilisation de la pâte d'oxyde de zinc.

On peut souligner que l'ensemble du dispositif utilisé est placé sous une cloche en PVC pour éviter les perturbations dues au milieu ambiant (courants d'air par exemple).

II.7 Mesure du facteur de mérite Z à l'ambiante par la méthode Harman

Essentiellement, la mesure de Z par la méthode d'Harman est la même que la mesure de résistivité de la section II.4, mais cette fois-ci nous désirons connaître la réponse ohmique ΔV_{Ω} et la réponse de Seebeck ΔV_S lorsque l'équilibre est atteint. L'originalité de la méthode d'Harman réside dans le fait que Z est donné par le biais du rapport des deux tensions, En effet, la différence de potentiel ΔV_T aux bornes d'un échantillon porté à la température T et traversé par un courant I , dont les caractéristiques géométriques et physiques sont respectivement : L (Longueur), S (section), ρ (résistivité), α (coefficient de Seebeck), λ (conductivité thermique), vaut en régime stationnaire :

$$\Delta V_T = \frac{\rho L}{S} I + |\alpha| \Delta T \quad \text{\{II-7\}}$$

En négligeant les pertes thermiques et l'effet Joule, on établit la relation :

$$\frac{\lambda S \Delta T}{L} = |\alpha| I T \quad \text{\{II-8\}}$$

La relation \{II-7\} devient donc : $\Delta V_T = \frac{\rho L I}{S} \left(1 + \frac{\alpha^2 T}{\rho \lambda}\right)$ \text{\{II-9\}}

Le premier terme de cette égalité représente la tension ohmique que nous appellerons ΔV_{Ω} .

Le second terme dont la parenthèse fait apparaître le facteur de mérite Z du matériau. Ainsi l'expression {II-7} devient :

$$Z = \frac{1}{T} \left(\frac{\Delta V_S}{\Delta V_{\Omega}} \right) \quad \text{{II-10}}$$

Z est donc fonction, pour une température donnée, du rapport de la tension ΔV_S représentant les effets Seebeck et thermoélectriques sur la tension ΔV_{Ω} purement ohmique.

Tout ce développement repose essentiellement sur l'égalité {II-8} qui est strictement satisfaite si les conditions suivantes sont réalisées : effets Joule et Thomson négligeables, aucune perte thermique et le gradient thermique est créé uniquement par effet Peltier. (GOLDSMID 1986) a développé un bilan thermique plus détaillé que le bilan {II-8} en prenant en compte certaines contraintes citées ci-haut. Si la démarche est louable, le terme correctif du facteur de mérite est très difficile à évaluer, puisqu'il comprend des coefficients tels que les coefficients de radiation qui sont extrêmement difficiles à mesurer.

Cette méthode suppose que les distribution de température et de potentiel dans l'échantillon soient unidimensionnelles. Pour cette raison il faut utiliser des échantillons sous forme de tige. Pour que la réponse de Seebeck ne soit pas sous évaluée, il faut travailler en condition adiabatique (figure II.9).

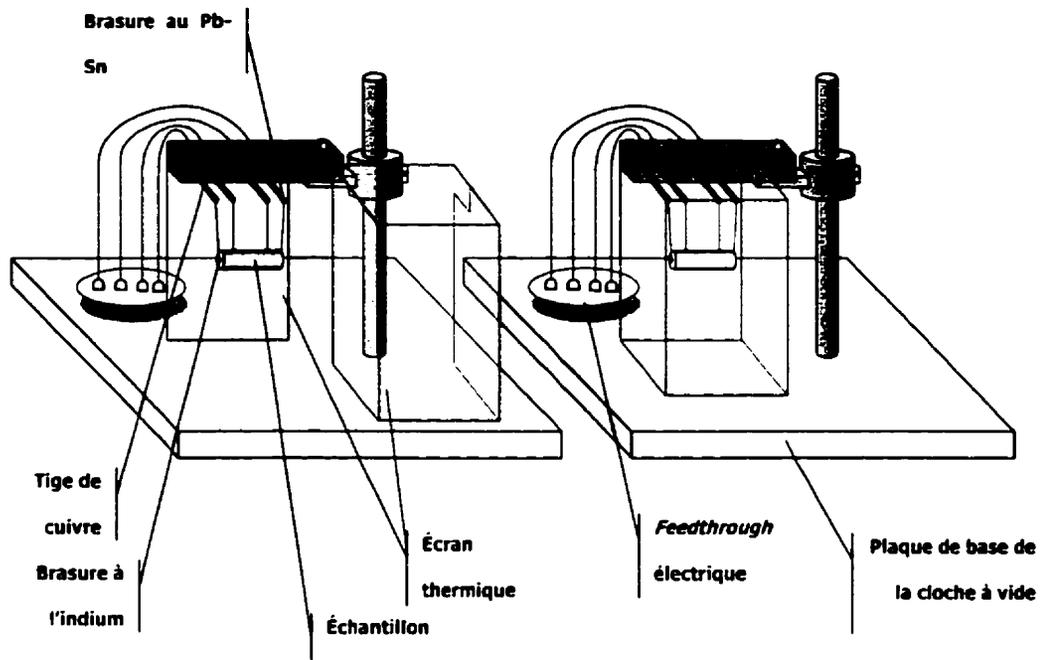


Figure II.9 : Montage Harman à l'ambiante

À l'intérieur d'un système à vide, afin de limiter les pertes par convection, nous avons un support à échantillon doté de quatre tige de cuivre : les deux tiges de cuivre les plus éloignées servent à l'alimentation en courant alors que les deux autres servent à mesurer la différence de potentiel. Sur l'échantillon d'environ 12,5 mm de longueur nous avons brasé à l'indium quatre fils dorés de 100 μm de diamètre. Ces derniers sont brasés avec l'eutectique Pb-Sn sur les tiges de cuivre. L'échantillon est donc suspendu dans le vide par ces quatre fils dont le faible diamètre limite les pertes par conduction. De plus, nous disposons d'un écran thermique en aluminium dont la fonction est d'éliminer les pertes par rayonnement.

Nous avons donc un échantillon sur lequel nous pouvons imposer un courant et mesurer la différence de potentiel en condition adiabatique. Il est important, pour ne pas sous estimer la différence de potentiel ΔV_S , d'avoir un échantillon sous condition adiabatique et de laisser suffisamment de temps pour que ΔV_S se stabilise.

II.7.1 Test Harman à trois paramètres

Le système de mesure de Z et de ρ mis en place au début de 1999 nous a permis d'accomplir de réels progrès car il est possible de réagir beaucoup plus rapidement que lorsque nous envoyons nos échantillon se faire mesurer dans les laboratoires externes. Malheureusement, lorsque nous avons débuté les traitements thermiques, nous avons constaté rapidement que la méthode retenue, soit Harman suspendu avec les fils de potentiel et de courant brasé à l'indium, présentait des résultats incohérents avec certains échantillons. Ces résultats se présentaient sous la forme d'une figure de mérite élevée couplée avec une faible résistivité. Après l'étude des résultats douteux nous sommes venus à la conclusion que certains échantillons, après un sévère traitement thermique (quelques dizaines d'heures), n'était plus homogènes et que probablement des effets de surface entraient en ligne de compte. Nous sommes venus à la conclusion que les brasures ponctuelles à l'indium adoptées jusqu'ici étaient valables lorsque les profilés n'avaient pas subi de traitement thermique mais que si l'échantillon n'était pas homogène, il fallait braser ce dernier entre deux couvercles de cuivre : Les fils de courant sur les surfaces libres de ces couvercles et les fils de potentiel dans la brasure entre les couvercles et l'échantillon. Ceci impliquait un plus grand temps de préparation de l'échantillon pour obtenir les mêmes informations mais ceci avec une plus grande précision.

Dans cette optique, nous avons mis au point une autre technique inspirée d'un système de mesure commercialisé par compagnie TE Technology (BUIST 1995) qui nous fournit tous les paramètres nécessaires à la caractérisation du matériau produit (mesure de Z , α et de ρ ainsi que de la valeur de λ). Cette méthode aussi, connue sous le nom de méthode d'Harman (1958), est simple dans sa mise en œuvre. Mais les conditions draconiennes, impossibles à réaliser expérimentalement, impliquent que la mesure est entachée d'une erreur sensible et

difficile à évaluer par rapport aux conditions optimales. Néanmoins c'est cette technique qui a été retenue pour la caractérisation de nos alliages.

II.7.2 Principe du test Harman à trois paramètres

La méthode consiste à insérer des thermocouples aux mêmes endroits que les fils destinés à la mesure de ΔV (Cf. figure II.10). De cette façon, il est possible de mesurer le ΔT associé au $\Delta V_{Seebeck}$ (valeur mesurée) et ainsi calculer le coefficient de Seebeck α ($\alpha = \Delta V_{Seebeck} / \Delta T$). Il reste ensuite à calculer λ à partir de la relation ($Z = \alpha^2 / \rho \lambda$) (avec Z , ρ et α connus). Soulignons que l'intérêt majeur de cette méthode réside dans le fait qu'elle nous permette la mesure du facteur de mérite Z , de deux paramètres (ρ et α) et le calcul du dernier paramètre λ . Un des problèmes majeur de cette technique est la mise en place de l'échantillon suspendu avec tous ces fils (deux pour le courant, deux pour le potentiel et quatre pour les deux thermocouples). L'un des côtés de l'échantillon brasé entre deux plaques de cuivre est mis en contact thermique avec un bloc isotherme. De plus, cette technique permet, si l'on est en mesure de changer la température du bloc isotherme, de faire ces mesures en balayant la température. Par contre cette configuration offre un désavantage car l'échauffement provenant de l'effet Joules (fils de courant) et la conduction thermique de tous les fils ne sont plus symétriques. Il s'ensuit que les pertes ne peuvent plus être négligées comme pour la configuration suspendue. Nous avons donc dû effectuer plusieurs mesures comparatives (échantillon suspendu et échantillon couplé avec un bloc isotherme) afin de pouvoir calculer le facteur de correction à utiliser : pour les échantillons cylindriques ($\varnothing = 6.3$ mm et $L = 6$ mm) nous utilisons un facteur de 1,06 et pour les échantillons carrés (5 mm* 5 mm et $L = 6$ mm) nous utilisons un facteur de 1,11. Cette correction s'applique sur le facteur de mérite et avec le coefficient de Seebeck α et la résistivité ρ , nous pouvons recalculer λ .

II.7.3 Préparation des échantillons

Les échantillons obtenus après extrusion sont découpés en morceaux de 6 mm à l'aide de la scie à fil diamanté puis nettoyés au méthanol afin d'enlever toute contamination provenant de la glycérine (lubrifiant de la scie) puis ensuite polis au papier d'émeri 500 de manière à obtenir deux faces parallèles.

Afin de réduire la diffusion de l'alliage Pb-Sn dans le matériau et d'assurer un bon mouillage des surfaces de l'échantillon, nous avons procédé à l'électrodéposition de la couche de Nickel et de Zing.

II.7.3.1 Électrodéposition de la couche de Nickel

L'échantillon (anode) est maintenu par une pince métallique, branchée sur la source de courant, et dont l'extrémité est mise en contact avec la solution de nickelage (Cf. tableau II.1) qui est continuellement agitée à l'aide d'un agitateur magnétique. L'électrodéposition est faite sur la première surface de l'échantillon pendant une minute avec une densité de courant de 36 mA/cm². Ensuite, on répète la même opération sur la deuxième surface de l'échantillon.

Tableau II.1 : Composition de la solution de nickelage

Na₂SO₄	14,200 g
H₃BO₃	12,366 g
NiSO₄	13,143 g
H₂O	500 ml

II.7.3.2 **Électrodéposition de la couche de zinc**

Un bloc de zinc, branché sur la sortie positive (+) de la source de courant, est recouvert par un tissu absorbant (Prozorb) imbibé de la solution de zingage (Cf. tableau II.2). L'échantillon est tenu par une pince métallique, branchée sur la sortie négative (-), et est mis en contact avec le tissu imbibé de la solution.

L'électrodéposition est faite sur la première surface de l'échantillon en déplaçant continuellement l'échantillon sur le tissu pendant 1 minute avec une densité de courant de 66 mA/cm^2 et pendant 3 minutes avec une densité de courant de 172 mA/cm^2 .

Ensuite, on répète la même opération sur la deuxième surface de l'échantillon.

Tableau II.2 : Composition de la solution de zingage

ZnCl₂	1,000 g
NH₄Cl	6,000 g
H₂O	50 ml

II.7.3.3 **Brasage des différentes parties**

Sur une plaque chauffante à 90°C , on préchauffe l'échantillon nickelé et zingué puis on mouille les deux surfaces avec l'alliage 37%Pb-63%Sn. L'étape suivante consiste à fixer les différents fils de potentiel, de courant et les thermocouples tels qu'illustrés sur la figure II.10.

II.7.4 Anisotropie de la mesure

Les alliages ternaires $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ présentent, du fait de leur structure lamellaire, une forte anisotropie de leur propriétés électriques et thermiques. On peut remarquer toutefois que cette anisotropie des paramètres thermoélectriques reste dans l'ensemble très peu étudiée. Ceci est probablement dû à la nécessité de disposer d'échantillons de bonne qualité cristalline pour pouvoir faire des mesures suivant les directions (11) et (33). Dans cette étude, on va s'intéresser principalement à la mesure des propriétés thermoélectriques dans la direction 11 (α_{11} , σ_{11} , λ_{11} , Z_{11}) et de la conductivité e Hall dans la direction (33) σ_{33} .

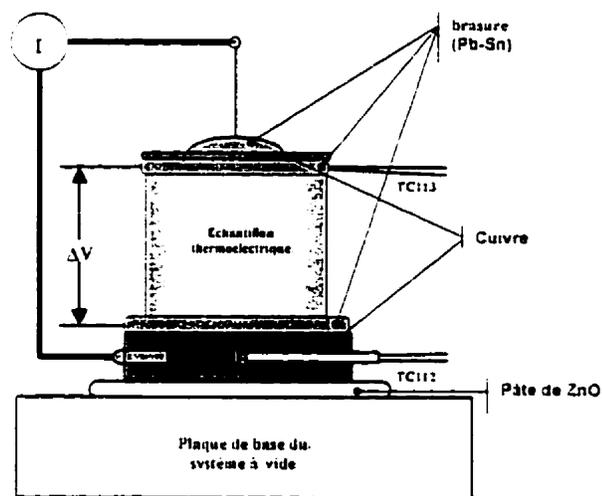


Figure II.10 : Dispositif de l'échantillon pour la mesure de Z , de α et de ρ ainsi que du paramètre calculé λ .

CHAPITRE III. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

III.1 Introduction

Les échantillons polycristallins des alliages du type $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ obtenus par extrusion sont caractérisés en fonction de la composition du matériau (12,5% et 15% de sélénium). Les différentes grandeurs électriques et thermoélectriques des échantillons extrudés et recuits sont mesurées à 300 K. Les mesures galvanomagnétiques d'effet Hall en fonction de la température, dans la plage 90–330 K sur des échantillons extrudés et recuits pour différentes compositions de sélénium (0%, 2,5%, 5%, 10%, 12,5%, 15%) et différents niveaux de dopage seront présentées en deuxième partie de ce chapitre. La caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) obtenue sur une composition de 12,5% de sélénium est présentée en Annexe III.

Nous noterons que la présence du sigle 'C_x' dans le texte représente la teneur en Bi_2Se_3 en pourcentage.

III.2 Influence de la concentration du dopant (SbI_3) sur les propriétés thermoélectriques à 300 K.

Des mesures des propriétés thermoélectriques (facteur de mérite Z , coefficient de Seebeck α , conductivité électrique σ et conductivité thermique λ) ont été effectuées sur des échantillons extrudés non recuits de compositions $C_{12,5}$ et C_{15} .

III.2.1 Facteur de mérite Z

Les variations du facteur de mérite $Z_{//}$ sont reportées sur la figure III.1, pour les alliages $C_{12,5}$ et C_{15} respectivement. La valeur maximale de $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ a été obtenue pour le composé $C_{12,5}$ et correspond à la quantité du dopant de 1,1g (SbI_3). Pour C_{15} , le facteur de mérite atteint $2,42 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ pour une quantité du dopant de 1,7g (SbI_3) par lot de 1,816 kg.

III.2.2 Coefficient de Seebeck

Les variations à 300 K du coefficient de Seebeck α_{11} , mesurées dans la direction perpendiculaire à l'axe c , en fonction de la quantité du dopant sont reportées sur la figure III.2 pour les alliages C_{15} et $C_{12,5}$ respectivement. Dans les deux cas, il apparaît qu'en valeur absolue le coefficient de Seebeck diminue quand la quantité du dopant SbI_3 augmente.

En ce qui concerne l'alliage C_{15} , $|\alpha_{11}|$ décroît de -225 à -140 $\mu V.K^{-1}$ pour des quantités du dopant comprises entre 1g (SbI_3) et 2g (SbI_3). Dans le cas de la composition $C_{12,5}$, le coefficient de Seebeck diminue aussi de façon monotone de -245 à -155 $\mu V.K^{-1}$ pour des quantités du dopants de 0,8g (SbI_3) à 1,3g (SbI_3).

III.2.3 Conductivité électrique

Nous avons représenté sur la figure III.3 les variations respectives de la conductivité électrique σ_{11} en fonction de la quantité du dopant pour les composés C_{15} et $C_{12,5}$. On peut constater que la conductivité électrique augmente lorsque la quantité du dopant SbI_3 augmente.

III.2.4 Conductivité thermique

La figure III.4 représente la variation de la conductivité thermique λ_{11} en fonction de la quantité du dopant et ceci pour les solutions solides 12,5% à 15% de sélénium respectivement. On peut noter que pour les deux composés, la conductivité thermique croit lorsque la concentration en dopant SbI_3 augmente. Par ailleurs, on peut constater, qu'à quantité de dopant égale, la conductivité thermique diminue lorsque l'on passe de 12,5% à 15% de sélénium.

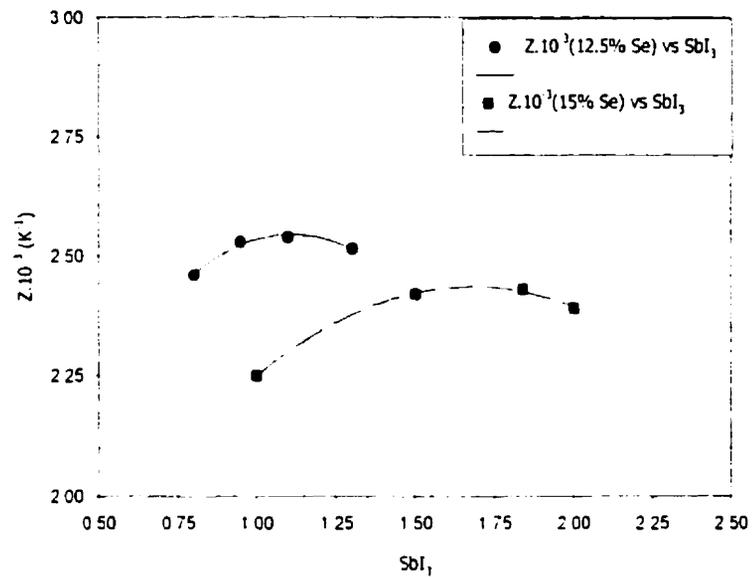


Figure III.1 : Variation du coefficient du facteur de mérite Z_{II} en fonction de la quantité du dopant SbI_3 (g par lot de 1,816 kg).

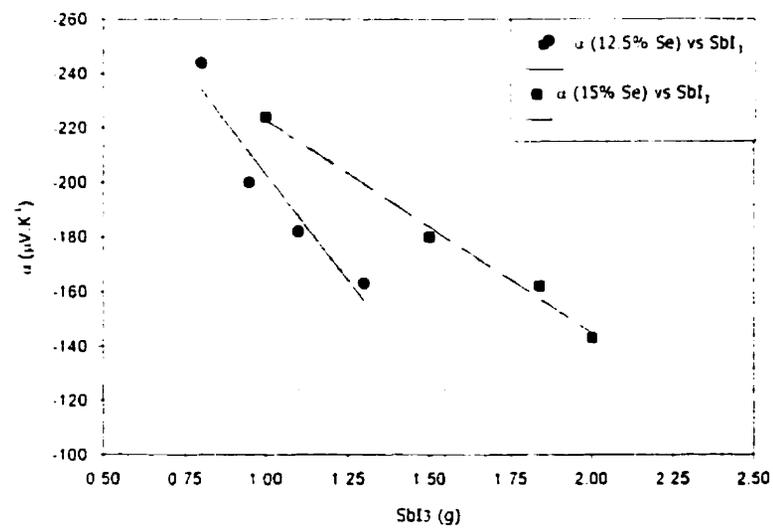


Figure III.2 : Variation du coefficient de Seebeck α_{II} en fonction de la quantité du dopant SbI_3 (g par lot de 1,816 kg).

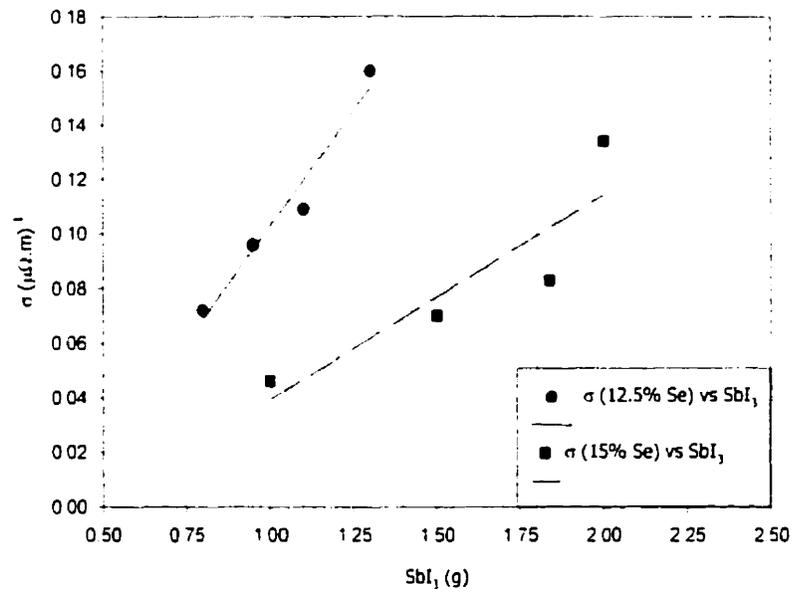


Figure III.3 : Variation de la conductivité électrique σ_{II} mesurée par la méthode d'Harman en fonction de la quantité du dopant SbI_3 (g par lot de 1,816 kg).

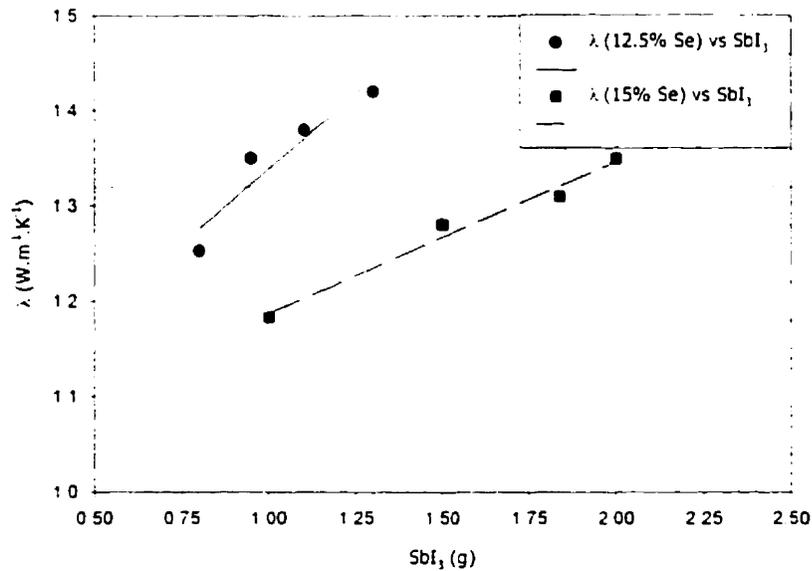


Figure III.4 : Variation de la conductivité thermique λ_{II} en fonction de la quantité du dopant SbI_3 (g par lot de 1,816 kg).

III.3 Corrélation entre les propriétés thermoélectriques et les paramètres internes du matériau à 300 K.

À la lumière des résultats présentés au paragraphe III.2, il semble logique de rechercher la dépendance des paramètres thermoélectriques dans la caractéristique intrinsèque du matériau. En effet, l'introduction du dopant (SbI_3) dans le réseau de l'alliage $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ a pour effet de modifier la concentration de porteurs de charges qui engendre une modification du niveau de Fermi dont la nouvelle valeur dépendra de la concentration atomique du dopant.

Dans cette partie nous présenterons les mesures de résistivité électrique par la méthode de Van Der Pauw et d'effet Hall effectuées sur des échantillons extrudés non recuits.

III.3.1 Constante de Hall

On peut tout d'abord signaler que quelque soit l'échantillon, dans toute la gamme de composition balayée, R_H est toujours négatif et cela pour les deux composés étudiés 12,5% et 15% de sélénium. Les matériaux sont donc de type n (conduction par les électrons).

III.3.2 Concentration de porteurs

La concentration des porteurs n dans le cas d'un seul type de porteurs est reliée à la constante Hall de la façon suivante :

$$R_H = -\frac{l}{ne} \quad \{\text{III-1}\}$$

où n représente la concentration de porteurs (électrons).

Des travaux récents de (HYUN 1998) portant sur les propriétés de transport sur des échantillons polycristallins de composition 15% de Bi_2Se_3 et les récentes mesures des propriétés électriques et thermoélectriques en fonction de la température effectuées dans notre laboratoire, nous ont

montré l'existence d'une conduction mixte (électrons et trous) à la température ambiante (Cf.III.6).

À la lumière de ces résultats, nous devons tenir compte de la conduction des électrons et des trous dans alliages pour un contrôle plus strict de la concentration de porteurs.

Dans ces conditions, la concentration de porteurs calculée dans nos échantillons est donnée par les relations suivantes :

$$\sigma = e(p \mu_p + n \mu_n) \quad \text{et} \quad R_H = \frac{1}{e} \frac{p-n(b_n)^2}{(p+n b_n)^2} \quad \{\text{III-2}\}$$

Pour le calcul des concentrations de porteurs (électrons et trous) dans nos échantillons, nous avons utilisé le rapport $b_n = \mu_p / \mu_n = 1,61$, valeur calculée dans les travaux de (CARLE 1992).

Connaissant le rapport des mobilités des porteurs, on peut déterminer la concentration des porteurs (électrons et trous). Pour plus de détail sur le calcul, nous renvoyons le lecteur au paragraphe (IV.1.4).

Notons que les valeurs ainsi mesurées de la concentration de porteurs se situent entre 9.10^{18} à $1,5.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour la solution solide 12,5% de sélénium et de $1,9.10^{19}$ à $3,6.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour l'alliage 15% de sélénium. La figure III.5 montre la variation de la concentration de porteurs dans le matériau en fonction de la quantité du dopant SbI_3 introduit dans le matériau. La précision sur la valeur de la concentration des porteurs de charges est de l'ordre de 10%.

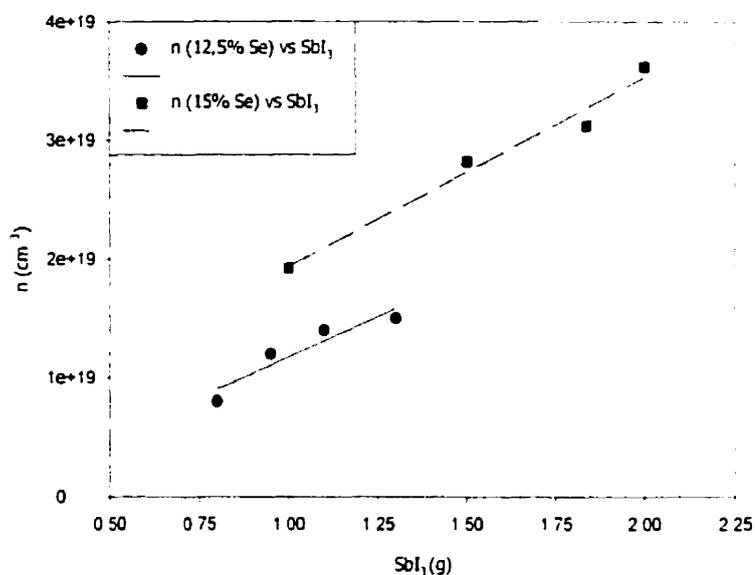


Figure III.5 : Variation de la concentration de porteurs en fonction de la quantité du dopant SbI_3 (g par lot de 1,816 kg).

III.3.3 Conductivité électrique

Les variations de la conductivité électrique σ_{33} en fonction de la concentration de porteurs pour les alliages 12,5% et 15% de sélénium sont reportées à la figure III.6. Notons que σ_{33} augmente quand la concentration de porteurs augmente et que cette augmentation est plus prononcée pour une composition de 12,5% de sélénium. La variation linéaire de la conductivité électrique laisse supposer que la mobilité des porteurs reste constante pour les deux compositions et que l'introduction de Bi_2Se_3 dans le réseau de Bi_2Te_3 pur semble diminuer la mobilité des porteurs de charges.

III.3.4 Lien entre les propriétés thermoélectriques et la concentration de porteurs à 300 K.

La caractérisation thermoélectrique des différentes solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ a été obtenue pour des échantillons extrudés. Les principales grandeurs mesurées sont le coefficient de Seebeck α_{11} , la conductivité électrique σ_{11} , la conductivité thermique λ_{11} et le facteur de mérite Z_{11} . Nous présenterons les résultats de la caractérisation thermoélectrique en fonction de la concentration de porteurs à 300 K.

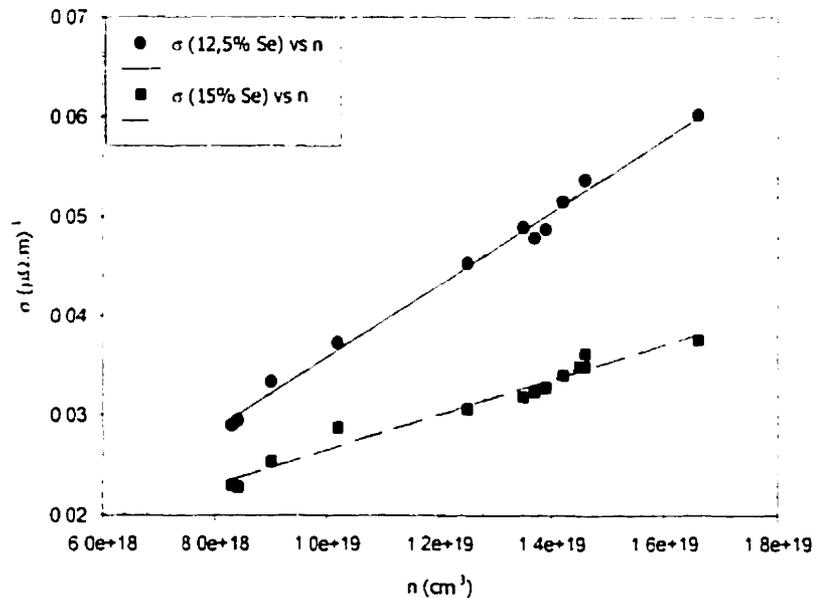


Figure III.6 : Variation de la conductivité électrique σ_{33} mesurée par la méthode de Van der Pauw en fonction de la concentration de porteurs.

III.3.4.1 Coefficient de Seebeck

Sur la figure III.7 nous avons reporté les variations à 300 K du coefficient de Seebeck α_{11} , mesuré dans la direction parallèle à l'axe d'extrusion en fonction de la concentration de porteurs pour les alliages $C_{12,5}$ et C_{15} respectivement. Notons que pour les deux compositions, le

coefficient de Seebeck diminue en valeur absolue quand la concentration augmente. Les variations du coefficient de Seebeck présentent des pentes voisines pour les deux compositions, ceci peut être vraisemblablement dû à un même mécanisme de diffusion des porteurs de charges.

III.3.4.2 Conductivité électrique

Nous avons représenté sur la figure III.8 les variations de la conductivité électrique σ_{11} mesurée par la méthode d'Harman en fonction de la concentration de porteurs pour les composés $C_{12,5}$ et C_{15} . On peut constater que la conductivité électrique augmente lorsque la concentration de porteurs augmente en accord avec l'équation {I-11}.

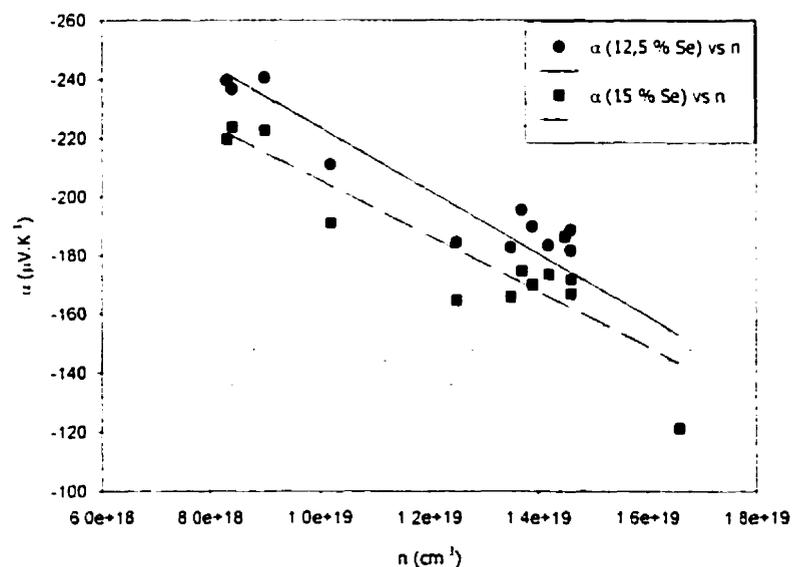


Figure III.7 : Variation du coefficient de Seebeck α_{11} en fonction de la concentration de porteurs.

III.3.4.3 Conductivité thermique

La figure III.9 représente la variation de la conductivité thermique λ_{II} en fonction de la concentration de porteurs et ceci pour les solutions solides de 12,5% et de 15% de sélénium. On peut noter que l'introduction de Bi_2Se_3 dans Bi_2Te_3 diminue la conductivité thermique du réseau et par conséquent la conductivité thermique de l'alliage.

III.3.4.4 Facteur de mérite Z

Nous avons représenté sur la figure III.10, la variation du facteur de mérite Z_{II} pour les alliages C_{10} , $C_{12,5}$ et C_{15} respectivement. La valeur maximale de $2,55 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ a été obtenue pour le composé $C_{12,5}$ et correspond à la concentration de porteurs de $1,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Nous pouvons remarquer que, conformément à ce que nous attendions, le facteur de mérite diminue avec l'introduction du Bi_2Se_3 (en quantité relativement élevée) dans le réseau de Bi_2Te_3 étant donnée la diminution de la conductivité électrique et du coefficient de Seebeck pour $C_{12,5}$ par rapport à la composition de C_{15} .

III.4 Influence du recuit sur les propriétés électriques à 300 K

Les mesures des propriétés thermoélectriques à la température ambiante nous ont donnée des valeurs acceptables de la résistivité électrique ρ et du facteur de mérite Z ($\rho \approx 12,5 \mu\Omega \cdot \text{m}$ et $Z \approx 2,55 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) pour une composition de 12,5 % de sélénium mais qui reste inférieure à la performance d'un alliage monocristallin ($\rho \approx 11 \mu\Omega \cdot \text{m}$ et $Z \approx 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) pour une composition de 2,5 % de sélénium (CARLE 1992).

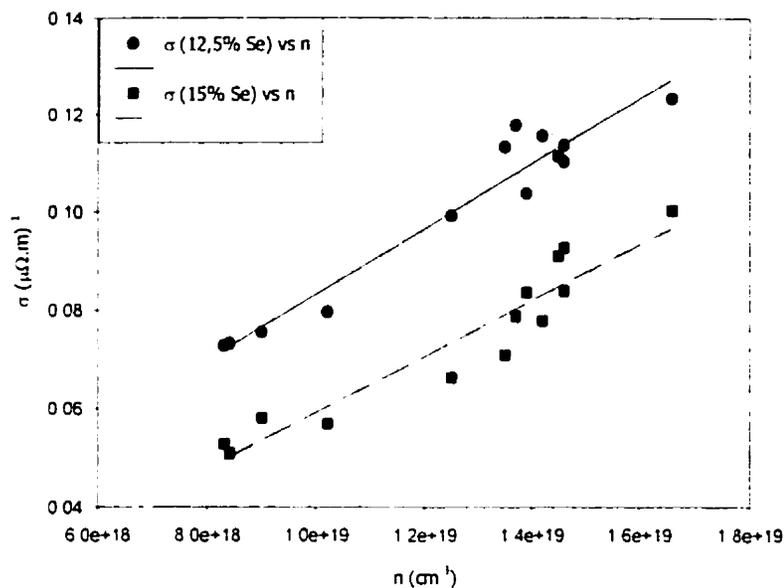


Figure III.8 : Variation de la conductivité électrique σ_{11} mesurée par la méthode d'Harman en fonction de la concentration de porteurs.

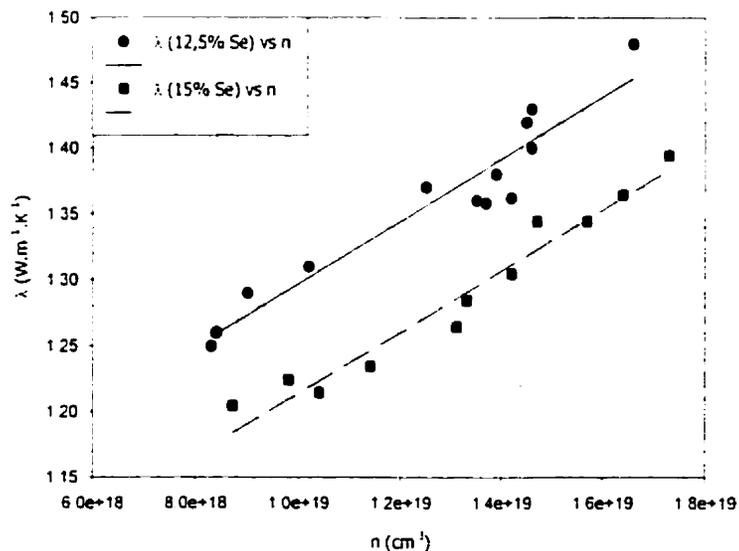


Figure III.9 : Variation de la conductivité thermique λ_{11} en fonction de la concentration de porteurs.

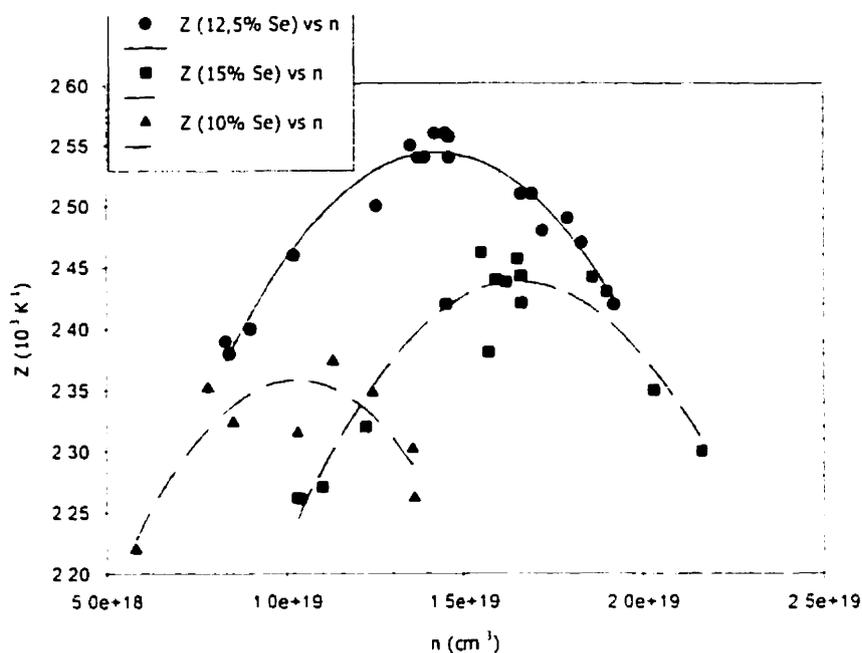


Figure III.10 : Variation du facteur de mérite Z_{II} en fonction de la concentration de porteurs pour les compositions en Bi_2Se_3 (C_{10} , $C_{12.5}$, C_{15}).

Il est admis que lorsqu'on chauffe le matériau après l'avoir déformé plastiquement, les défauts ponctuels engendrés par la déformation plastique diminuent considérablement. Cette diminution des défauts ponctuels induit une baisse de la résistivité ρ (ROBERT 1973). Pour améliorer le facteur Z de nos alliages, nous avons procédé au traitement thermique de nos alliages, pour différentes températures et durées du traitement thermique.

Plusieurs essais ont été effectués afin d'obtenir les conditions optimales du traitement thermique.

Des mesures de résistivité électrique par la méthode de Van Der Pauw et d'effet Hall ont été effectuées sur des échantillons recuits en variant la température et la durée du traitement thermique. Les résultats obtenus concernent la variation en fonction de la température de recuit

et du temps de recuit de la conductivité électrique, de la concentration des porteurs et de la constante de Hall pour les deux composés $C_{12,5}$ et C_{15} .

N.B : *Les résultats concernant la variation des paramètres électriques et thermoélectriques en fonction de la concentration des porteurs des alliages recuits, présentent les mêmes variations que celles des alliages non recuits. Seule l'amplitude varie.*

III.4.1 Constante de Hall

Pour tous les échantillons mesurés, la valeur de la constante de Hall se situe entre $-4,16.10^{-1}$ à $-2,6.10^{-1} \text{ cm}^3/\text{c}$ pour l'alliage 12,5% de sélénium et de $-1,73.10^{-1}$ à $-1,48.10^{-1} \text{ cm}^3/\text{c}$ pour l'alliage 15% de sélénium.

III.4.2 Concentration de porteurs

Sur la figure III.11, nous avons porté la concentration de porteurs pour des échantillons recuits à 450°C pendant 5 heures sous graphite en fonction de la quantité de dopants SbI_3 introduite dans le matériau. Remarquons que les concentrations de porteurs mesurées sont supérieures à celles des échantillons non recuit (Cf. figure III.5). Ceci peut être attribué à la variation de la concentration $N_d - N_a$ des centres donneurs et accepteurs avec le recuit.

La figure III.12 montre la variation de la concentration de porteurs pour des échantillons dont la composition est de 15% de sélénium recuit à 500°C sous graphite en fonction du temps de recuit. Signalons que les échantillons étudiés dans cette section présentent le même niveau de dopage et la même composition en sélénium, seule la température d'extrusion qui varie (N179, N180, N181 à 480°C et N184 à 440°C). Notons que pour tous les échantillons étudiés la concentration de porteurs varie entre 10^{19} et $2.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ quelque soit le temps de recuit. Notons aussi que lorsque le temps de recuit augmente, la concentration de porteurs augmente, pour atteindre vraisemblablement un niveau constant à environ 10 heures de traitement thermique.

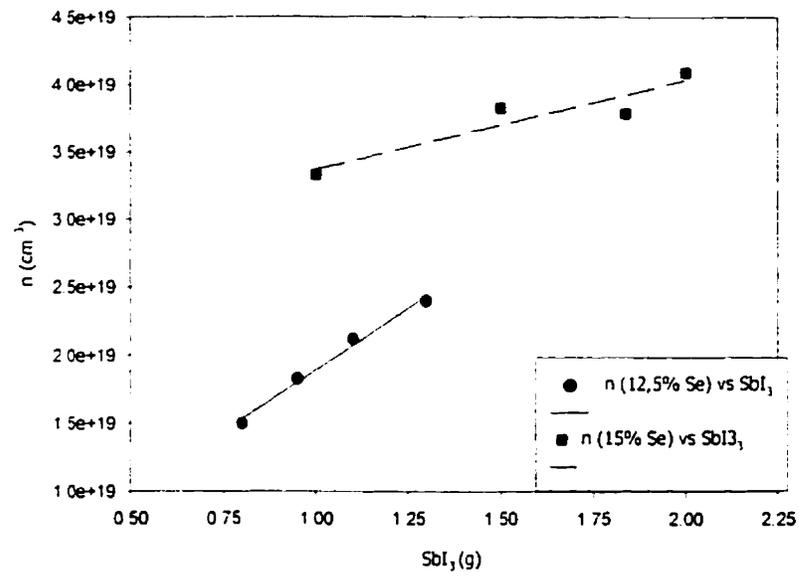


Figure III.11 : Variation de la concentration de porteurs en fonction du dopants SbI_3 (450°C, 5 heures, sous graphite).

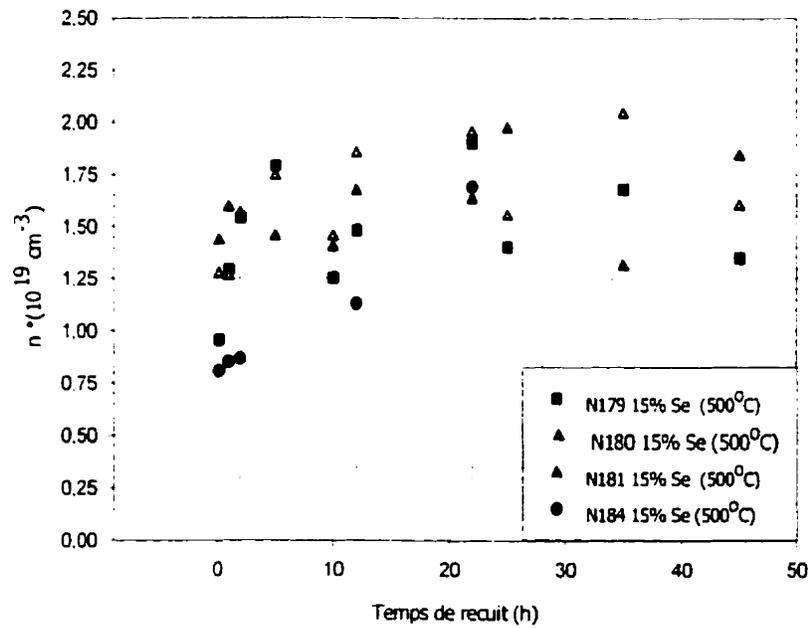


Figure III.12 : Variation de la concentration de porteurs en fonction du temps de recuit.

III.4.3 Conductivité électrique

Sur la figure III.13, nous avons porté la conductivité électrique en fonction de la concentration de porteurs pour les composés $C_{12,5}$ et C_{15} . Notons que les conductivités électriques mesurées sont supérieures à celles des échantillons extrudés non recuits (Cf. figure III.6), cet effet peut être attribué à une augmentation de la mobilité électrique des porteurs pour les deux compositions.

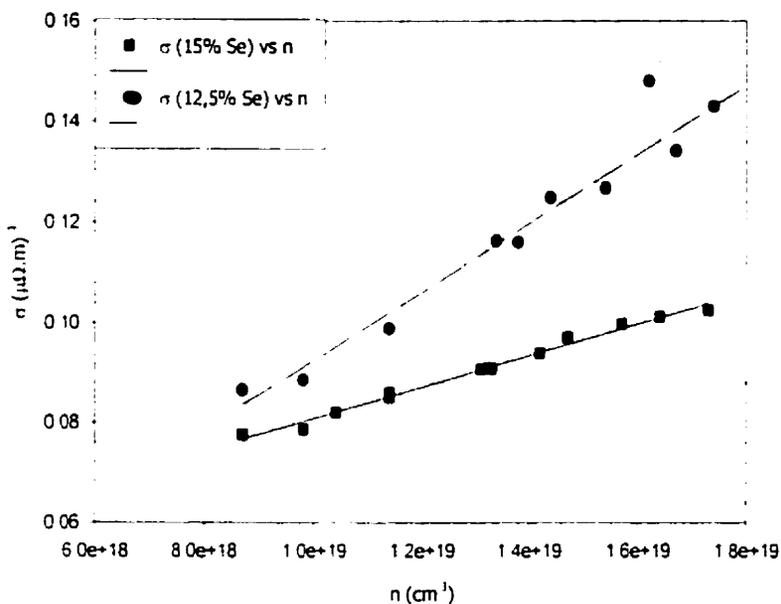


Figure III.13 : Conductivité électrique σ_{33} mesurée par la méthode de Van der Pauw en fonction de la concentration de porteurs (450°C, 5 heures, sous graphite).

III.5 Influence du recuit sur les propriétés thermoélectriques à la température ambiante

Des mesures des propriétés thermoélectriques (par la méthode d'Harman suspendu et brasé) ont été effectuées sur des échantillons recuits en variant la température et la durée du traitement thermique. Les résultats obtenus concernent la variation en fonction de la

température de recuit et de la durée de recuit des propriétés thermoélectriques pour les composés $C_{12,5}$ et C_{15} .

III.5.1 Coefficient de Seebeck

Pour les deux alliages $C_{12,5}$ et C_{15} le coefficient de Seebeck α_{II} diminue de façon monotone.

Pour la solution solide C_{15} , α_{II} décroît de -210 à $-165 \mu\text{V.K}^{-1}$ pour des concentrations de porteurs comprises entre 8.10^{18} et $1,6.10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Dans le cas de la solution solide $C_{12,5}$, le coefficient de Seebeck diminue de façon monotone de -235 à $-190 \mu\text{V.K}^{-1}$ pour la même gamme de concentrations de porteurs. Sur la figure III.15, nous avons porté la variation du coefficient de Seebeck en fonction du temps de recuit pour le composé C_{15} . Remarquons qu'au delà de 10 heures de temps de recuit, on semble atteindre une valeur stable du coefficient de Seebeck pour la température de 500°C tout comme pour le cas de la concentration de porteurs (Cf. figure III.12).

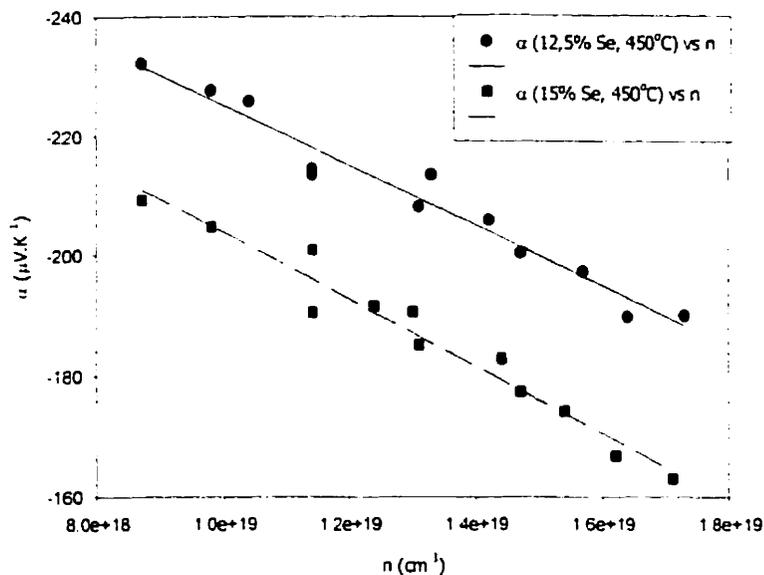


Figure III.14 : Coefficient de Seebeck α_{11} en fonction de la concentration de porteurs (450°C, 5 heures, sous graphite).

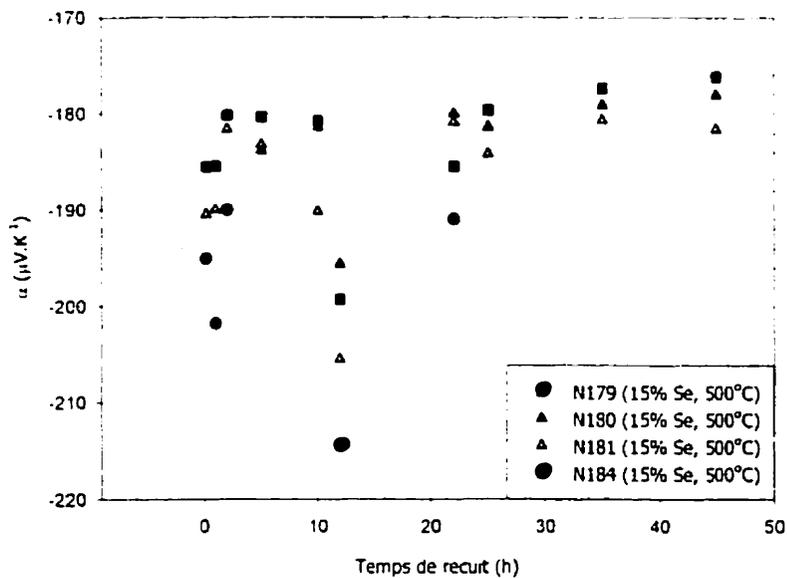


Figure III.15 : Coefficient de Seebeck α_{11} en fonction du temps de recuit.

Sur la figure III.15, nous avons porté la variation du coefficient du Seebeck en fonction du temps de recuit pour le composé C_{15} . Remarquons qu'au delà de 10 heures de temps de recuit, on semble atteindre une valeur stable du coefficient de Seebeck pour la température de 500°C tout comme pour le cas de la concentration de porteurs (Cf. figure III.12).

III.5.2 Conductivité électrique

Sur la figure III.16, nous avons porté la conductivité électrique en fonction de la concentration de porteurs pour des échantillons recuits à 450°C pendant 5 heures sous graphite pour les compositions $C_{12,5}$ et C_{15} .

III.5.3 Conductivité thermique

La figure III.17 représente la variation de la conductivité thermique λ_t , en fonction de la concentration de porteurs et ceci pour les composés à 12,5% et à 15% de sélénium respectivement. Notons que les valeurs de la conductivité thermique pour le composé 12,5% Se sont supérieures à celles du composé 15% Se.

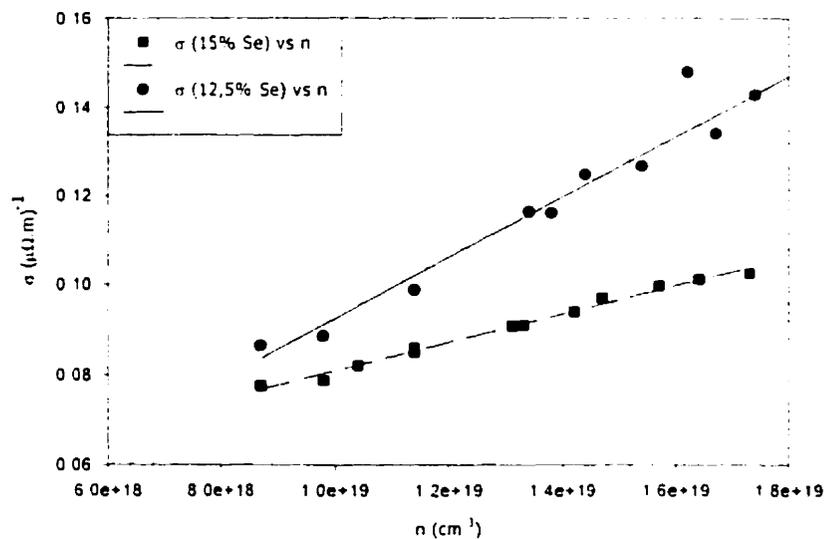


Figure III.16 : Variation de la conductivité électrique σ_{11} mesurée par la méthode d'Harman en fonction de la concentration de porteurs (450°C, 5 heures, sous graphite).

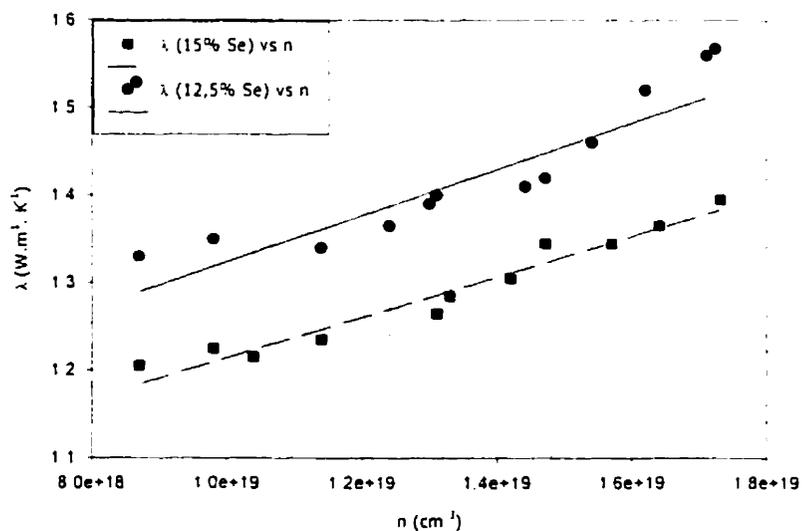


Figure III.17 : Variation de la conductivité thermique totale λ_{11} en fonction de la concentration de porteurs (450°C, 5 heures, sous graphite).

III.5.4 Facteur de mérite Z

La figure III.18 montre la variation du facteur de mérite Z_{II} après recuit mesuré par la méthode d'Harman brasé en fonction de la concentration de porteurs pour les alliages C_{15} et $C_{12,5}$. La valeur maximale de $2,65 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ a été obtenue pour le composé $C_{12,5}$ et correspond à la concentration de porteurs de $1,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Pour C_{15} le facteur de mérite atteint $2,55 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ pour une concentration de porteur de $1,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. La figure III.19 représente la variation du facteur de mérite mesuré avec la méthode d'Harman suspendu en fonction du temps de recuit pour une température de recuit de 500°C . On peut remarquer que l'évolution de Z_{II} suit la même évolution que la concentration de porteurs (cf. figure III.12), mis à part le point qui correspond à la valeur de $Z_{II} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ pour un temps de recuit de 35 heures. Il semblerait qu'à des temps de recuit relativement élevés, il y ait apparition des effets de surface qui entrent en ligne de compte et des phénomènes d'inhomogénéité dans le matériau qui peuvent aussi se traduire par une perte de la matière comme on l'avait détectée auparavant (étude préliminaire sur les traitements thermiques) ou on a atteint des variations relatives ($\Delta m/m \approx -0,25\%$).

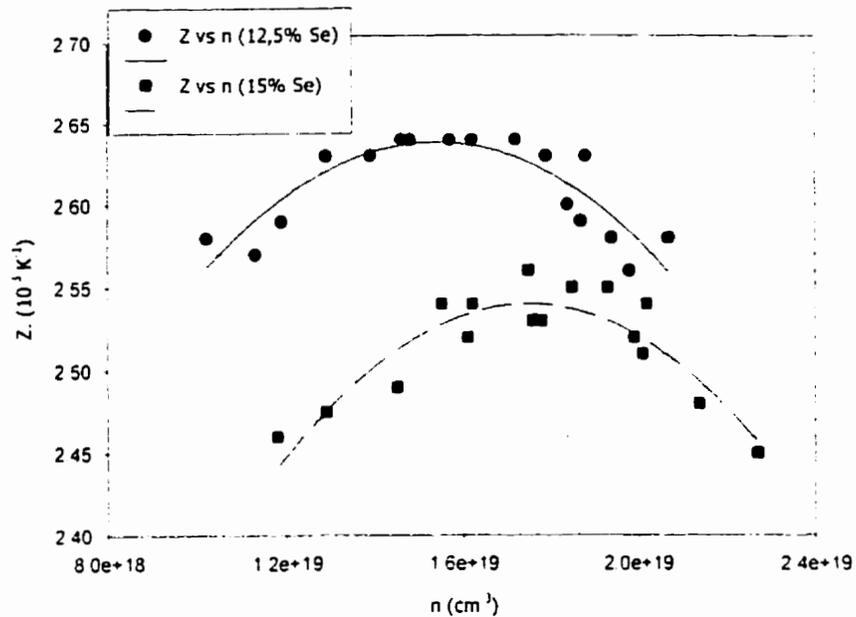


Figure III.18 : Facteur de mérite Z_{II} en fonction de la concentration de porteurs.
(450°C, 5 heures, sous graphite).

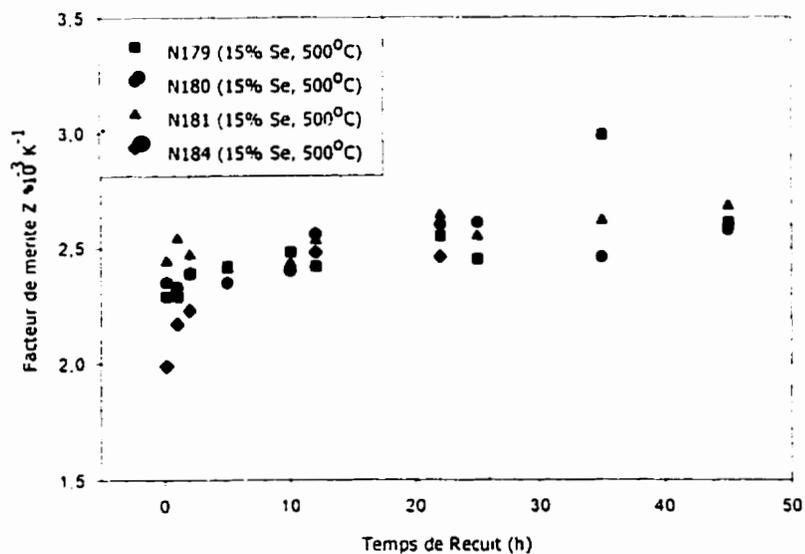


Figure III.19 : Variation du facteur de mérite Z (Harman suspendu) en fonction du temps de recuit.

III.6 Étude des propriétés électriques en fonction de la température.

Le paramètre physique étudié ici est la mobilité des porteurs de charge. Cette grandeur électrique est apte à caractériser l'état du matériau avant et après recuit. En effet, elle est sensible non seulement aux défauts de nature topographique (défaut ponctuels, impuretés, ...) mais également aux défauts de nature énergétique (électrons, phonons, ...) et aux défauts formés par la combinaison de ces deux types de défauts. Ainsi, la mesure de la mobilité des porteurs après extrusion en fonction de la température doit nous renseigner sur le mécanisme de diffusion des porteurs de charges ainsi que sur l'influence de la teneur en sélénium sur les propriétés de transport dans nos alliages.

A) Alliages non recuits

Dans le but d'étudier l'influence de la teneur de Bi_2Se_3 sur la mobilité électrique des porteurs, nous avons mesuré les paramètres électriques (résistivité électrique, constante de Hall, concentration de porteurs et mobilité électrique) en fonction de la température de mesure, de 90 à 330 K.

III.6.1 Constante de Hall

Les variations de la constante de Hall R_H en fonction de la température de mesure sont reportées sur la figure III.20. On constate que globalement, la constante de Hall augmente en valeur absolue avec la température. Toutefois, on peut remarquer qu'il existe un domaine de température proche de 100 K où la constante de Hall présente une faible pente. La longueur de ce palier varie en fonction de la teneur en Bi_2Se_3 et du niveau de dopage.

Signalons que les différentes compositions présentent des niveaux de dopages différents (Cf. Annexe V).

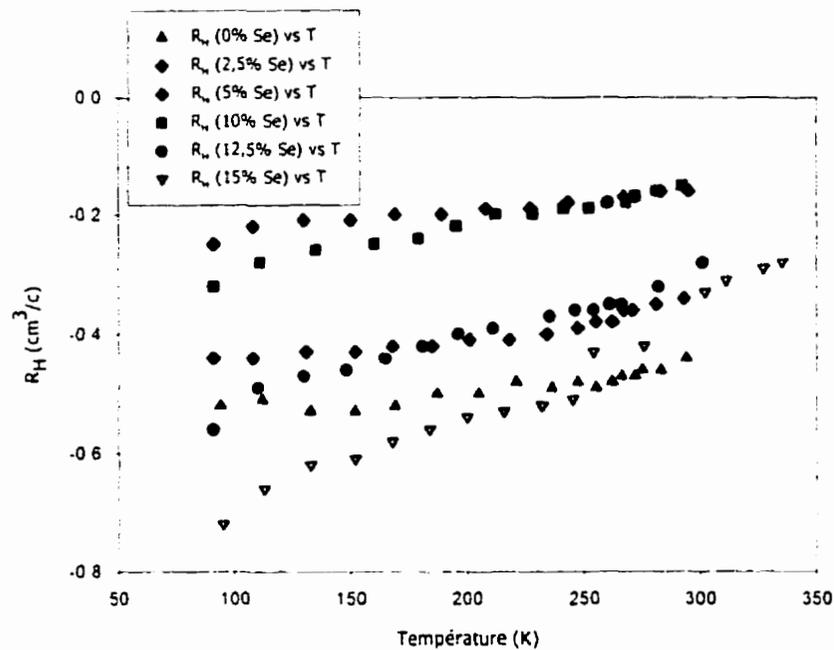


Figure III.20 : Variation de la constante de Hall en fonction de la température.

III.6.2 Concentration de porteurs

La figure III.21 présente les variations de la concentration de porteurs pour différentes compositions de sélénium en fonction de la température de mesure. Les valeurs de la concentration de porteurs sont déduites de la constante de Hall R_H à partir de la relation

suivante : $R_H = -\frac{1}{n e}$. On peut remarquer également qu'à partir de la température voisine de

250 K, il y a un changement de pente dans les courbes de la concentration des porteurs de charges qui semble indiquer la contribution d'un second type de porteurs (trous) pour les températures supérieures à 250 K, ce qui laisse présager la présence d'une conduction mixte à la température ambiante (conduction par les électrons et par les trous).

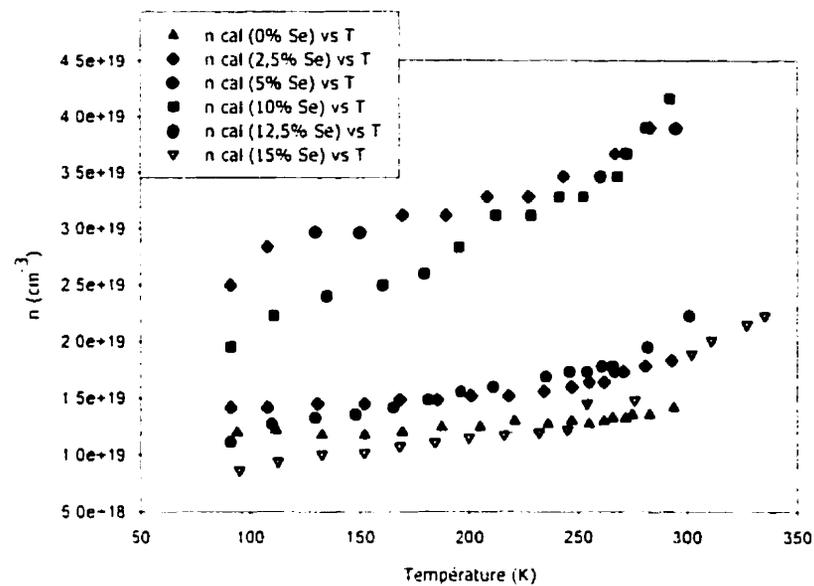


Figure III.21 : Variation de la concentration de porteurs en fonction de la température.

III.6.3 Résistivité électrique

La résistivité des échantillons étudiés, figure III.22, présente une variation monotone en fonction de la température. Dans le domaine de température où la concentration de porteurs est constante ($T < 250\text{K}$), l'évolution de la résistivité électrique est liée à l'évolution de la mobilité. Ainsi, l'augmentation de la résistivité reflète la diminution de la mobilité des porteurs de charge avec la température. Il est intéressant de noter que pour la majorité des alliages étudiés, la température voisine de 250K semblerait être la température critique à partir de laquelle on a une conduction mixte (porteurs majoritaires et minoritaires).

III.6.4 Mobilité des porteurs

La mobilité de Hall est calculée dans le cadre du modèle à un seul type de porteurs par la relation suivante : $\mu_H = \frac{1}{en\rho}$ et se déduit donc par des mesures d'effet Hall et de résistivité

électrique. Rappelons que la mobilité mesurée ainsi est une mobilité apparente au même titre

que la concentration de porteurs. En effet, si on désigne par μ la mobilité de conduction dans le cas d'un seul type de porteurs, on peut écrire que : $\sigma = n e \mu$. Ainsi, il est possible d'affirmer que dans le cas d'un seul type de porteurs, la mobilité de Hall s'identifie à la mobilité de conduction à un facteur près.

Notons que la mobilité des porteurs est indépendante du niveau du dopage (cf. figure III. 3). De ce fait, on voit clairement sur la figure III.23, l'effet destructeur de la teneur en sélénium sur la mobilité des porteurs.

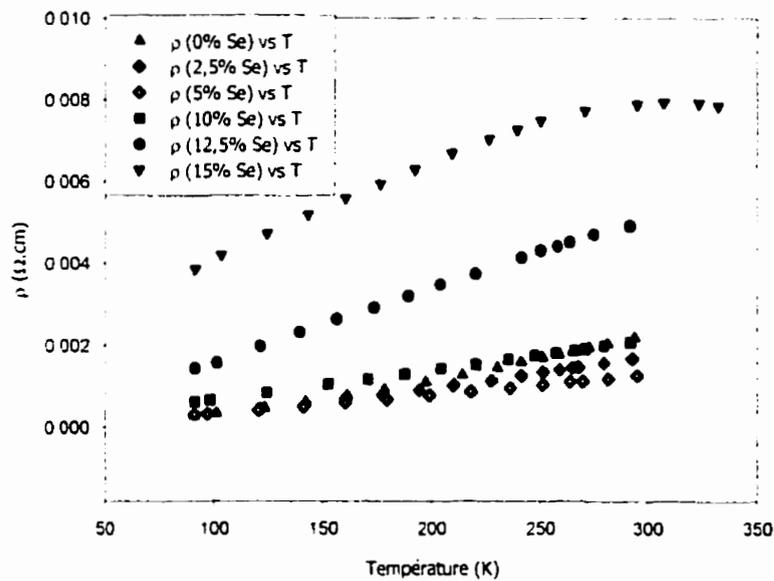


Figure III.22 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la température.

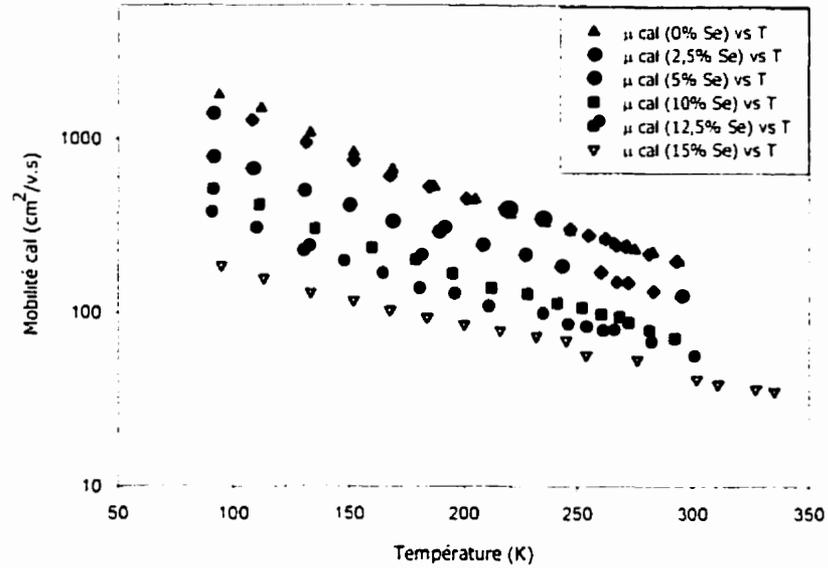


Figure III.23 : Variation de la mobilité des porteurs en fonction de la température.

Sur la figure III.24, nous avons porté la mobilité des porteurs en fonction de la teneur en Bi_2Se_3 pour différentes températures de mesure. Il est important de noter que l'écart entre les différentes mobilités diminue au fur et à mesure que la composition en Bi_2Se_3 augmente.

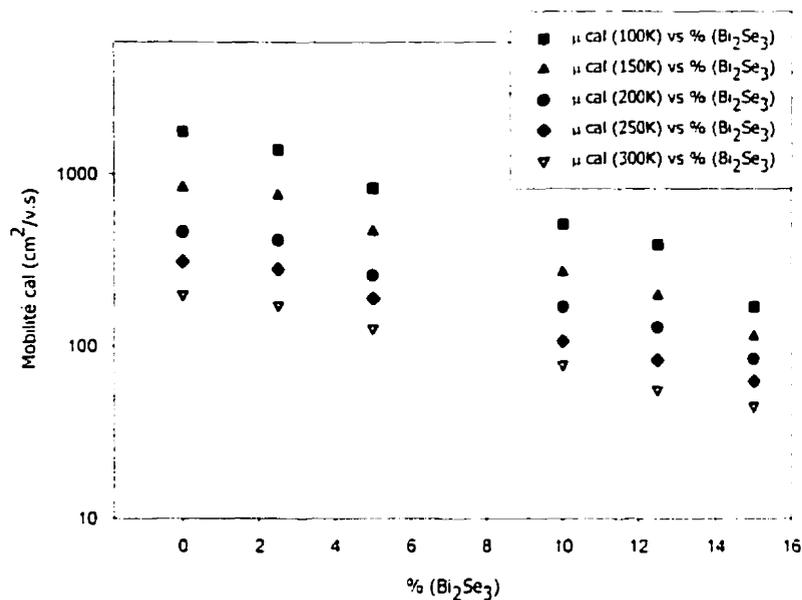


Figure III.24 : Variation de la mobilité des porteurs en fonction de la teneur en Bi₂Se₃.

B) Alliages recuits

Les différents paramètres électriques (résistivité électrique, constante de Hall, concentration de porteurs et mobilité électrique) seront étudiés à titre d'exemple sur des échantillons recuit à 450°C pendant 3 heures sous graphite (traitement thermique optimal) en fonction de la température de mesure, de 90 à 330 K. Il sera question d'étudier le comportement de la mobilité des porteurs pour un traitement thermique donné ainsi que l'influence de la teneur de Bi₂Se₃ sur la mobilité des porteurs.

III.6.5 Constante de Hall

Les variations de la constante de Hall R_H des alliages recuits à 450°C pendant 3 heures sous graphite en fonction de la température de mesure sont reportés sur la figure III.25, pour les

composés C_0 , $C_{2,5}$, C_5 , C_{10} , $C_{12,5}$, C_{15} correspondant à différents niveaux de dopages. On constate que la constante de Hall augmente avec la température et que, pour une température donnée et une composition donnée, la constante de Hall diminue pour le recuit considéré.

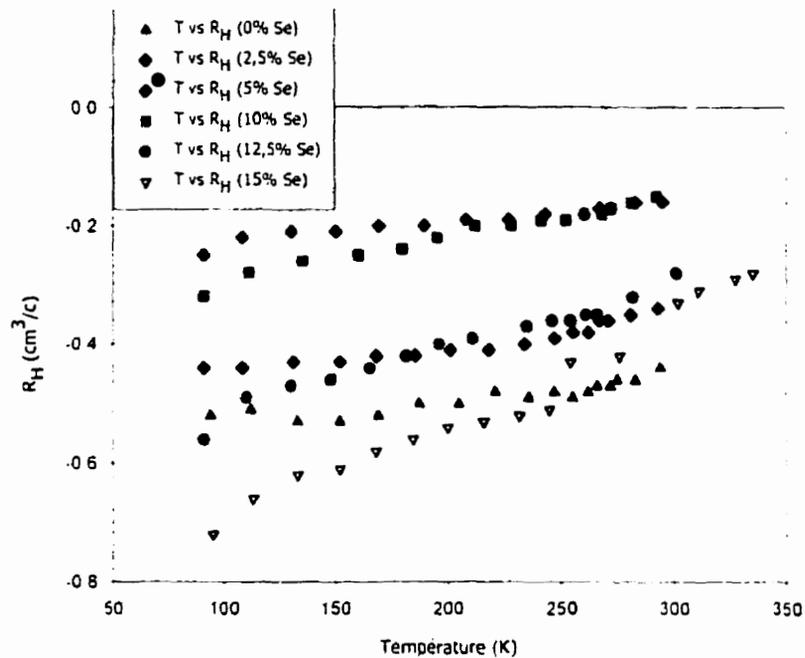


Figure III.25 : Variation de la constante de Hall en fonction de la température (450°C, 3 heures, sous graphite).

III.6.6 Concentration de porteurs

La figure III.26 présente les variations de la concentration de porteurs pour différentes compositions de sélénium en fonction de la température de mesure. Les valeurs de la concentrations de porteurs sont déduites de la constante de Hall R_H à partir de la relation

$$\text{suivante : } R_H = -\frac{1}{ne}.$$

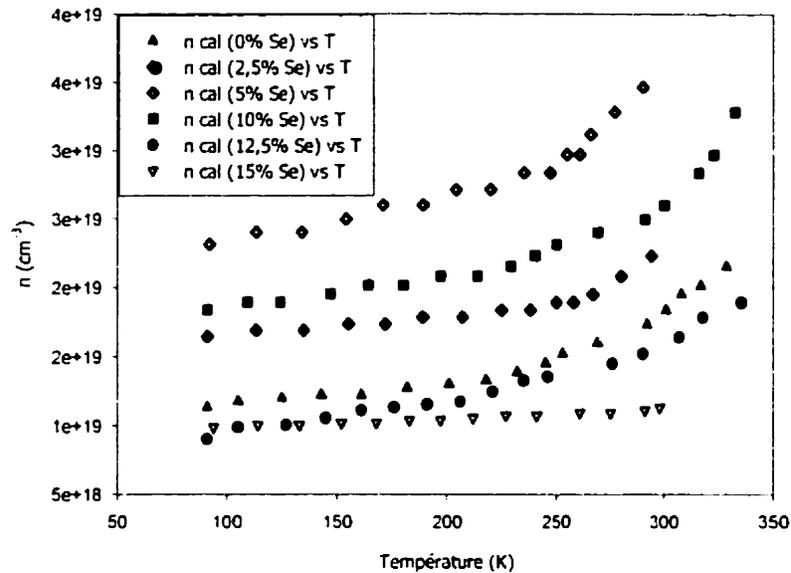


Figure III.26 : Variation de la concentration des porteurs en fonction de la température (450°C, 3 heures, sous graphite).

III.6.7 Résistivité électrique

La résistivité des échantillons étudiés, figure III.27, présente une croissance monotone en fonction de la température. Dans le régime où la concentration de porteurs est constante, l'évolution de la résistivité électrique est liée à l'évolution de la mobilité. Il est intéressant de noter la diminution de pente de la résistivité électrique au voisinage de 250 K pour les compositions en Bi_2Se_3 supérieures à 10%.

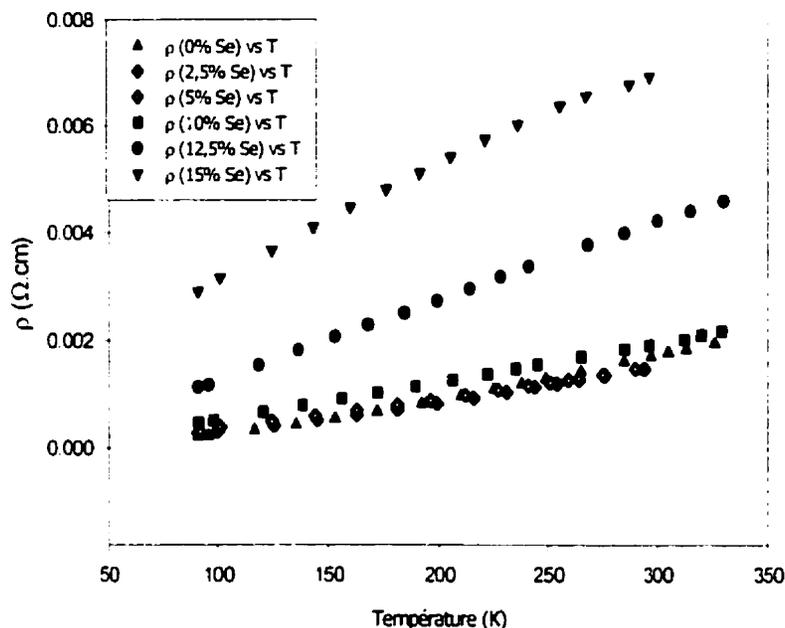


Figure III.27 : Variation de résistivité électrique en fonction de la température (450°C, 3 heures, sous graphite).

III.6.8 Mobilité des porteurs

La figure III.28 présente la variation de la mobilité des porteurs en fonction de la température de mesure. La mobilité de Hall augmente avec le recuit suite à la diminution de la résistivité. Notons que l'effet destructeur de la teneur en sélénium sur la mobilité des porteurs est moins marqué pour les échantillons qui ont subi un traitement thermique. Il semblerait que le recuit atténue l'effet du sélénium sur la mobilité des porteurs. L'alliage de grosse section (1") non recuit, 12,5% de Bi_2Se_3 , présente une mobilité supérieure à l'échantillon 12,5 % de Bi_2Se_3 recuit à 450°C pendant 3 heures sous graphite. Ceci confirme l'hypothèse que nous avons émise suite à la mesure du facteur de mérite Z plus élevé que celui d'un échantillon recuit. En effet, l'échantillon de grosse section reste dans l'extrudeuse pour qu'il subisse un refroidissement long,

et on pense que ce temps peut être perçu comme un traitement thermique subi par l'échantillon dans le dispositif d'extrusion à la fin de l'extrusion.

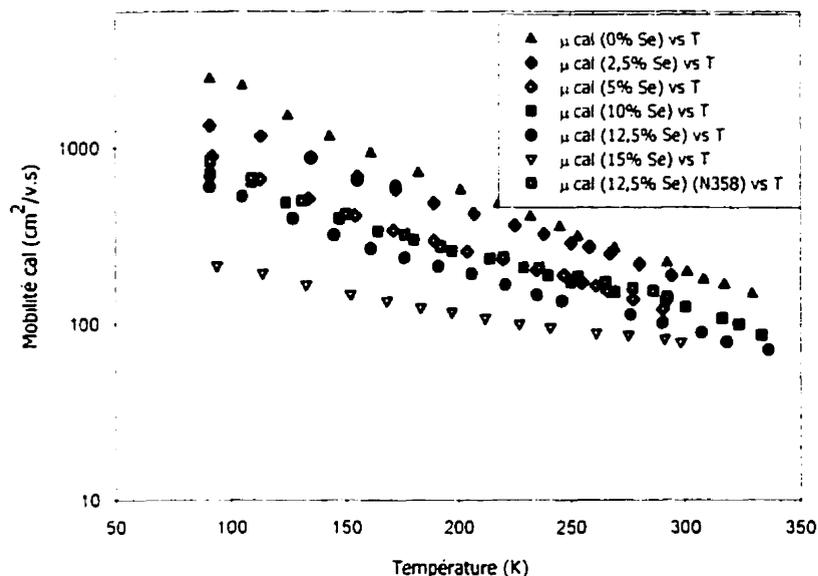


Figure III.28 : Variation de la mobilité des porteurs en fonction de la température (450°C, 3 heures, sous graphite).

Sur la figure III.29, nous avons porté la mobilité des porteurs en fonction de la teneur en Bi_2Se_3 pour différentes températures de mesures. Notons que le traitement thermique des échantillons semble diminuer l'effet destructeur du sélénium sur la mobilité des porteurs pour différents températures étant donnée l'augmentation de la mobilité des porteurs suite à la diminution des centres de diffusion pour tous les échantillons étudiés.

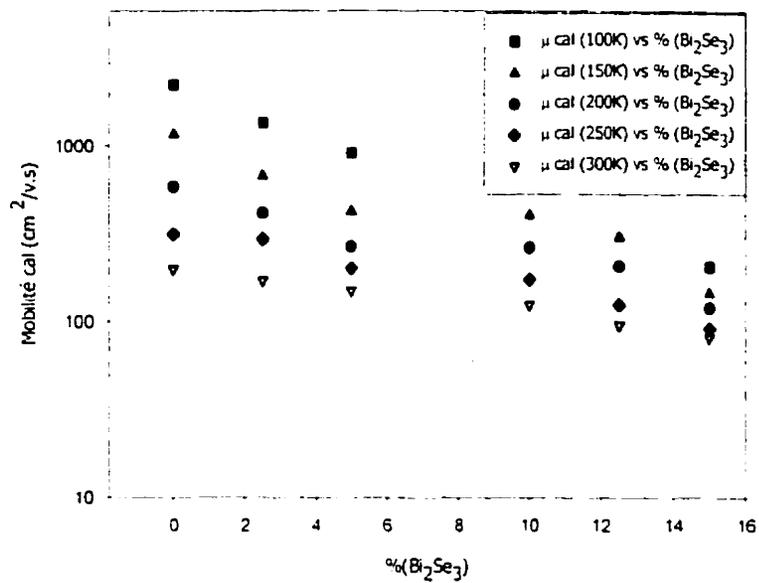


Figure III.29 : Variation de la mobilité des porteurs en fonction de la teneur en Bi₂Se₃ (450°C, 3 heures, sous graphite).

CHAPITRE IV. ANALYSE DES RÉSULTATS

IV Introduction

Les résultats expérimentaux ayant été décrits dans le chapitre précédent, nous allons maintenant développer l'analyse de ces résultats. Tout d'abord nous nous intéresserons à l'étude des variations en fonction de la température de la concentration de porteurs, de la conductivité électrique, de la constante de Hall et de la mobilité des porteurs de charges. Dans un deuxième temps, nous analyserons les variations à 300 K des paramètres thermoélectriques en fonction de la concentration de porteurs. L'ensemble de ces analyses nous permettra de dégager des idées directrices de l'optimisation des propriétés de transport.

IV.1 Analyse des paramètres électriques en fonction de la température

Nous allons nous intéresser plus particulièrement au comportement en fonction de la température de la mobilité des porteurs de charges, de la constante de Hall et de la conductivité électrique. L'évolution de ces grandeurs nous permettra de donner une première estimation du rapport de la mobilité de Hall des électrons et des trous. L'étude des lois de comportement de la mobilité des porteurs de charges doit pouvoir nous renseigner sur les mécanismes de diffusion des porteurs de charges.

IV.1.1 Analyse de la conductivité électrique

Dans le domaine de température où la concentration de porteurs est supposée constante ($100 < T < 250$ K), la conductivité électrique peut s'exprimer par (GOLDSMID 1986):

$$\sigma = \sigma_0 T^r \quad \{\text{IV-1}\}$$

où σ_0 est une constante et r un exposant de dépendance de la conductivité électrique à la température.

Le tableau IV.1 regroupe les valeurs des exposants r et Δr en fonction de la composition des alliages pour des alliages non recuits obtenues à partir de la courbe $Ln(\sigma)$ en fonction du $Ln(T)$.

Tableau IV.1 : Valeurs de r et Δr pour les alliages non recuits calculées à partir des mesures de la conductivité électrique en fonction de la température ($100 < T < 250$ K).

%(Bi_2Se_3)	C_0	$C_{2,5}$	C_5	C_{10}	$C_{12,5}$	C_{15}
r	-1,82	-1,54	-1,48	-1,56	-1,61	-1,31
Δr	$\pm 0,03$					

Dans le cas où la concentration des porteurs n'est plus constante et qu'on a une conduction mixte par les porteurs majoritaires et minoritaires, la conductivité totale peut s'écrire comme :

$$\sigma = n e \mu_n + p e \mu_p \quad \{IV-2\}$$

Les figures IV.1, IV.2 et IV.3 montrent les variations respectives de la conductivité électrique, la constante de Hall et la mobilité des porteurs en fonction de la température de mesure pour une composition de 15 % (Bi_2Se_3) et un niveau de dopage de 2 g de SbI_3 dans un lot de 1,816 kg.

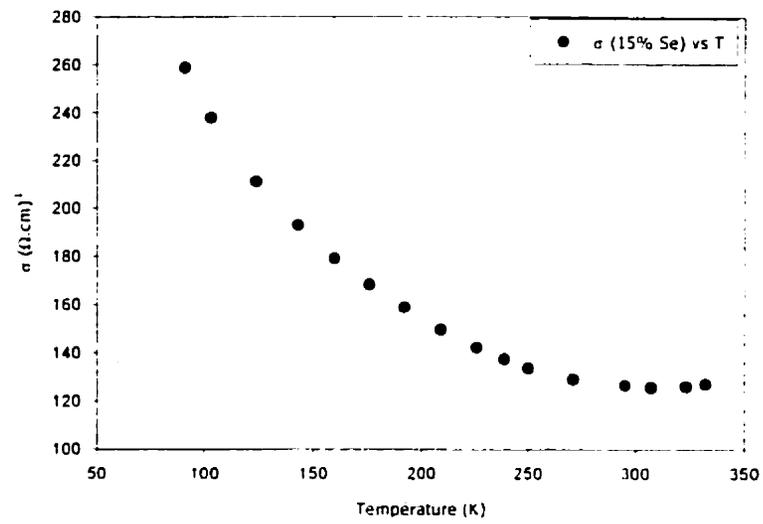


Figure IV.1 : Variation de la conductivité électrique en fonction de la température de mesure.

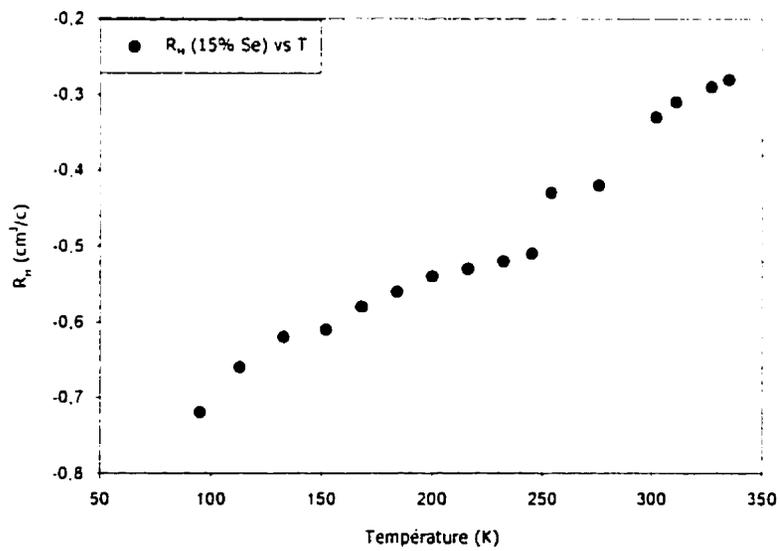


Figure IV.2 : Variation de la constante de Hall en fonction de la température de mesure.

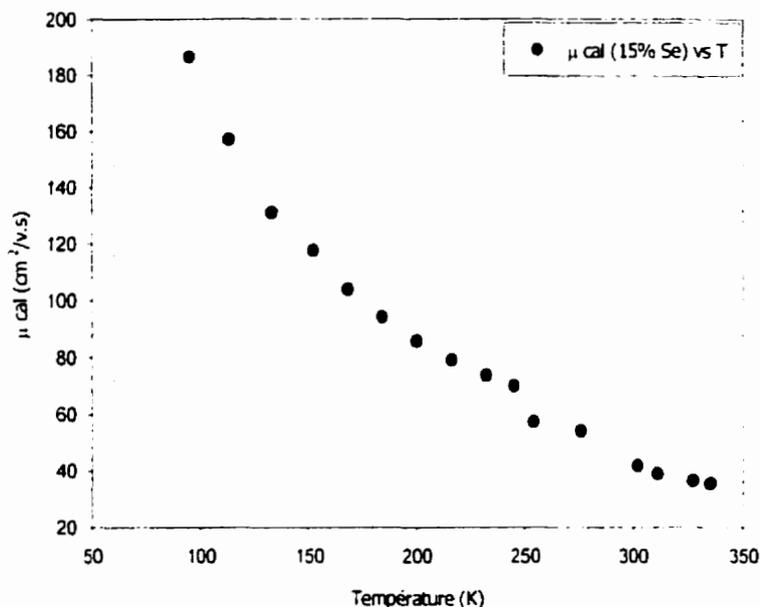


Figure IV.3 : Variation de la mobilité des porteurs en fonction de la température de mesure.

Notons sur les figure IV.1, IV.2 et IV.3 l'existence du régime intrinsèque vraisemblablement dû à la contribution des porteurs minoritaires (les trous), qui se manifeste à partir de la température voisine de 250 K, ce qui explique l'augmentation de la conductivité électrique. Une analyse approfondie de ces grandeurs nous permettra d'estimer le rapport des mobilités des porteurs dans nos alliages (Cf.IV.1.4).

IV.1.2 Analyse de la constante de Hall

La variation de la constante de Hall en fonction de la température indique (Cf.III.6) l'existence de porteurs minoritaires à partir de la température voisine de 250 K. Nous allons tenter d'estimer leur influence. L'équation donnant la constante de Hall lorsque la bande de valence et la bande de conduction interviennent s'écrit :

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{p \mu_p^2 - n \mu_n^2}{(p \mu_p + n \mu_n)^2} \quad \{\text{IV-3}\}$$

où n et p désignent les contributions relatives des électrons et des trous respectivement.

Nous poserons : $b_\mu = \frac{\mu_n}{\mu_p}$

On obtient alors :

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{p-n(b_\mu)^2}{(p+n(b_\mu))^2} \quad \{\text{IV-4}\}$$

Nous allons à présent tenter de donner une estimation du rapport b_μ des mobilités. La conductivité électrique des s'écrit, dans le cas d'une conduction mixte, de la façon suivante :

$$\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p \quad \{\text{IV-5}\}$$

Soit encore :

$$\sigma = e\mu_n \left[n + \frac{p}{b_\mu} \right] \quad \{\text{IV-6}\}$$

Ainsi, à partir des équations {VI-4} et {VI-6} nous obtenons :

$$b_\mu = \frac{\frac{\sigma}{e\mu_n} - n}{\frac{\sigma}{e\mu_n^2} + n} \quad \{\text{IV-7}\}$$

où n désigne la concentration de porteurs extrinsèques, μ_n la valeur de la mobilité des porteurs, R_H la constante de Hall et σ la conductivité électrique. Toutes ces valeurs sont obtenues par extrapolation à 300 K.

IV.1.3 Analyse de la mobilité des porteurs

Nous allons nous intéresser plus particulièrement au comportement de la mobilité des porteurs en fonction de la température.

A) Paramètre de diffusion

Dans la région où la concentration de porteurs est supposée constante ($100 < T < 250$ K), la mobilité de Hall peut s'exprimer par (GOLDSMID 1986):

$$\mu = \mu_0 T^r \quad \text{\{IV-8\}}$$

où μ_0 est une constante et r étant un exposant de dépendance de la mobilité des porteurs en fonction de la température.

Dans la région où la concentration de porteurs varie ($250 < T < 330$ K), la mobilité de Hall peut s'écrire comme (HYUN 1998) :

$$\mu_{eff} = \frac{2}{3} \left(\frac{m^*}{2} \right)^{-1} l_p(T) (k_B T)^r \left(\frac{e}{m^*} \right) \frac{F_{s-1}(\xi)}{F_1(\xi)} \quad \text{\{IV-9\}}$$

où $l_p(T)$ représente le libre parcours moyen des porteurs ($l_p(T) \propto 1/T$).

Dans ce cas, la mobilité des porteurs de charges effectives peut être écrite comme :

$$\mu_{eff} = \mu_0 T^{(r-1)} \quad \text{\{IV-10\}}$$

Qui s'écrit encore comme : $\mu_{eff} = \mu_0 T^r \quad \text{\{IV-11\}}$

où $r' = (r-1)$ et $s = r+1$, s étant le paramètre de diffusion des porteurs de charges.

Les tableaux IV.2 et IV.3 rassemblent les valeurs des exposants r et r' ainsi que Δr et $\Delta r'$ en fonction de la composition de l'alliage et du niveau de dopage pour des alliages non recuit et recuit à 450°C pendant 3 heures sous graphite.

Tableau IV.2 : Valeurs de r , r' , Δr et $\Delta r'$ pour les alliages non recuits calculées à partir des mesures de la mobilité des porteurs en fonction de la température.

%(Bi_2Se_3)	C_0	$C_{2,5}$	C_5	C_{10}	$C_{12,5}$	C_{15}
r	-1,89	-1,71	-1,53	-1,62	-1,51	-1,27
Δr	$\pm 0,06$					
r'	-2,74	-2,56	-2,26	-2,65	-2,43	-1,98
$\Delta r'$	$\pm 0,07$					

Tableau IV.3 : Valeurs de r , r' , Δr et $\Delta r'$ pour les alliages recuits calculées à partir des mesures de la mobilité des porteurs en fonction de la température.

%(Bi_2Se_3)	C_0	$C_{2,5}$	C_5	C_{10}	$C_{12,5}$	C_{15}
r	-2,03	-1,74	-1,63	-1,71	-1,56	-1,30
Δr	$\pm 0,05$					
r'	-2,87	-2,68	-2,70	-2,76	-2,39	-2,07
$\Delta r'$	$\pm 0,06$					

Nous pouvons constater que les valeurs de r sont voisines de la valeur de -1,5. Cette valeur est prévue par la loi classique pour un mécanisme de diffusion des porteurs par les phonons acoustiques.

Les écarts par rapport à cette loi sont engendrés par plusieurs mécanismes de diffusion qui sont susceptibles d'opérer simultanément.

Nous pouvons considérer entre autre :

- ✓ Combinaisons des mécanismes de diffusion par les phonons optiques et acoustiques.
- ✓ Diffusion mixte par les phonons acoustiques et les impuretés ionisées.
- ✓ Diffusion par un processus à deux phonons.
- ✓ Diffusion par des processus à un phonon en supposant que la masse effective varie avec la température.

Le premier mécanisme cité ci-dessus entraîne une décroissance plus accentuée de la mobilité des porteurs en fonction de la température, ce que nous observons effectivement dans le cas de nos alliages (non recuits et recuits). Nous pouvons constater que c'est le cas de nos échantillons puisque la valeur de r est supérieure à 1,5 et est calculée dans ce cas sur la gamme de température 100 – 250 K, sauf pour la composition de 15% de sélénium. Ce mécanisme de diffusion semble donc susceptible d'opérer dans nos échantillons pour les compositions de 2,5% à 12,5% de Bi_2Se_3 .

Si l'on considère la diffusion par les impuretés ionisées, ce mécanisme conduit à une variation de la mobilité en $T^{1.5}$. Nous constatons que les valeurs obtenues pour l'exposant r sont majoritairement inférieures à -1,5. Ceci serait donc en parfait accord avec une influence faible mais non négligeable du mécanisme de diffusion par les impuretés ionisées.

Le troisième mécanisme de diffusion (GOLDSMID 1986) donne lieu à une variation de la mobilité des porteurs en fonction de la température en T^{-2} . Pour la valeur la plus élevée de $r \approx -1,9$ pour le Bi_2Te_3 pur, elle peut être attribuée à un processus de diffusion à deux phonons.

Enfin, en ce qui concerne, la variation de la masse effective avec la température et la compositions en sélénium, différents auteurs (GOLTSMAN 1972, GOLTSMAN 1970) qui se sont penchés sur cette question considèrent que la masse effective ne dépend que très faiblement de la température et de la teneur en Bi_2Se_3 dans la cas des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$.

Nous pouvons encore citer d'autres phénomènes susceptibles à des écarts de la loi en $T^{-1.5}$ pour la diffusion par les phonons acoustiques, comme la non parabolicité de la bande de conduction ou un effet dû aux transitions interbandes.

Pour les alliages ayant subi un traitement thermique, les valeurs du paramètre de diffusion sont toutes supérieures à celles calculées dans le cas des échantillons non recuits (Cf. tableaux IV.2 et IV.3), ceci vraisemblablement dû à la diminution des défauts (intrinsèques et extrinsèques) suite au traitement thermique.

En conclusion, il semble clair que le mécanisme de diffusion prépondérant dans nos échantillons est dû aux phonons acoustiques. En ce qui concerne les écarts par rapport à la loi résultant de ce mécanisme, nous pouvons dire qu'il s'agit d'un problème complexe mais qu'il semblerait qu'il y ait une faible contribution des phonons optiques et des impuretés ionisées.

B) Influence de la teneur en Bi_2Se_3 sur la mobilité des porteurs

La figure IV.4 montre la variation de la mobilité de Hall pour les électrons calculée d'après les valeurs de la constante de Hall et de la résistivité électrique en fonction de la température (Cf. section III.6). On peut constater que mise à part la courbe correspondant au Bi_2Te_3 , toutes les autres courbes présentent la même pente dans la gamme de température allant de 90 à 250 K, ce qui indique la conservation du mécanisme de diffusion des porteurs de charge pour toutes les compositions étudiées. Dans le but de caractériser la diffusion des électrons, nous avons interprété nos résultats sur un modèle basé sur trois mécanismes : diffusion sur les centres ionisés, diffusion sur les phonons acoustiques et diffusion sur les phonons optiques. La superposition de ces trois mécanismes donne la valeur du paramètre r dans l'expression $\mu = \mu_0 T^r$ comprise entre $-1,5$ et $-1,6$. Ceci correspond à un mécanisme de diffusion des porteurs dominants par les phonon acoustiques et optiques (GOLDSMID 1986).

La diminution de la mobilité des électrons avec l'augmentation de la teneur en sélénium dans les alliages considérés semble logique étant donné que la valeur de l'électronégativité du Se diffère

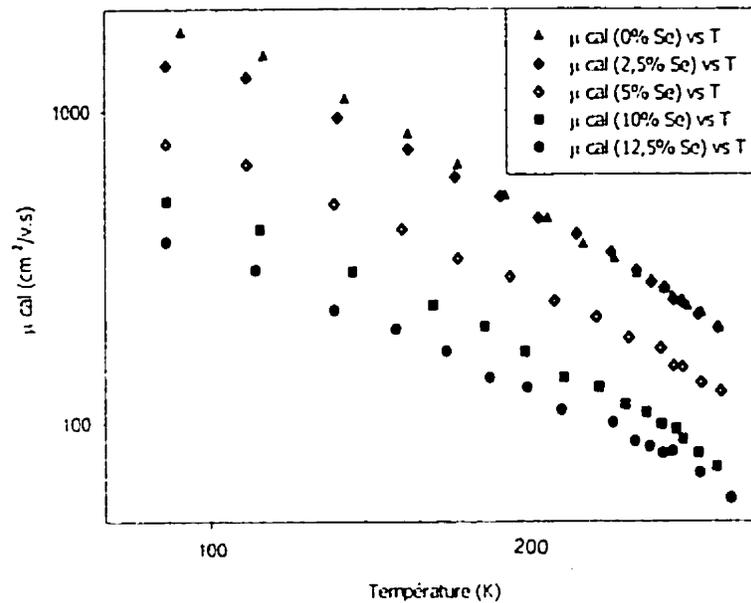


Figure IV.4 : Variation de la mobilité des électrons avec la température pour les alliages $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$, ($x = 0, 0.025, 0.05, 0.10, 0.125$) non recuit.

de celle du Te. La substitution d'un atome par l'autre induit l'apparition d'une grande quantité de centres de diffusion avec la charge électrique effective différente de zéro. Suite au formalisme traditionnel de diffusion de porteurs (SLACK1995), on peut écrire :

$$\mu_{\text{e}^-}^{\text{al}} = \mu_{\text{bin}}^{\text{al}} + \mu_{\text{alliage}}^{\text{al}} \quad \{\text{IV-12}\}$$

où $\mu_{\text{e}^-}^{\text{al}}$: représente la valeur de la mobilité des électrons pour l'alliage ternaire qui peut être mesurée expérimentalement.

μ_{bin} : représente la mobilité des électrons dans l'alliage binaire de référence produit dans les mêmes conditions que l'alliage ternaire.

$\mu_{alliage}$: représente la mobilité effective qui représente la diffusion des électrons induit par l'addition du troisième élément dans l'alliage de base binaire (Se dans le système $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$).

D'après les auteurs (SLACK 1995, ROWE 1994), $\mu_{alliage}$ peut être écrite sous la forme :

$$\mu_{alliage} = \frac{\mu_a}{4x(1-x)} \left(\frac{300}{T} \right)^{0.5} \quad \text{\{IV-13\}}$$

avec
$$\mu_a = \frac{C}{(\Delta\chi)^2} \quad \text{\{IV-14\}}$$

où x : représente la concentration molaire du troisième élément dans l'alliage

$\Delta\chi$: représente la différence d'électronégativité entre les atomes substitués et les atomes substituants.

C : constante qui dépend du type d'alliage.

Selon (SLACK 1995), pour la substitution du tellure par le sélénium dans le réseau de base de Bi_2Te_3 monocristallin :

$$C = 7,5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}, \Delta\chi = \chi(\text{Se}) - \chi(\text{Te}) = 0,15, \mu_a = 333 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{\{IV-15\}}$$

Le tableau IV.4 rassemble les valeurs de $\mu_{alliage}$ calculées d'après les expressions {\IV-13} et {\IV-14} pour quelques températures et compositions d'alliages $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$.

La valeur totale de la mobilité des électrons pour l'alliage ternaire $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$ peut être calculée à partir de l'équation {\IV-12}, les valeurs présentées dans le tableau IV.4 et les valeurs de μ expérimentales mesurées pour Bi_2Te_3 pur.

Tableau IV.4 : $\mu_{alliage}$ calculée (cm²/v.s)

% (Bi ₂ Se ₃)	100 K	200 K	300 K
2,5%	5908	4166	3415
5%	3031	2137	1752
10%	1600	1129	925

La figure IV.5-a présente la variation de la mobilité des électrons en fonction de la teneur en sélénium dans l'alliage pour les températures : 100 K, 200 K et 300 K. Les courbes en ligne continues présentent les mêmes variations calculées à partir de l'équation {IV-12}.

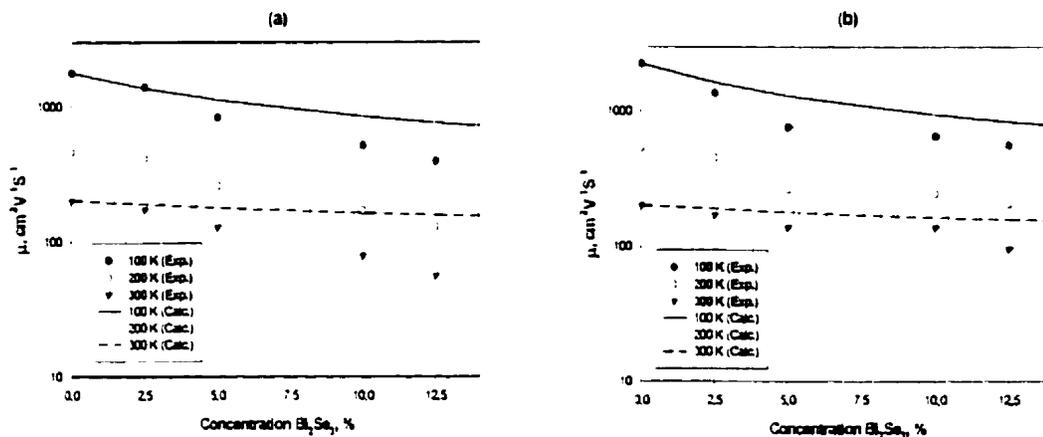


Figure IV.5 : Variation de la mobilité des électrons en fonction de la teneur en sélénium pour les alliages Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃, pour les température : 100 K, 200 K, 300 K. Les points représentent les valeurs expérimentales et les courbes représentent les variations calculées pour les mêmes températures. (a) : correspond aux alliages extrudés. (b) : correspond aux alliages extrudés et recuits à 450°C pendant 3 heures.

Il est clair que la diminution de la mobilité expérimentale avec l'augmentation de la teneur en sélénium dans l'alliage est plus marquée que pour la courbe théorique. Ceci semble une

indication que le fait d'ajouter le sélénium dans l'alliage produit non seulement des centres de diffusion des électrons dus à la différence d'électronégativité entre les atomes de tellure et de sélénium mais aussi la création d'autres types de centres de diffusion.

Il nous semble logique que la nature de ces centres de diffusion provienne du procédé d'extrusion. En effet, lors de l'extrusion, l'alliage subit une déformation plastique qui engendre des défauts microstructuraux. La probabilité de création de défauts dans les alliages ternaires est plus élevée que celle dans le matériau binaire Bi_2Te_3 pur. Ces défauts peuvent être non seulement des défauts ponctuels mais aussi linéaires et planaires (dislocations, joints de grains,). Tous ces défauts jouent tous un rôle de centre de diffusion des électrons.

Afin de vérifier notre hypothèse de la nature de la diffusion des électrons additionnels, nous avons effectué les mesures de Hall sur les échantillons ayant subi un traitement thermique à 450°C pendant 3 heures dans l'atmosphère de gaz inerte. Les échantillons pour ces mesures ont été découpés à partir de la même tige d'extrusion que les échantillons mesurés auparavant. Après le traitement thermique on s'attend à une augmentation de l'ordre dans la structure du matériau et une diminution des centres de diffusion des électrons. Il semblerait que le traitement thermique ne peut pas modifier la concentration des centres de diffusion dus à la différence d'électronégativité des atomes de Te et Se.

À la figure IV.5-b, nous avons présenté les variations de la mobilité des électrons en fonction de la teneur en Se dans l'alliage pour les échantillons recuits. Il est évident qu'après le recuit, tous les échantillons montrent une augmentation de la mobilité totale des électrons et une meilleure correspondance entre les résultats expérimentaux et les courbes théoriques.

Après le traitement thermique, les valeurs de r qui caractérisent la diffusion des porteurs est comprise entre -1.7 et -1.6 . L'augmentation de la valeur absolue de r indique que la

contribution de diffusion sur les centres de diffusion ionisés est plus faible dans la diffusion totale des électrons.

IV.1.4 Estimation du rapport des mobilités des porteurs $b_u = \frac{\mu_n}{\mu_p}$

L'équation {IV-7} donne l'expression du rapport des mobilités en fonction des grandeurs électriques du matériau. L'estimation de ce rapport nous permettra d'évaluer les concentrations réelles des porteurs de charges (électrons et trous) dans nos alliages à 300 K.

En effet, à partir des relations {IV-4} et {IV-5} et en tenant compte de l'équation de neutralité électrique qui s'écrit pour un matériau type n comme (GOLDSMID 1986):

$$n = p + n_s \quad \text{\{IV-12\}}$$

où n_s désigne la concentration de porteurs à saturation correspondant à la concentration des donneurs dans le régime extrinsèque déterminée à partir de la mesure de Hall en fonction de la température.

Après développement du calcul du système des deux équations {IV-4} et {IV-5} on trouve :

$$\mu_p = \frac{R_H \sigma^2 + \sigma_n \mu_n}{\sigma - \sigma_n} \quad \text{et} \quad p = \frac{\sigma - \sigma_n}{e \mu_p} \quad \text{\{IV-13\}}$$

Connaissant les paramètres (constante de Hall, conductivité électrique et la mobilité des porteurs) déduits à partir des mesures électriques en fonction de la température extrapolés à 300 K, on peut calculer la mobilité et la concentration des trous selon l'équation {IV-13}. La connaissance de la concentration des trous on peut calculer la concentration réelle des électrons à 300 K à partir de la relation {IV-12}.

Les résultats obtenus à partir de ce calcul sont reportés dans le tableau IV.5 pour la composition de 15% de Bi_2Se_3 non recuit pour la température ambiante (300 K).

Tableau IV.5 : Valeurs des concentrations de porteurs calculées dans le cadre du modèle à deux porteurs.

Température (K)	σ_n ($\Omega.\text{cm}$) ⁻¹	σ ($\Omega.\text{cm}$) ⁻¹	μ_n cm ² /V.s	μ_p cm ² /V.s	R_H cm ³ /C	$b_\mu = \mu_n / \mu_p$	p cm ⁻³ 10 ¹⁷	n cm ⁻³ 10 ¹⁹
300 K	119	126	56,2	251	-0,335	0,224	1,1	1,35

Nous pouvons constater que la valeur de b_μ pour la température de mesure reste inférieure à 1, les trous sont donc plus rapides que les électrons à 300 K.

Il convient de souligner la difficulté d'estimer le rapport des mobilités. En effet, l'erreur sur la détermination de la conductivité électrique des électrons à partir des courbes de la conductivité en fonction de la température engendre des variations énormes sur le rapport des mobilités b_μ .

IV.2 Analyse des paramètres thermoélectriques à 300 K

Nous allons dans cette partie du chapitre, nous intéresser à l'analyse des variations à 300 K de la conductivité électrique, du coefficient de Seebeck, de la conductivité thermique et du facteur de mérite dans nos différentes compositions. Cette discussion nous permettra de compléter nos connaissances sur les propriétés de transport, par l'intermédiaire du coefficient de Seebeck et de la conductivité thermique du réseau et de dégager quelques idées en ce qui concerne les phénomènes de transport dans les matériaux polycristallins élaborés par extrusion.

IV.2.1 Analyse de la conductivité électrique

Il est intéressant de noter qu'à concentration de porteurs égale, la conductivité mesurée sur Bi_2Te_3 pur est plus élevée que la conductivité des compositions $\text{C}_{12,5}$ et C_{15} . Cela est expliqué par

la chute de la mobilité des porteurs de charges lorsque l'on introduit du sélénium dans le réseau de Bi_2Te_3 .

IV.2.2 Analyse du coefficient de Seebeck

Le comportement du coefficient de Seebeck α en fonction de la concentration de porteurs permet également d'accéder à des renseignements concernant la densité d'états électronique N_c et de masse effective m_n^* .

Ainsi, si l'on se restreint au domaine de conduction extrinsèque ($T < 250\text{K}$), il est possible d'observer un comportement linéaire de α en fonction de $\ln(n)$. Nous rappelons que dans le cas de la composition de 12,5% de Bi_2Se_3 , le domaine extrinsèque s'étend jusqu'à environ 250 K (Cf. figure IV.6).

On peut remarquer que l'évolution globale du coefficient de Seebeck α_{11} reste la même pour le composé $\text{C}_{12,5}$; en effet $|\alpha_{11}|$ diminue lorsque la concentration de porteurs augmente.

Comme on l'a signalé dans le chapitre I, pour un matériau de type n et pour des faibles concentrations de porteurs, le coefficient de Seebeck pour un seul type de porteur peut s'écrire comme (BHANDARI 1995) :

$$\alpha = -\frac{k_B}{e} \left[s + \frac{5}{2} + \ln\left(\frac{N_c}{n}\right) \right] \quad \{\text{IV-14}\}$$

et

$$N_c = 2 \left(\frac{m_n^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^3 \quad \{\text{IV-15}\}$$

où N_c est la densité effective de l'état dans la bande de conduction, $s = r + l$ est le paramètre de diffusion des porteurs de charge et k_B est la constante Boltzman. L'équation {IV-14} nous indique que la dépendance de α en fonction de n est linéaire dans le repère $(\alpha, \ln(n))$. La

pente de cette droite égale $\frac{k_B}{e}$ (196 μV). D'après le point d'intersection de cette droite avec l'axe de concentration de porteurs il est possible de déduire la valeur de N_c . En utilisant $r \cong -1,47$ et $s = -0,47$, valeurs moyennes calculées à partir des courbes de la mobilité des porteurs en fonction de la température dans le régime extrinsèque, nous obtenons $N_c \cong 3,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à 240 K.

$$\text{et } n(300\text{K}) = N_c(240\text{K}) \left(\frac{300}{240} \right)^2 = 4,76 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

À partir de la relation {IV-15} nous pouvons calculer la masse effective de densité d'états m_n^* .

Ainsi on obtient $m_n^* \cong 1,5 m_0$,

où m_0 étant la masse de l'électron libre.

Par ailleurs, si on s'intéresse maintenant à l'estimation du niveau de Fermi dans la composition de 12,5% de Bi_2Se_3 à 300 K, la valeur de la concentration de porteurs n minimale à 300 K (obtenue à partir du modèle de deux porteurs) est d'environ $2,8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. La valeur du niveau de Fermi correspondant à cette concentration peut être obtenue à partir de la relation suivante (GOLDSMID 1986) :

$$n(300\text{K}) = N_c(300\text{K}) \exp\left(\frac{E_F}{k_B T}\right) \quad \{\text{IV-16}\}$$

où E_F représente l'énergie de Fermi. Si l'on prend la valeur de la densité d'états effective N_c calculée auparavant, on déduit le niveau de Fermi à partir de la relation {IV-16} à $-32,5 \text{ meV}$. L'origine des énergies est prise au bas de la bande de conduction et nous comptons positivement les énergies vers l'intérieur de cette bande. La largeur de la bande interdite estimée dans nos alliages de compositions 12,5% de Bi_2Se_3 est de l'ordre de 190 meV. Le niveau de Fermi est donc relativement proche au bas de la bande de conduction et l'on peut

donc admettre que la composition de 12,5% de séiénium étudiée présente un caractère semi-dégénéré.

Dans le cadre du modèle d'un seul type de porteurs, les conditions d'élaboration des matériaux thermoélectriques fixent la position de la droite $\alpha - \log(n)$. Pour augmenter la performance des matériaux thermoélectriques il nous faut optimiser la structure du matériau de type n afin de réduire considérablement les concentrations des centres de diffusion d'électrons.

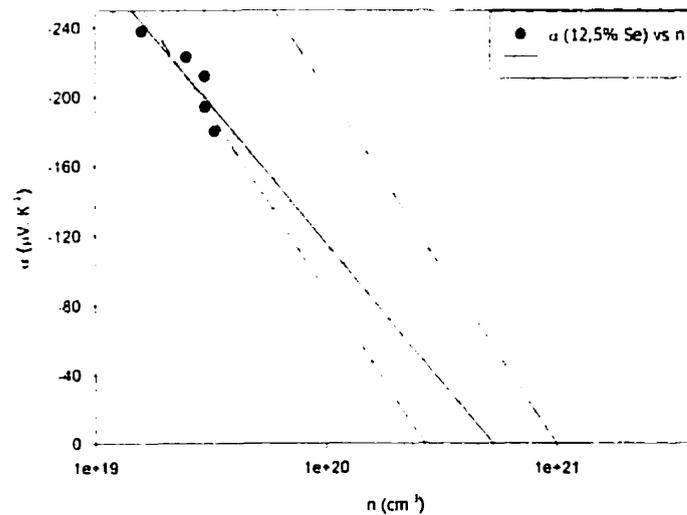


Figure IV.6 : Variation du coefficient de Seebeck en fonction de la concentration des porteurs à 240K (courbe en continue représente la régression linéaire et en pointillé la courbe théorique).

IV.2.3 Analyse de la conductivité thermique

Comme nous l'avons déjà signalé (Cf. chapitre I), la conductivité thermique totale résulte de trois contributions qui sont dues aux vibrations du réseau, au mouvement des porteurs de

charges et à la diffusion des paires électrons-trous, cette dernière contribution pouvant être négligée comme on l'a montré auparavant.

Dans ce cas l'expression de la conductivité thermique s'écrit comme :

$$\lambda = \lambda_R + \lambda_{v,l} \quad \text{\{IV-17\}}$$

où

$$\lambda_{v,l} = L \sigma T = \mathfrak{L} \left(\frac{k_B}{e} \right) \sigma T \quad \text{\{IV-18\}}$$

avec L : nombre de Lorenz, \mathfrak{L} : facteur de Lorenz et σ : conductivité électrique.

La figure IV.7 représente la variation de la conductivité thermique λ en fonction de la concentration de porteurs pour les compositions $C_{12,5}$ et C_{15} .

Il nous est donc possible d'obtenir une valeur indicative de la contribution du réseau λ_R à la conductivité thermique totale par extrapolation de la droite $\lambda = f(n)$ à concentration de porteurs nulle. Ainsi λ_R est estimé $1,06 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour la composition $C_{12,5}$ et à $0,96 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour la composition C_{15} . La conductivité thermique du réseau dans Bi_2Te_3 pur est estimée (GOLDSMID 1986) à $1,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Nous pouvons remarquer que, conformément à ce que nous attendions, la conductivité thermique du réseau diminue avec l'introduction du Bi_2Se_3 dans Bi_2Te_3 Ceci semble confirmer les prédictions de (GOLDSMID 1986) concernant l'influence de la teneur en sélénium sur la conductivité thermique des alliages thermoélectriques. Toutefois, cette diminution est beaucoup plus rapide entre Bi_2Te_3 et le $C_{12,5}$ qu'entre $C_{12,5}$ et C_{15} .

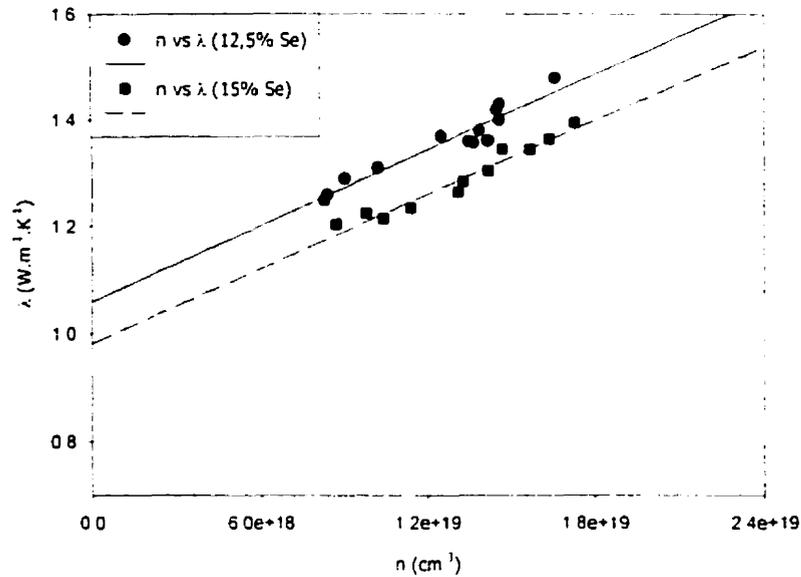


Figure IV.7 : Variation de la conductivité thermique en fonction de la concentration de porteurs.

IV.2.4 Analyse du coefficient de mérite

Sur la figure VI.8, nous avons représenté la variation du facteur de mérite en fonction de la concentration de porteurs pour différentes compositions de Bi_2Se_3 (C_{10} , $C_{12,5}$, C_{15}) non recuits. Nous constatons que l'introduction de Bi_2Se_3 dans Bi_2Te_3 permet d'améliorer le facteur de mérite dans nos alliages. Par ailleurs, (CARLE 1992) a montré que la valeur optimale du facteur de mérite Z pour le tellure de bismuth se traduisait par un pic étroit et pointu, imposant de la sorte un contrôle très strict de la concentration de porteurs, c'est-à-dire dans tout le procédé d'élaboration. Dans notre cas et pour les compositions de sélénium considérées, le facteur de mérite reste intéressant pour une gamme de concentrations de porteurs plus étendue autour du maximum. Ceci est capital en vue d'un développement industriel de la méthode d'élaboration de nos matériaux, car cela autorise un contrôle moins strict du niveau du dopage et une sensibilité moindre à ses éventuelles variations.

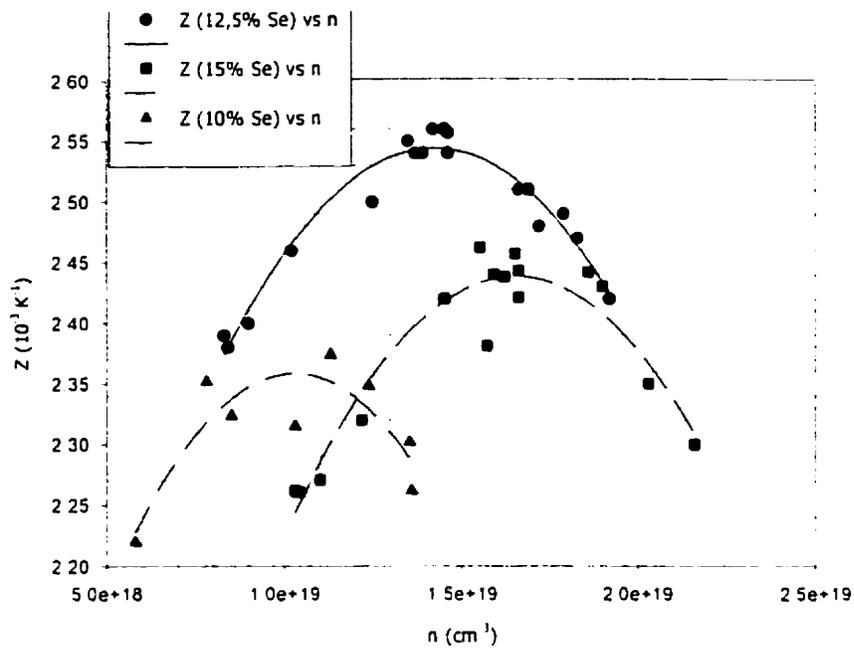


Figure IV.8 : Variation du facteur de mérite Z en fonction de la concentration de porteurs pour les compositions en Bi_2Se_3 (C_{10} , $C_{12,5}$, C_{15}).

CONCLUSION

Il a été montré depuis longtemps que les alliages bismuth-tellure monocristallins possèdent des performances thermoélectriques intéressantes, plus particulièrement à la température ambiante.

Ce travail a porté sur la caractérisation des alliages polycristallins (type n) du système ternaire $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ produits par extrusion. Le but est l'étude des propriétés thermoélectriques.

Pour caractériser nos échantillons nous avons mesuré à température ambiante le coefficient de Seebeck, la résistivité électrique, la conductivité thermique et le facteur de mérite dans la direction parallèle à l'axe d'extrusion. Les résultats sont présentés en fonction de la quantité de dopant SbI_3 introduit dans le matériau et de la concentration de porteurs à 300 K.

Par des mesures d'effet Hall, nous avons également pu obtenir la résistivité électrique, la concentration de porteurs et la mobilité des porteurs de 90 à 330 K. L'ensemble des échantillons caractérisés présentent une conductivité mixte au voisinage de la température ambiante.

Le facteur de mérite maximum obtenu correspond à $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ pour la composition de 12,5 % de sélénium. La diminution de la conductivité thermique liée à la diminution de la contribution du réseau est compensée par une diminution de la mobilité des porteurs. Toutefois, on peut noter que les valeurs du facteur de mérite restent intéressantes sur un domaine plus large de concentration de porteurs autour du maximum.

L'analyse des résultats nous a donc permis de dégager les grandes lignes des propriétés de transport des alliages $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,15$. En effet, il apparaît clairement :

- que le processus de diffusion largement prépondérant est la diffusion par les phonons acoustiques;
- qu'il existe une faible influence des impuretés ionisées et de la diffusion à deux phonons;
- qu'il faille tenir compte de l'influence des porteurs minoritaires dans les mécanismes de transport;
- que la teneur en Bi_2Se_3 engendre une diminution de la mobilité des porteurs;
- que nos alliages présentent un caractère semi-dégénéré;
- que la conductivité thermique du réseau diminue fortement de Bi_2Te_3 à $\text{C}_{12,5}$ puis diminue nettement moins rapidement de $\text{C}_{12,5}$ à C_{15} ;
- que le traitement thermique améliore les propriétés de transport;
- que l'augmentation des valeurs moyennes du coefficient r après le traitement thermique indique la diminution du terme de diffusion des électrons sur les centres ionisés.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ABRIKOSOV N. Kh., AGEEV YU. I., IVANOVA L.D., KUTASOV V. A., PETROV A. V., SAGAIACHNYI I.A., SVECHNIKOVA T. E., CHIZHEVSKAYA S.N. (1979). Single crystals of thermoelectric materials based on solid solutions of Bi and Sb chalcogenides., IZV. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 17, 8, 1381-1384.

ALTENKIRCH. E. (1909). Physik. Zeitschr., 10, 506-512.

AUSTIN I.G., SHEARD A. R. (1957). Some optical properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ alloys., J. Elect. Contr., 3, 236-237.

BÉLANGER F. (2001). Étude d'alliages thermoélectriques Bi-Te-Se élaborés par métallurgie des poudres., Mémoire de Maîtrise, École Polytechnique de Montréal.

BHANDARI. C. M., ROWE. M. D (1995). Optimisation of carrier concentration., Handbook of thermoelectrics, CRC press, 43-53.

BUIST R.J. (1995). Methodology for testing thermoelectric materials and devices., Handbook of thermoelectrics, CRC press, 189-209.

CARLE. M. (1992). Élaborations des solutions solides monocristallines de Bi_2Te_3 et de ses alliages $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ en fonction des écarts à la stoechiométrie., Thèse INPL, Nancy.

CHASMAR. R. P., STRATTON. R. (1959). The thermoelectric figure of merit and its relation to thermoelectric generators. J. Electronic Contrib., 7, 52-72.

DRABBLE J.R., GOODMAN C. H. L. (1958). Chemical bonding in bismuth telluride., J. Phys. Chem. solids., 5, 142-144.

DRABBLE J.R., WOLFE R. (1957). Anisotropic galvanomagnetic effects in semiconductors., Proc. Phys. Soc., 69, 11-B, 1101-1108.

FLEURIAL J-P., GAILLARD L., TRIBOULET R., SCHERRER H. et SCHERRER S. (1988). Thermal properties of high quality single crystals of bismuth telluride., J. Phys. Chem. Sol., 49, 1237-1257.

GOLDSMID H.J. (1986). Electronic refrigeration., Pion Limited.

GOLTSMAN V. A., KUTASOV V. A., LUK'YANOVA L. N. (1972). Temperature dependences of the electron effective mass and mobility in $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$., Sov. Phys. Solid state., 14, 4, 868- 871.

GOLTSMAN V. A., IKONNIKOVA G. N., KUTASOV V. A., SHAPIRO E.KH. (1970). Effect of intrinsic conduction on the thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ solid solutions., Sov. Phys. Solid state., 12, 5, 1103-1107.

GRENAWAY D. L., HARBECKE G. (1965). Band structure of bismuth telluride, bismuth selenide and their respective alloys., J. Phys. Chem. Solids., 26, 1585-1604.

HYUN. D. B, HWNG. J. S, OH.T. S, SHIM. J. D and KOLOMOETS. N. V. (1998). Electrical properties of the 85% Bi_2Te_3 -15% Bi_2Se_3 thermoelectric material doped with SbI_3 and CuBr ., J. Phys. Chem Solids, 59, 6-7, p. 1039-1044.

IOFFE A. F. (1957). Semiconductors thermoelements and thermoelectric cooling., Info Search, London.

KAIBE H., TANAKA Y., SAKATA M., NICHIDA I. (1989). Anisotropic galvanomagnetic and thermoelectric properties of n-type Bi_2Te_3 single crystal with the composition of a useful thermoelectric cooling material., J. Phys. Chem. Solids, 50, 9, 945-950.

KUTASOV V. A., SVECHNIKOVA T. E., CHIZHEVSKAYA S. N. (1987). Anisotropy of the properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ single crystals., Sov. Phys. Solid state., 10, 1724-1730.

LEVANYUK. A. P., OSIPOV. V. V., SIGOV. A. S., SOBYANIM. A. A. (1979), Sov. Phys. JETP, 49, 1-10.

MILLER G. R., CHE-YU LI, SPENCER C.W. (1963). Properties of Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 alloys., J. Appl. Phys., 34, 5, 1398-1400.

PARROT J. E. (1963), Proc. Phys. Soc., 81, 726-742.

ROBERT E. REED-HILL (1973). Physical Metallurgy Principal., 2^{eme} edition, Litton Educationnel Publishing.

ROWE. D. M. et GAO MIN. (1994). Multiple potential barriers as a possible mechanism to increase the Seebeck coefficient and electrical power factor., Proc. of 13th International Conference on thermoelectrics, Kansas City, 339-342.

SATORU K, YUJI I, EIJI A, JIRO N, KOICHI M. (1997). Structural and electrical characterization of thin Bi_2Te_3 films grown MBE., Proc. of 16th International Conference on thermoelectrics, Dresden, 97-100.

SEAGER C. H et GASTNER T. G. (1978). J. Appl. Phys., vol.49, 7, 3879-3964.

SLACK. A. G. (1995). New materials and performance limits for thermoelectric cooling., Handbook of thermoelectrics., CRC press, p. 407-440.

STORDEUR. M. (1984). Expanded model for the transport coefficients., Phys. Stat. Sol. (b), 124, 439-446.

STORDEUR. M., LANGHAMMER H. T., SOBOTTA H et RIEDE V. (1981). Valence band structure of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ single crystals., Phys. Stat. Sol. (b), 124, 513-522.

STORDEUR. M., SIMON. G. (1984). Investigation of the weak field charge transport in semiconducting $\text{V}_2\text{-VI}_3$ compounds with trigonal symmetry-II., Phys. Stat. Sol. (b), 124, 799-806.

STORDEUR. M., LANGHAMMER H. T. (1981). The Lorenz number for many valley semiconductors on special transport conditions., Phys. Stat. Sol. (b), 104, K121-K124.

VAN DER PAUW J. L. (1958). A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape., Philips Research, 13, (9).

VINING C. B. (1992). The thermoelectric limit $ZT \sim 1$: fact or artifact., Proc. of 11th International Conference on thermoelectrics, Arlington, 223-231.

WASSCHER. J. D., ALBERS. W., HAAS. C. (1963). Simple evaluation of the maximum thermoelectric figure of merite, with application to mixed crystals $\text{SnS}_{1-x}\text{Se}_x$, Solid State Electron., 6, 261-275.

WIEDER. H. H. (1979). Laboratory notes on electrical and galvonmagnetic measurements., Materials Science monographs, 2, Elsevier, 39-71.

ANNEXES

I Réfrigérateur thermoélectrique

Les dispositifs thermoélectriques sont constitués de jonction n-p de semi-conducteurs. (Cf. figure I.2). Si la génération thermoélectrique est caractérisée par un rendement, la réfrigération est quand à elle caractérisée par un coefficient de performance (COP). Ce coefficient se définit comme le rapport de la quantité de chaleur Q_2 enlevée à la source froide au travail consommé W soit :

$$COP = \frac{Q_2}{W} \quad \text{\{I-1\}}$$

À la jonction froide, l'équation d'équilibre des échanges de chaleur s'écrit :

$$Q_2 = (\alpha_p - \alpha_n) I T_2 - K(T_2 - T_1) - \frac{1}{2} I^2 R \quad \text{\{I-2\}}$$

$$K = \frac{\lambda_p \cdot A_p}{L_p} + \frac{\lambda_n \cdot A_n}{L_n} \quad \text{\{I-3\}}$$

et

$$R = \frac{L_p \rho_p}{A_p} + \frac{L_n \rho_n}{A_n} \quad \text{\{I-4\}}$$

où A_n, A_p, L_n, L_p désignent respectivement les sections et les longueurs des branches n et p, λ_n, λ_p les conductivités thermiques.

La puissance électrique W est égale à :

$$W = W_p + W_n = (\alpha_p - \alpha_n) I (T_2 - T_1) + I^2 R \quad \text{\{I-5\}}$$

Le coefficient de performance du couple réfrigérant est donc obtenu en faisant le rapport des équations {I-2} et {I-5}. Le courant I correspondant au COP maximum est donné par :

$$I_{max} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)(T_1 - T_2)}{R[(1 + ZT_M)^2 + 1]} \quad \{I-6\}$$

On déduit que le COP maximum s'exprime comme :

$$COP_{max} = \frac{T_2 [(1 + ZT_M)^2 - (T_1 / T_2)]}{(T_1 - T_2) [(1 + ZT_M)^2 + 1]} \quad \{I-7\}$$

où
$$T_M = \frac{T_1 - T_2}{2} \quad \{I-8\}$$

et
$$Z = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{KR} \quad \{I-9\}$$

Le facteur de mérite est maximum pour le produit $K R$ minimum soit :

$$\frac{L_n \cdot A_p}{L_p \cdot A_n} = \left(\frac{\rho_p \lambda_n}{\rho_n \lambda_p} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \{I-10\}$$

Si cette équation est satisfaite, le facteur de mérite devient :

$$Z = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{\left[(\rho_n \lambda_n)^{\frac{1}{2}} + (\rho_p \lambda_p)^{\frac{1}{2}} \right]^2} \quad \{I-11\}$$

Le COP d'un couple thermoélectrique dépend donc du facteur de mérite des matériaux utilisés.

La nature du semi-conducteur dans chaque branche étant généralement semblable, on définit habituellement le facteur de mérite pour un matériau seul par l'expression :

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho \lambda} \quad \{I-12\}$$

Ce facteur de mérite dépend donc des grandeurs physiques sensibles aux propriétés de transports électroniques et thermiques du semi-conducteur considéré.

II Influence des barrières de potentiel sur le pouvoir thermoélectrique

Nous devons considérer dans cette étude le formalisme des phénomènes de diffusion des porteurs de charge et des phonons qui doivent être modifiés afin de tenir compte des nouvelles imperfections dans le cristal (joints de grains, dislocations, défauts ponctuels, etc.).

La plupart des auteurs qui se sont penchés sur la question sont d'accord pour dire que le mécanisme de diffusion prépondérant dans les matériaux cristallins est dû à la diffusion par les phonons acoustiques (KUTASOV 1987, KAIBE 1989), ceci étant particulièrement valable aux environs de la température ambiante. Les résultats sont obtenus principalement à partir de l'analyse du comportement de la conductivité électrique (KUTASOV 1987) ou de la mobilité des porteurs de charges (CARLE 1992, SATORU 1997) en fonction de la température. Toutefois, on peut noter que dans certains articles des auteurs ont mis en évidence d'autres mécanismes de diffusion, notamment par les impuretés. Ceux-ci apparaissent surtout pour des concentrations en Bi_2Se_3 assez importantes ($\geq 10\%$ molaire de Bi_2Se_3) (GOLTSMAN 1972) ou lorsque la concentration des porteurs devient élevée. Aussi, (STORDEUR 1984) a développé un modèle en considérant un mode de diffusion mixte par les phonons acoustiques et les impuretés ionisées.

Dans la littérature, différents auteurs (STORDEUR 1981, GOLTSMAN 1972) ont montré que des barrières de potentiels apparaissent aux joints de grains des semi-conducteurs polycristallins. Les effets de la présence de ces barrières sur les propriétés de transport dans les matériaux thermoélectriques polycristallins ont presque toujours été négligés jusqu'à nos jours. Ces barrières de potentiel affectent le pouvoir thermoélectrique, la conductivité électrique et la conductivité thermique. En effet, pour un semi-conducteur homogène de type n comme il est montré dans la figure II.1 (a) et en supposant que la diffusion des porteurs de charge est due uniquement à la diffusion par les phonons acoustiques, le coefficient de Seebeck peut être écrit comme :

$$\alpha = -\frac{k_B}{e} \left[\frac{2F_1(\xi)}{F_0(\xi)} - \xi \right] \quad \{\text{II-1}\}$$

où $\xi = \frac{E_F - E_c}{k_B T}$ l'énergie réduite de Fermi, F_1 et F_0 sont les intégrales de Fermi.

Quand de multiples barrières de potentiel d'une hauteur E_b sont introduites dans les matériaux, le diagramme de bandes d'énergie sera modifié de la manière montrée dans la figure II.1 (b).

En supposant que $\tau_b = 0$ pour les porteurs quand $E < E_b$ et que $\tau_b = \tau$ pour les porteurs quand $E > E_b$ (où τ et τ_b sont les temps de relaxation dans un matériau homogène et dans un matériau avec de multiples barrières de potentiel, respectivement), le coefficient de Seebeck correspondant avec $s = -1/2$ (diffusion due seulement aux phonons acoustiques) peut être obtenu par:

$$\alpha = -\frac{k_B}{e} \left[\frac{2F_1(\xi - \varepsilon_b)}{F_0(\xi - \varepsilon_b)} + 2\varepsilon_b - \xi \right] \quad \{\text{II-2}\}$$

où $\varepsilon_b = \frac{E_b}{k_B T}$ est la hauteur réduite des barrières de potentiel.

De façon similaire la conductivité électrique avec de multiples barrières de potentiel (avec $s = -1/2$) peut être exprimée comme (SEAGER 1978) :

$$\sigma_b = \frac{F_1(\xi - \varepsilon_b)}{F_0(\xi)} \sigma \quad \{\text{II-3}\}$$

où σ est la conductivité électrique du matériau homogène sans barrière de potentiel.

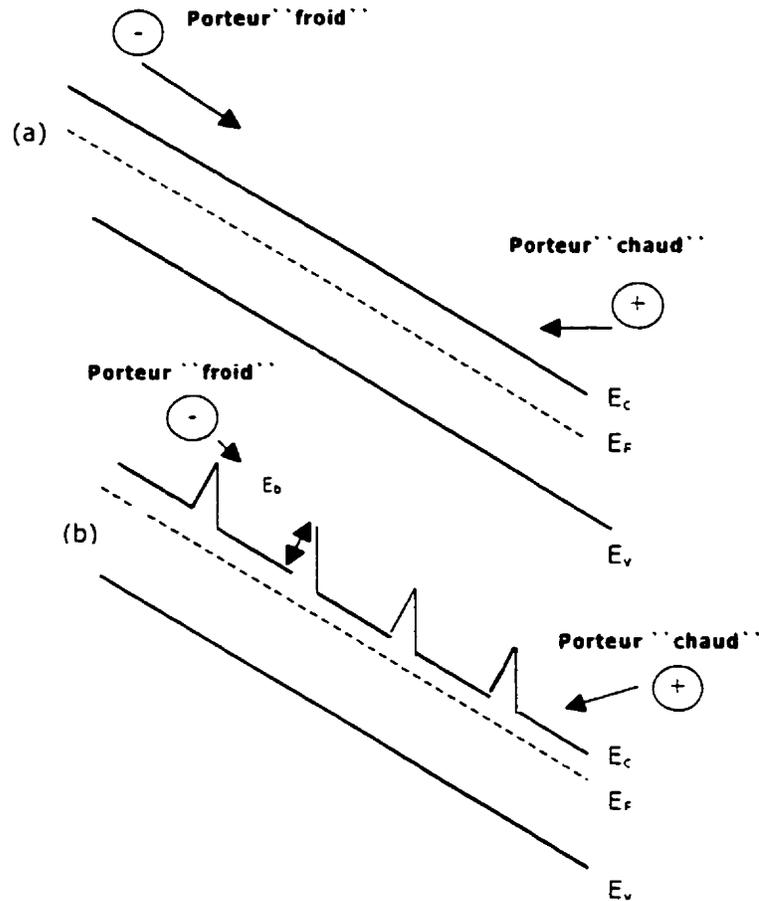


Figure II.1 : Schéma des diagrammes des bandes d'énergie. (a) Diagramme de bandes d'énergie dans un matériau homogène sans barrière de potentiel, (b) diagramme de bandes d'énergie dans un matériau avec de multiples barrières de potentiel.

(ROWE et GAO MIN 1994) ont calculé le pouvoir thermoélectrique et la conductivité électrique en fonction de la hauteur de la barrière et pour différentes énergies réduites de Fermi. Ils ont trouvé que le coefficient de Seebeck augmente avec l'augmentation de la hauteur de la barrière, tandis que la conductivité électrique et la conductivité thermique diminuent avec l'augmentation de la hauteur de la barrière.

L'idée d'augmenter le pouvoir thermoélectrique par l'introduction de barrières de potentiel a d'abord été proposée par Rowe et Gao Min. Ils ont montré que l'utilisation de cette méthode est effective seulement pour les matériaux dans lesquels la diffusion des phonons acoustiques est dominante comparé aux autres mécanismes de diffusion.

III. Mesures enthalpiques par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Pour mettre en évidence expérimentalement les changements microstructuraux durant le traitement thermique de nos échantillons, nous avons utilisé la calorimétrie différentielle à balayage comme technique de caractérisation. L'avantage de cette technique est qu'elle permet de se placer dans des conditions proches du traitement de recuit de nos échantillons. En effet, lorsque le matériau subit un changement d'état physique à la suite d'une augmentation de température, de la chaleur peut être absorbée ou dégagée.

Le calorimètre différentiel à balayage permet de déterminer les enthalpies des processus étudiés en mesurant lors d'un "balayage" en température la différence de puissance, donc le flux de chaleur, entre une cellule laboratoire contenant l'échantillon à analyser et une cellule témoin rempli d'un échantillon inactif.

Le DSC Perkin Elmer (Pyris) se compose d'un calorimètre, d'un contrôleur de température programmable, d'un calculateur et d'une imprimante.

Le calorimètre (figure III.1) comporte deux cavités cylindriques distinctes forées dans un même bloc maintenu à température homogène et contrôlée. Dans l'axe de chacune de ces cavités, un logement porte échantillon (3) est supporté par une plaque mince (4) assurant une conductance thermique radiale vers le bloc. La différence des flux thermiques entraîne un très faible écart de température entre les deux supports d'échantillon. Un thermocouple (8) mesure la température du bloc calorimétrique. Un élément chauffant (7) entoure le bloc et un deuxième thermocouple (8) permet le contrôle de la température. Deux bouchons métallique massifs (9) ferment les orifices des chambres à la partie supérieure et un couvercle (10) coiffe l'ensemble. Un orifice central (11) permet d'introduire éventuellement un gaz dans le calorimètre.

Afin de pouvoir analyser les thermogrammes fournis par l'appareil, il est important de connaître les relations reliant les flux de chaleur libérée ou absorbée et les variables du matériau et de l'appareil.

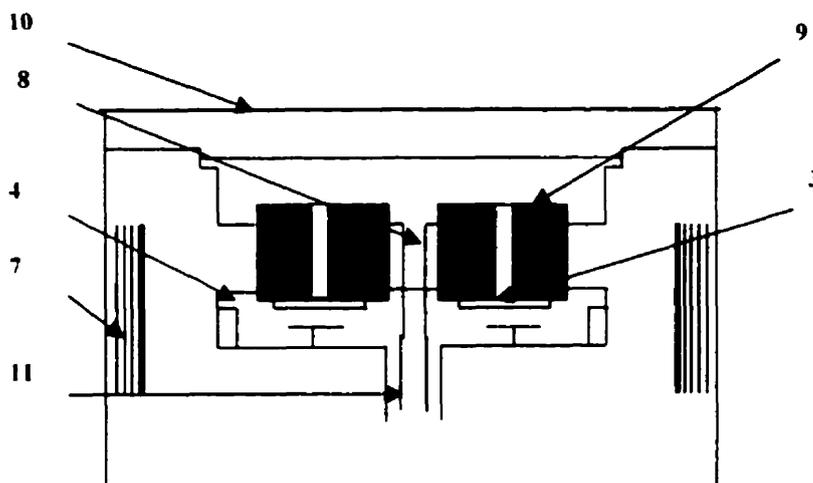


Figure III.1 : Capteur calorimétrique DSC Perkin Elmer (Pyris)

Le calorimètre différentielle à balayage est préalablement calibré en sensibilité et en température. Plusieurs essais ont été effectués pour obtenir les meilleures conditions opératoires :

- ✓ Vitesse de montée en température β doit être faible et demeurer constante de telle manière que les conditions d'équilibre thermodynamique soient réalisées;
- ✓ Il faut rechercher une bonne symétrie des deux cellules dans le bloc calorimétrique, c'est-à-dire employer un matériau de référence ayant une masse voisine et une capacité thermique proche de celle de l'échantillon à étudier et qui ne subit pas de transformation dans la gamme de températures étudiées, et surtout utiliser des creusets identiques pour l'échantillon et la référence;
- ✓ Les creusets et le matériau ne doivent pas réagir entre eux.

Puisque nos alliages sont à fortes teneur en bismuth, nous avons décidé de calibrer le DSC Perkin à partir du corps pur. Après une série d'essais préliminaires, les choix suivants ont été arrêtés :

- ✓ montée en température à la vitesse $\beta = 5-6$ K/min avec un gaz d'échange (Argon);
- ✓ matériau de référence : $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,625}\text{Se}_{0,375} + 0.95\text{g SbI}_3$ recuit à 480°C pendant 60 heures sous graphite;
- ✓ creuset en aluminium;
- ✓ masse de l'échantillon mis dans la cellule : environ 500 mg.

Le signal φ_a obtenu lors de la montée en température correspond à l'expérience à "blanc" (Cellule laboratoire et cellule témoin contenant les creusets vides).

Si l'utilisation d'un DSC ne permet pas des mesures absolues précises des chaleurs spécifiques, elle permet cependant de suivre d'une manière satisfaisante les variations éventuelles de $\Delta C_p(T)$. Il suffit lors d'une expérience d'enregistrer le signal φ_b correspondant à la réaction thermique de l'échantillon extrudé, dans les mêmes conditions opératoires.

Dans ce cas, la variation de flux thermique enregistrée lors d'une montée en température s'écrit comme :

$$\Delta\varphi = \varphi_b - \varphi_a = m \beta \Delta C_p(T) \quad \{\text{III-1}\}$$

où m est la masse de l'échantillon et β la vitesse en montée en température.

III.1 Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Rappelons que lors de l'extrusion, le matériau subit une déformation plastique qui engendre un désordre dans la structure. La DSC semblerait une technique de caractérisation qualitative pour la compréhension des variations structurales dans nos alliages.

Nos mesures ont été faites à l'aide d'un calorimètre différentielle à balayage (DSC de Perkin Elmer) préalablement calibré. Des échantillons ont été découpés directement après extrusion et placés dans la cellule laboratoire du calorimètre.

Le signal φ_u obtenu lors de la montée en température correspond à l'expérience à "blanc" (les cellules laboratoire et témoin contiennent des creusets vides). La figure III-2-a donnée en exemple ($\beta = 5^\circ\text{C}/\text{min}$) correspond à la ligne de base. Il suffit lors d'une seconde expérience dans les mêmes conditions opératoires d'enregistrer le signal φ_b correspondant à la relaxation de l'alliage extrudé. La figure III-2-b donnée en exemple ($\beta = 5^\circ\text{C}/\text{min}$) représente ainsi les variations de $\Delta\varphi_p(T)$ obtenues à partir de la relation {III-1} et correspondant bien à l'apparition d'une transformation du second ordre au voisinage de 393°C dans nos échantillons.

On peut noter sur cette figure :

- i) Une stabilité remarquable de l'état thermodynamique dans cet alliage pour nos conditions opératoires puisque la valeur de $\Delta\varphi_p(T)$ se maintient pratiquement constante jusqu'à des températures de l'ordre de $320\text{-}340^\circ\text{C}$.
- ii) Une augmentation lente de $\Delta\varphi_p(T)$ qui passe par un maximum avant de disparaître. Cette variation semblerait correspondre à un phénomène exothermique dû à la relaxation structurale (ordre-désordre) se traduisant par un pic dont le

maximum se situe à $T \approx 393^\circ\text{C}$ en bon accord avec ce que l'on connaît des transformations de phases du second ordre.

- iii) Le pic symétrique obtenu est étalé sur une plage de température de $360\text{-}420^\circ\text{C}$ qui marque une évolution continue du phénomène de relaxation.

Il est manifeste, dans cette expérience, que l'effet exothermique observé est associé à la relaxation structurale (restauration du matériau suite à la déformation plastique).

La relaxation de l'énergie dans le matériau se traduit par un flux de chaleur qui s'exprime par :

$$\Delta\varphi(t) = \delta E_x \frac{\partial n_d(t)}{\partial t} \quad \text{\{III-2\}}$$

$\frac{\partial n_d(t)}{\partial t}$ étant la densité de défauts relaxés par unité de temps et δE_x la variation du niveau d'énergie du défaut suite à la relaxation (0,1 - 0,2 eV).

Notons que (LEVANYUK 1979) furent les premiers à attribuer les anomalies observées sur la chaleur spécifique du matériau, à proximité d'une transition de phase du second ordre, aux défauts (défauts ponctuels, dislocations, impuretés, joints de grains, ...) qui induisent une distorsion dans la matrice qui évolue avec la température.

D'après cette théorie, ce type d'anomalie ne serait donc pas imputable à des fluctuations thermiques du paramètre d'ordre qui caractérise l'ordre et le désordre dans le matériau, mais serait dû essentiellement aux défauts présents pour des concentrations de l'ordre de $10^{18}\text{-}10^{19}$ cm^{-3} qui sont typiquement de l'ordre des concentrations de défauts (impuretés) dans le matériau et qu'on a pu calculer aussi à partir de la relation \{III-2\}. À ce propos, il est intéressant de noter que la courbe tracée sur la figure III-2-b par ces auteurs donnant la variation de la chaleur spécifique en présence d'une forte densité de défauts (courbe III-2-c) semble en bon accord avec l'allure de nos courbes expérimentales.

Il est clair que l'interprétation thermodynamique des résultats envisagés repose sur une théorie macroscopique classique. Pour améliorer cette interprétation, il faudrait passer à une description microscopique qui permettrait de préciser si la transformation envisagée correspond bien à une transformation ordre-désordre. Les théories dynamiques, basées sur le modèle des interactions défaut-défaut, défaut-électron ou trou, devrait permettre de décrire de manière plus réaliste ce genre de transformation en particulier au voisinage de la température de transition.

Soulignons que bien que la caractérisation calorimétrique basée sur la mesure de la variation de la chaleur spécifique du matériau est qualitative, la relaxation des défauts suite à une augmentation de la température reste un processus tout à fait vraisemblable. Cependant, même si cette technique comporte des effets positifs indéniables, il faut reconnaître qu'elle n'est pas quantitative dans le sens où elle ne montre pas la disparition complète du pic exothermique enregistrée suite à un cycle de recuit ce qui semble aussi indiquer une transition ordre-désordre.

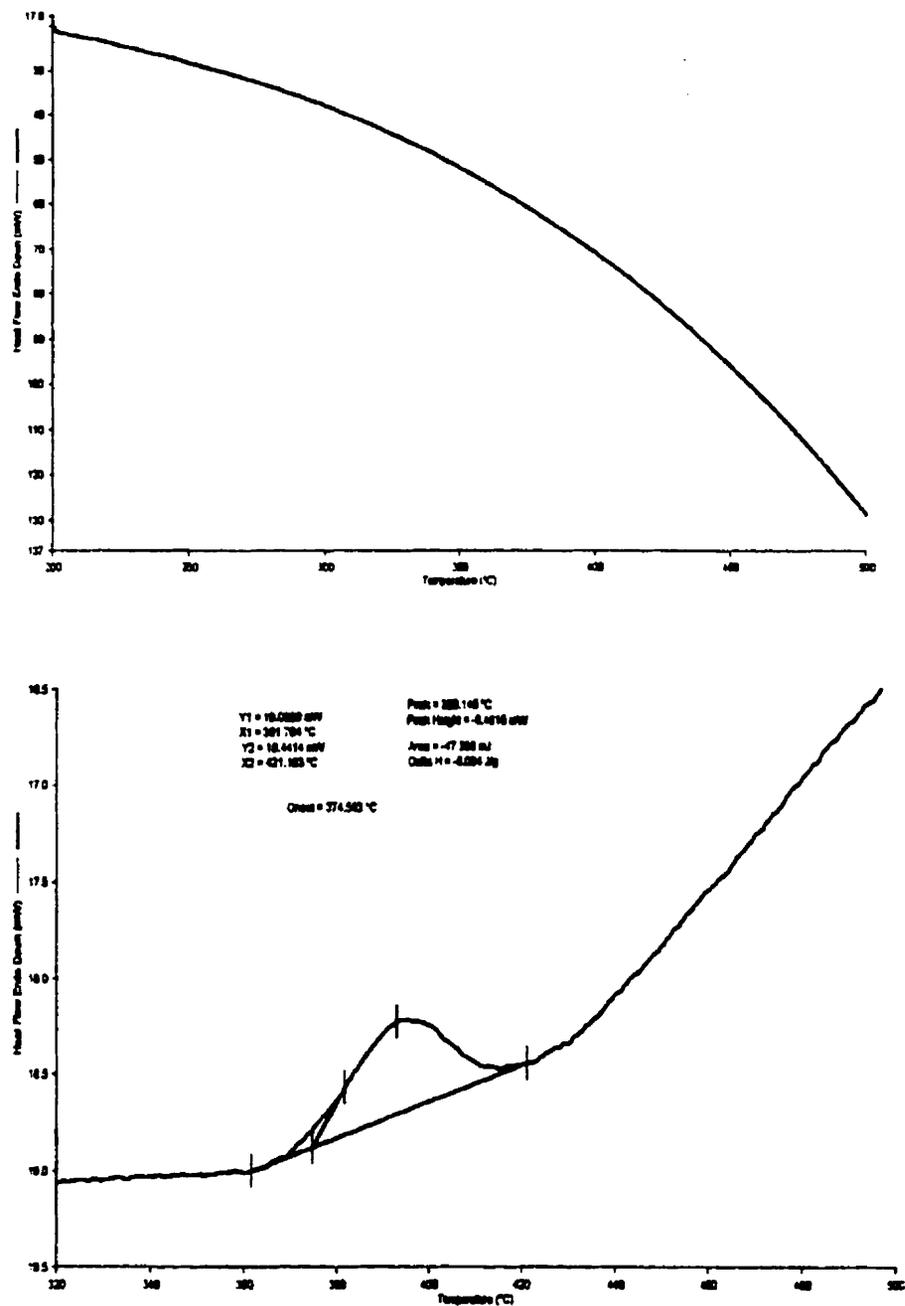


Figure III-2: Variation du flux thermique pour :

a) expérience à "blanc", b) expérience avec échantillon extrudé.

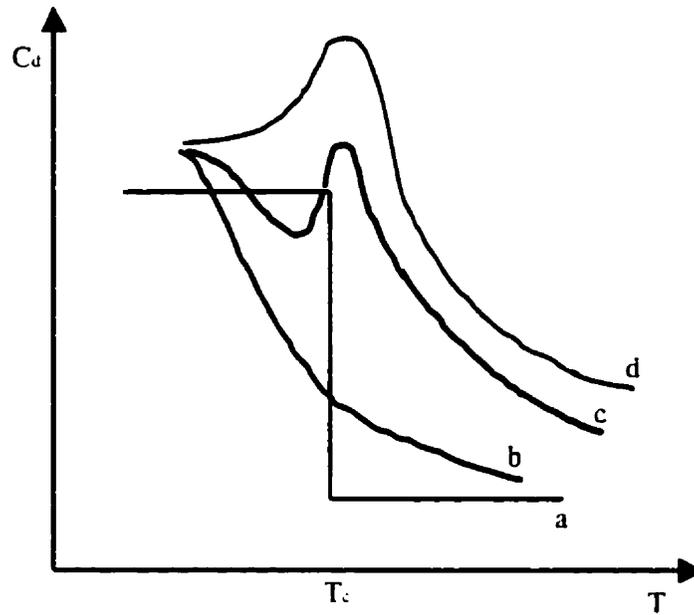


Figure III-2-c : Variation de la chaleur spécifique au voisinage de la température de transition dans la théorie de (Levanyuk 1979) :

a) absence de défauts, b) faible densité de défauts, c) cas intermédiaire, d) forte densité de défauts.

IV Calculs d'erreurs pour α , λ , ρ et Z

A) Calculs d'erreurs pour α

L'erreur sur α dépend des erreurs des thermocouples, du nanovoltmètre et de la carte de permutation de canaux. Nous avons utilisé des thermocouples de type E avec une erreur qui est soit de 1.7°C ou de 0.5% la lecture (dépendant de quelle valeur est la plus grande). Étant donné que la mesure de α nécessite la connaissance exacte de la différence de température et non pas de la température absolue il nous a été possible de calibrer facilement les thermocouples.

Cette méthode consiste à placer les trois thermocouples dans un bloc d'aluminium massif à environ 300 K. Après l'établissement de l'équilibre, les températures lues (T_n) servent à la calculer la valeur moyenne \bar{T} utilisée ultérieurement comme température de référence. Pour chaque thermocouple nous avons calculé le terme de calibration $\delta T_n = \bar{T} - T_n$. Par la suite, toutes les températures sont corrigées automatiquement par le logiciel de la façon suivante $T'_n = T_n - \delta T_n$ (en respectant l'égalité $T'_1 = T'_2 = T'_3$). Après cette calibration, l'erreur des thermocouples est contrôlée par la limite de 0,5% de la lecture.

Le voltage de chaque thermocouple est mesuré par le nanovoltmètre et la permutation des canaux est effectuée par la carte HP 34901A (*20 channel armature multiplexer module*) qui est contrôlée par l'unité de permutation HP 34970A (*data acquisition / switch unit*). Le calcul de l'erreur sur la température est présenté au tableau IV.1. Comme nous pouvons le constater, l'erreur faite sur la lecture de température est de 1% ou de 0.1 K pour un $\Delta T = 10$ K.

Tableau IV.1 : Erreur sur la mesure de la température

Mesure		Erreur				
		absolue				relative
ΔT mesurée	ΔV du thermocouple	thermocouple	nanovoltmètre HP 34420A	carte HP 34970A	Σ	
10 K	600 μV	3 μV	0.05 μV	3 μV	6 μV	1%

Dans le tableau IV.2 nous vous présentons l'erreur sur la mesure du voltage thermoélectrique.

De l'expression {II-6}, de la section II.6, nous avons :

$$\alpha = \frac{\Delta V_S}{\Delta T} \quad \text{\{IV-1\}}$$

Il s'ensuit que l'erreur relative sur le coefficient de Seebeck α est de 1.15% (1% + 0.15%).

Tableau V.2 : Erreur sur la mesure voltage thermoélectrique

Mesure		Erreur			
		absolue			relative
ΔT mesurée	ΔV de l'échantillon	nanovoltmètre HP 34420A	carte HP 34970A	Σ	
10 K	200 x 10 ⁻³ V	0.03 μV	3 μV	3 μV	0.15 %

B) Calculs d'erreurs pour λ

De l'expression {II-5}, du paragraphe II.5, nous avons :

$$\lambda_X = \lambda_{ref} \frac{\Delta T_{ref} S_{ref} e_X}{\Delta T_X S_X e_{ref}} \quad \text{\{IV-2\}}$$

Pour calculer la valeur de λ_X nous avons besoin des températures aux deux extrémités de l'échantillon et aussi aux deux extrémités de la référence ainsi que des paramètres

géométriques de l'échantillon et de la référence (au total 6 valeurs). Dans le tableau IV.3 nous vous présentons les erreurs relatives.

Tableau IV.3 : Erreur sur la conductivité thermique λ

Erreur relative		
Pour les 6 mesures géométriques	Pour la mesure des deux ΔT	totale
$6 \times 0.1\% = 0.6\%$	$2 \times 1\% = 2\%$	2.6%

Il faut conserver à l'esprit que nous avons, dans l'expression {II-5}, la valeur de λ_{ref} . Dans notre cas nous avons utilisé une référence en quartz dont la valeur de λ , fournie par le fabricant, est de 1.38 W/mK. Cette valeur peut entraîner une erreur systématique lors de la mesure de λ .

C) Calculs d'erreurs pour ρ

L'erreur sur la mesure de ρ découlant des calculs de l'expression {II-4}, de la section II.4.2 dépend de la précision des paramètres géométriques de l'échantillon, de la précision de la différence de potentiel ainsi que l'erreur sur la valeur du courant. Au tableau IV.4 nous vous présentons les erreurs relative sur la mesure de la résistivité électrique ρ .

$$\rho = \frac{IVS}{Ie} \quad \text{\{IV-3\}}$$

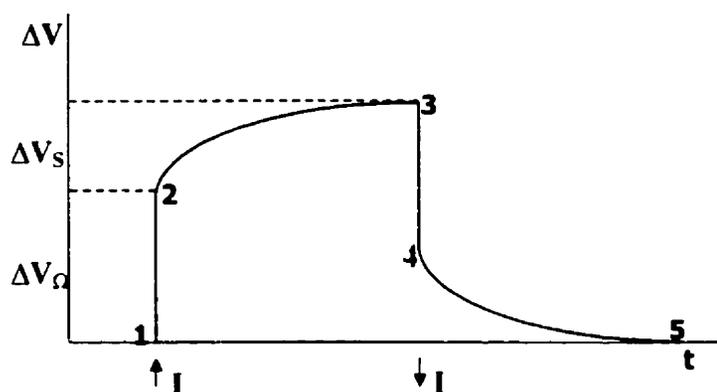


Figure V.1 : Représentation schématique, lors d'une variation de courant, de ΔV en fonction du temps pour un matériau thermoélectrique.

Tableau IV.4 : Erreur sur la résistivité électrique ρ

Erreur relative				
pour les 3 mesures géométriques	du voltmètre HP 34420A	de la carte HP 34970A	de la source de courant Keithley	totale
0.3%	0.01%	ne s'applique pas (<i>offset constant</i>)	0.2%	0.5%

D) Calculs d'erreurs pour Z

i) Z calculé à l'aide de α , λ et ρ

De l'expression {I-5}, du paragraphe I.3, nous avons :

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho \lambda} \quad \text{\{IV-4\}}$$

À partir des calculs d'erreurs de α , λ et ρ on peut arriver à la conclusion que l'influence des paramètres α et λ est majeure pour la précision de la valeur du paramètre Z . L'erreur

relative totale pour Z , si nous effectuons les calculs à partir des valeurs obtenues individuellement (erreurs dans les tableaux IV.1 à IV.4) nous avons :

$$2 \times 1.15\% + 0.5\% + 2.6\% = 5.4\%.$$

Par contre, si nous étudions attentivement l'expression de Z et que nous remplaçons ρ et λ par leur expression respective nous obtenons :

$$Z = \frac{\alpha^2}{\left(\frac{\Delta V}{I} \frac{S_X}{e_X}\right) \times \lambda_{ref} \frac{\Delta T_{ref}}{\Delta T_X} \frac{S_{ref}}{S_X} \frac{e_X}{e_{ref}}}$$

Nous pouvons constater aisément que les paramètres géométriques de l'échantillon s'annulent ce qui entraîne que les erreurs faites sur ces derniers disparaissent. Dans ce cas l'erreur relative sur le paramètre Z devient :

$$2 \times 1.15\% + 0.01\% + 2.0\% = 4.3\%$$

ii) Z par la méthode de Harman

De l'expression {II-10}, du paragraphe II.7, nous avons :

$$Z = \frac{1}{T} \frac{\Delta V_S}{\Delta V_\Omega} \quad \text{{IV-5}}$$

La précision finale dépend donc des erreurs faites sur une mesure de température et de deux mesures de différence de potentiel :

$$1\% + 0.15\% + 0.15\% = 1.3\%.$$

Nous ne pouvons pas considérer cette valeur comme caractéristique de la précision. En effet, ceci serait vrai si la mesure était effectuée sous conditions adiabatiques. Nous faisons actuellement les mesures de Z sous vide, l'échantillon suspendu par ses électrodes (fils minces) et entouré d'un écran thermique en aluminium. Ainsi nous limitons les pertes thermiques mais n'avons pas encore déterminé avec précision l'erreur induite par ces dernières.

Le seul calcul d'erreur disponible à ce moment est celui fait par l'École des mines de Nancy où l'on estime que l'erreur globale de cette méthode est de 5%. Notons que l'absence de conditions adiabatiques entraîne une sous estimation de Z .

V Niveau de dopage des alliages étudiés

Le tableau V.1, montre la quantité des dopants introduits pour différentes compositions de sélénium dans les échantillons choisis pour l'étude des propriétés électriques en fonction de la température.

Tableau V.1 : Niveaux de dopages dans les alliages $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$.

Composition C_x	Quantité des dopants dans un lot de 1,816 kg
C_0 : 0% (Bi_2Se_3)	0,8 g SbI_3
$C_{2,5}$: 2,5% (Bi_2Se_3)	0,8 g SbI_3
C_5 : 5% (Bi_2Se_3)	0,8 g SbI_3
C_{10} : 10% (Bi_2Se_3)	1,6 g SbI_3
$C_{12,5}$: 12,5% (Bi_2Se_3)	0 g SbI_3
C_{15} : 15% (Bi_2Se_3)	2 g SbI_3