

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT
DANS LES ALLIAGES THERMOÉLECTRIQUES $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$
ÉLABORÉS PAR MÉTALLURGIE DES POUDRES

PASCAL FRÉCHETTE
PROGRAMME DE GÉNIE MÉCANIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

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

JUIN 2005

© Pascal Fréchette, 2005.



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file *Votre référence*
ISBN: 978-0-494-16782-3
Our file *Notre référence*
ISBN: 978-0-494-16782-3

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

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

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

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

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.


Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT
DANS LES ALLIAGES THERMOÉLECTRIQUES $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$
ÉLABORÉS PAR MÉTALLURGIE DES POUDRES

présenté par: FRÉCHETTE Pascal

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, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de recherche, M. Sylvain Turenne, professeur au département de génie mécanique, pour m'avoir intéressé aux matériaux thermoélectriques. Sa grande disponibilité et son expertise en métallurgie des poudres font de lui un excellent directeur de recherche.

M. Remo A. Masut, professeur au département de génie physique et co-directeur de ma recherche, est toujours prêt à répondre à mes questions et à donner de judicieux conseils. Je tiens donc grandement à le remercier pour sa contribution à mon mémoire.

Il serait tout à fait impossible de laisser dans l'ombre M. Dimitri Vasilevskiy, associé de recherche au département de génie mécanique. J'ai continuellement travaillé avec M. Vasilevskiy et je lui dois pratiquement tout mon savoir sur les matériaux thermoélectriques. Je le remercie donc tout particulièrement pour l'immense apport qu'il a fait dans ma maîtrise.

À un autre niveau, je tiens à souligner la douce attention que m'a portée mon amoureuse Anne-Marie au cours de ces deux années. Mes amis m'ont également apporté de bons conseils pour lesquels je leur suis reconnaissant.

Finalement, je dois impérativement remercier la compagnie 5NPlus Inc. qui a collaborée au projet en fournissant les matériaux nécessaires et en prenant la charge des coûts de roulement du laboratoire. Le projet n'aurait pu être possible sans cet allié de choix. En dernier lieu, je tiens à remercier le CRSNG pour avoir financé les travaux de recherche présentés dans ce mémoire dans le cadre du programme de partenariat technologique.

RÉSUMÉ

Les propriétés thermoélectriques sont étudiées pour les alliages polycristallins extrudés $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ où x et y varient de 0 à 0,1. L'extrusion est une méthode qui permet de réduire les coûts de production et d'augmenter la productivité. La figure de mérite Z , le coefficient de Seebeck α , la conductivité électrique σ et la conductivité thermique λ sont mesurés selon la méthode Harman entre 230 K et 350 K. L'ajout de Sb_2Se_3 au Bi_2Te_3 augmente la valeur de la bande interdite et ainsi, augmente α . La conductivité thermique est réduite puisque Se et Sb incorporés au Bi_2Te_3 créent des distorsions dans le réseau qui permettent de diffuser les phonons acoustiques. Ainsi, le matériau de type n présentant les performances thermoélectriques optimales à 296 K est $(\text{Bi}_{0,93}\text{Sb}_{0,07})_2(\text{Te}_{0,93}\text{Se}_{0,07})_3$ avec une figure de mérite de $2,85 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

La mobilité de Hall est mesurée pour chaque composition sur un intervalle de température allant de 15 K à 296 K. Malgré la grande concentration de défauts créés lors de l'extrusion et de la nature polycristalline des matériaux, la mobilité est bien décrite par un minimum de trois mécanismes de diffusion présents dans un monocristal : diffusion sur les impuretés ionisées, diffusion par effet d'alliage et diffusion sur les phonons acoustiques. La grande concentration d'électrons produit un écrantage effectif et réduit en fait la diffusion sur les impuretés ionisées d'un facteur $K_s \approx 1/9$. La diffusion par effet d'alliage et la diffusion par les phonons acoustiques sont alors les principaux mécanismes de diffusion dès que la température dépasse 40 K.

ABSTRACT

We have determined the thermoelectric properties of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ alloys obtained by powder metallurgy followed by extrusion for x and y varying both from 0 to 0,1. The extrusion process leads to cost reductions and gain of productivity. The figure of merit Z , Seebeck coefficient α , electrical conductivity σ and thermal conductivity λ were measured following the procedures established by Harman between 230 K and 350 K. The value of the Seebeck coefficient is increased by the addition of Sb_2Se_3 to Bi_2Te_3 . The thermal conductivity is reduced mainly because acoustic phonons are scattered by the distortions created in the lattice by selenium and antimony atoms. We find that the n type material presenting the optimum thermoelectric performances is the $(\text{Bi}_{0,93}\text{Sb}_{0,07})_2(\text{Te}_{0,93}\text{Se}_{0,07})_3$ alloy with a figure of merit of $2,85 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Hall mobility was measured from 15 K to 296 K for each composition. A high concentration of defects is normally created during the extrusion process used to obtain these textured polycrystalline materials. Nonetheless, the carrier mobility can be described by a minimum of three scattering mechanisms which are found in a single crystal material: ionized impurity scattering, scattering by acoustic phonons and alloy scattering. The high electron concentration necessary to optimizes thermoelectric materials causes the screening of ionized impurities and reduces the related scattering by a factor $K_s \approx 1/9$. Consequently, acoustic phonon scattering and alloy scattering are the limiting transport mechanisms for temperatures higher than 40 K.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ.....	vi
ABSTRACT.....	vii
TABLE DES MATIÈRES.....	viii
LISTE DES TABLEAUX.....	xi
LISTE DES FIGURES	xiii
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xx
INTRODUCTION.....	1
Chapitre 1. PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT.....	4
1.1 Le phénomène thermoélectrique.....	4
1.2 Matériaux à base de Bi_2Te_3.....	13
1.2.1 Structure de bande du Bi_2Te_3 cristallin.....	16
1.2.2 Bande interdite et masse effective	17
1.2.3 Alliages thermoélectriques polycristallins.....	18
1.2.4 Matériaux dégénérés	21
1.3 Figure de mérite.....	24
1.4 Force thermoélectrique	27

1.5	Conductivité électrique	33
1.6	Conductivité thermique	38
1.7	Processus de diffusion	43
1.7.1	Dépendance en température de la mobilité.....	43
1.7.2	Centres de diffusion et mobilité	46
1.7.3	Interactions coulombiennes	47
1.7.4	Défauts neutres	49
1.7.5	Diffusion sur les phonons.....	51
 CHAPITRE 2. TECHNIQUES DE MÉTALLURGIE DES POUDRES ET CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS		 54
2.1	Élaboration des matériaux thermoélectriques par métallurgie des poudres.	54
2.1.1	Mécanosynthèse	56
2.1.2	Extrusion à chaud.....	57
2.2	Mesures thermoélectriques.....	58
2.2.1	Échantillon et montage expérimental.....	59
2.2.2	Principe de la mesure.....	64
2.3	Mesure de l'effet Hall.....	69
2.3.1	Montage.....	69
2.3.2	Préparation des échantillons	72
2.3.3	Effet Hall	74
2.3.4	Méthode de van der Pauw	75

CHAPITRE 3. PERFORMANCE DES ALLIAGES QUATERNAIRES	78
3.1 Mesures thermoélectriques.....	78
3.1.1 Figure de mérite.....	80
3.1.2 Coefficient de Seebeck	85
3.1.3 Résistivité électrique.....	87
3.1.4 Conductivité thermique	90
3.2 Mesures de l'effet Hall	95
3.2.1 Mobilité de Hall	95
3.2.2 Concentration des porteurs de charge.....	100
CHAPITRE 4. ANALYSE DES PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT	103
4.1 Performance et composition	104
4.2 Action des mécanismes de diffusion.....	121
CONCLUSION	132
RÉFÉRENCES	134
ANNEXE	141

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Valeurs de η en fonction de la température pour un matériau dont la concentration de porteurs $n = 2,0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à 296 K.....	23
Tableau 1.2 : Figure de mérite des matériaux de type n d'autres groupes de recherche	25
Tableau 2.1 : Masse des substances à dissoudre dans 500 ml d'eau distillée pour l'électrodéposition de nickel.....	61
Tableau 3.1 : Résumé des mesures thermoélectriques à 296 K prises sur différents matériaux respectant la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$	79
Tableau 3.2 : Pente de la résistivité électrique en fonction de la température sur une échelle logarithmique pour différents matériaux respectant la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$	89
Tableau 3.3 : Résumé des mesures effet Hall à 296 K prises sur différents matériaux respectant la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$	96
Tableau 4.1 : Valeurs de σ , L , λ , λ_e et λ_L pour différents matériaux respectant la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ à 296 K.....	111
Tableau 4.2 : Valeurs de σ , L , λ , λ_e et λ_L pour différents matériaux respectant la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ à 240 K.....	111
Tableau 4.3 : Électronégativité des éléments Bi, Sb, Te et Se [SLA 1995]	117
Tableau 4.4 : $\overline{\Delta X}$ pour différents matériaux respectant la stoechiométrie.....	118

Tableau 4.5 : Valeurs de N_j , n et de la pente de la courbe modifiée des phonons acoustiques pour différentes compositions respectant la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$	127
---	-----

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 :	Effet thermoélectrique via le déplacement des électrons.....	6
Figure 1.2 :	Effet Peltier	11
Figure 1.3 :	Structure du tellurure de bismuth.....	15
Figure 1.4:	Orientation préférentielle des grains dans une section de tige extrudée...	20
Figure 1.5:	Dépendance de α , σ et λ en fonction de la concentration de porteurs.....	26
Figure 1.6:	Dépendance en température du coefficient de Seebeck pour (Bi _{0,9} Sb _{0,1}) ₂ (Te _{0,95} Se _{0,05}) ₃ selon différentes concentrations d'électrons [YIM 1966]	31
Figure 1.7:	Variation du coefficient de Seebeck en température pour des alliages Bi ₂ Te ₃ -Sb ₂ Te ₃ -5%Sb ₂ Se ₃ avec différentes concentrations de Sb ₂ Te ₃ [SHI 1990]	33
Figure 1.8:	Variation de la résistivité électrique en température pour des alliages Bi ₂ Te ₃ -Sb ₂ Te ₃ -5%Sb ₂ Se ₃ avec différentes concentrations de Sb ₂ Te ₃ [SHI 1990]	36
Figure 1.9:	Résistivité électrique en fonction de la température pour des alliages pseudo-ternaires ayant des concentrations de porteurs différentes [YIM 1966]	37
Figure 1.10:	Conductivité thermique du réseau à 300K du Bi ₂ Te ₃ -Sb ₂ Te ₃ -5%Sb ₂ Se ₃ et Bi ₂ Te ₃ -Sb ₂ Te ₃ en fonction de la composition de Sb ₂ Te ₃ [YIM 1972]..	39

Figure 1.11:	Dépendance de la conductivité thermique sur la conductivité électrique pour les matériaux $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,05}$, $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ et Bi_2Te_3 [YIM 1966].....	42
Figure 2.1:	Grille des compositions étudiées avec leur quantité de dopant	55
Figure 2.2:	Emplacement et dimensions des échantillons Harman et Hall sur une tige extrudée.....	59
Figure 2.3:	Montage d'électrodéposition	61
Figure 2.4:	Montage expérimental pour mesures Harman	63
Figure 2.5:	Comportement en tension d'un matériau thermoélectrique lorsqu'il est soumis à un courant électrique.....	66
Figure 2.6:	Canne servant à insérer l'échantillon entre les bobines magnétiques.....	70
Figure 2.7:	Schéma du montage expérimental de mesure de l'effet Hall	71
Figure 2.8:	Schéma d'un échantillon pour mesure de l'effet Hall	73
Figure 2.9:	Forme des échantillons pour la mesure de van der Pauw	76
Figure 3.1:	Carte tridimensionnelle de la figure de mérite Z en fonction de la teneur en sélénium et en antimoine selon la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ à 296 K.....	80
Figure 3.2:	Carte tridimensionnelle de la figure de mérite Z en fonction de la teneur en sélénium et en antimoine selon la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ à 240 K.....	82

- Figure 3.3: Figure de mérite Z en fonction de la température pour différentes compositions où la concentration en antimoine et en sélénium varie selon $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 83
- Figure 3.4: Figure de mérite Z en fonction de la température pour différentes compositions où la concentration en antimoine varie selon $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3$ 84
- Figure 3.5: Figure de mérite Z en fonction de la température pour différentes compositions où la concentration en sélénium varie selon $(\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 84
- Figure 3.6: Coefficient de Seebeck α en fonction de la température pour différentes compositions où la concentration en antimoine et en sélénium varie selon $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 85
- Figure 3.7: Coefficient de Seebeck α en fonction de la température pour différentes compositions où la concentration en antimoine varie selon $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3$ 86
- Figure 3.8: Coefficient de Seebeck α en fonction de la température pour différentes compositions où la concentration en sélénium varie selon $(\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 87
- Figure 3.9: Résistivité électrique ρ en fonction de la température pour différentes compositions où la concentration en antimoine et en sélénium varie selon $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 88

- Figure 3.10: Résistivité électrique ρ en fonction de la température pour différentes compositions où la concentration en antimoine varie selon $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3$ 89
- Figure 3.11: Résistivité électrique ρ en fonction de la température pour différentes compositions où la concentration en sélénium varie selon $(\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 90
- Figure 3.12: Carte tridimensionnelle de la conductivité thermique λ en fonction de la teneur en sélénium et en antimoine selon la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ à 296 K 91
- Figure 3.13: Carte tridimensionnelle de la conductivité thermique λ en fonction de la teneur en sélénium et en antimoine selon la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ à 240 K 92
- Figure 3.14: Conductivité thermique λ en fonction de la température pour différentes compositions où la concentration en sélénium et en antimoine varie selon $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 93
- Figure 3.15: Conductivité thermique λ en fonction de la température pour différentes compositions où la concentration en antimoine varie selon $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3$ 93
- Figure 3.16: Conductivité thermique λ en fonction de la température pour différentes compositions où la concentration en sélénium varie selon $(\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 94

- Figure 3.17: Carte tridimensionnelle de la mobilité de Hall μ_H en fonction de la teneur en sélénium et en antimoine selon la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ à 296 K..... 97
- Figure 3.18: Carte tridimensionnelle de la mobilité de Hall μ_H en fonction de la teneur en sélénium et en antimoine selon la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ à 15 K..... 98
- Figure 3.19: Mobilité μ_H en fonction de la température sur une échelle log-log pour différentes compositions où la concentration en sélénium et en antimoine varie selon $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 99
- Figure 3.20: Mobilité μ_H en fonction de la température sur une échelle log-log pour différentes compositions où la concentration en antimoine varie selon $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3$ 99
- Figure 3.21: Mobilité μ_H en fonction de la température sur une échelle log-log pour différentes compositions où la concentration en sélénium varie selon $(\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 100
- Figure 3.22: Concentration de porteurs n en fonction de la température pour différentes compositions où la concentration en sélénium et en antimoine varie selon $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 101
- Figure 3.23: Concentration de porteurs n en fonction de la température différentes compositions où la concentration en antimoine varie selon $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3$ 101

- Figure 3.24: Concentration de porteurs n en fonction de la température pour différentes compositions où la concentration en sélénium varie selon $(\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 102
- Figure 4.1: Carte tridimensionnelle de la conductivité thermique électronique λ_e (calculée) en fonction de la teneur en sélénium et en antimoine selon la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ à 296 K 114
- Figure 4.2: Carte tridimensionnelle de la conductivité thermique du réseau λ_L (calculée) en fonction de la teneur en sélénium et en antimoine selon la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ à 296 K 114
- Figure 4.3: Carte tridimensionnelle de la conductivité thermique électronique λ_e (calculée) en fonction de la teneur en sélénium et en antimoine selon la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ à 240 K 115
- Figure 4.4: Carte tridimensionnelle de la conductivité thermique du réseau λ_L (calculée) en fonction de la teneur en sélénium et en antimoine selon la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ à 240 K 115
- Figure 4.5: Carte tridimensionnelle de $\overline{\Delta X}$ en fonction de la teneur en sélénium et en antimoine selon la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 119
- Figure 4.6: Mobilités en fonction de la température sur une échelle logarithmique pour le matériau Bi_2Te_3 pour $K_s = 0,05$ et $K_s = 0,11$ 123
- Figure 4.7: Mobilités en fonction de la température sur une échelle logarithmique pour le matériau $(\text{Bi}_{0,97}\text{Sb}_{0,03})_2(\text{Te}_{0,97}\text{Se}_{0,03})_3$ où $N_I = n = 1,2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 126

- Figure 4.8: Mobilités en fonction de la température sur une échelle logarithmique pour le matériau $(\text{Bi}_{0,90}\text{Sb}_{0,10})_2(\text{Te}_{0,90}\text{Se}_{0,10})_3$ où $N_I = 7,9 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ et $n = 1,9 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 126
- Figure 4.9: Courbe de tendance tracée à partir des points expérimentaux de $N_I - n$ en fonction du produit des concentrations du sélénium et de l'antimoine .. 128

LISTE DES SIGLES ET ABREVIATIONS

a	Constante de proportionnalité ($s \cdot J^{-1}$)
α	Coefficient de Seebeck ou force thermoélectrique (V/K)
$\alpha_{\text{thermoélectrique}}$	Coefficient de Seebeck dans le matériau thermoélectrique (V/K)
$\alpha_{\text{métal}}$	Coefficient de Seebeck dans le métal (V/K)
α_D	Coefficient de Seebeck associé à la variation de D (V/K)
α_n	Coefficient de Seebeck associé à la variation de n (V/K)
α_ϕ	Coefficient de Seebeck associé à la variation de ϕ (V/K)
B	Champ magnétique (T)
c_l	Constante élastique longitudinale (dyn/cm^2)
D	Coefficient de diffusion
ε	Énergie cinétique des porteurs libres (eV)
ε_F	Niveau de Fermi (eV)
ε_c	Énergie minimale de la bande de conduction (eV)
$\varepsilon_c(k)$	Énergie des porteurs dans la bande de conduction (eV)
ε_{ac}	Constante de déformation du potentiel (eV)
E	Champ électrique (V/m)
E_D	Champ électrique alors que D varie (V/m)
E_n	Champ électrique alors que n varie (V/m)
$F_{1/2}(\eta)$	Fonction intégrale de Fermi

ϕ	Potentiel de contact (V)
h	Constante de Planck (J·s)
η	Énergie réduite de Fermi (eV)
I	Courant électrique (A)
j	Densité de courant électrique (A/m ²)
\mathbf{j}	Flux de courant électrique (A/m ²)
J_Q	Flux de chaleur (W/m ²)
k_B	Constante de Boltzmann (J·K ⁻¹)
k	Vecteur d'onde (m ⁻¹)
K_s	Coefficient d'écrantage
κ	Constante diélectrique relative
L	Nombre de Lorenz (W·Ω/K ²)
\bar{l}	Libre parcours moyen (m)
λ	Conductivité thermique (W/m·K)
λ_L	Conductivité thermique du réseau (W/m·K)
λ_e	Conductivité thermique électronique (W/m·K)
λ_{amb}	Conductivité thermique ambipolaire (W/m·K)
m_0	Masse de l'électron libre (kg)
m^*	Masse effective (kg)
m^*/m_0	Rapport de la masse effective sur la masse de l'électron
n	Concentration d'électron (cm ⁻³)

N_c	Densité équivalente d'états pour les électrons (cm^{-3})
N_I	Concentration de centres ionisés (cm^{-3})
N_A	Concentration d'atomes accepteurs (cm^{-3})
N_D	Concentration d'atomes donneurs (cm^{-3})
p	Concentration de trous (cm^{-3})
P	Proportion de Bi_2Se_3 dans l'alliage
Π	Coefficient de Peltier (V)
Π_A	Coefficient de Peltier du matériau A (V)
Π_B	Coefficient de Peltier du matériau B (V)
q	Charge électronique (C)
dQ	Variation de chaleur (J)
ρ	Résistivité électrique ($\Omega \cdot \text{m}$)
r	Exposant de l'énergie
R	Résistance (Ω)
R_H	Constante de Hall
r_H	Facteur de Hall
S	Surface de l'échantillon (m^2)
dS	Variation d'entropie (J/K)
σ	Conductivité électrique ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)
σ_n	Conductivité électrique due aux électrons ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)
t	Épaisseur de l'échantillon (m)
T	Température (K)

T_0	Température d'équilibre (K)
ΔT	Différence de température (K)
∇T	Gradient de température
τ_n	Temps de relaxation des électrons (s)
τ_c	Temps entre les collisions de porteurs (s)
τ_i	Temps de relaxation dû au mécanisme de diffusion i (s)
$\langle \tau_n \rangle$	Temps de relaxation moyen (s)
u	Potentiel chimique (J)
μ	Mobilité des porteurs de charge ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
μ_n	Mobilité des électrons ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
μ_H	Mobilité de Hall ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
μ_i	Mobilité due au mécanisme de diffusion i ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
μ_{ion}	Mobilité due à la diffusion sur les impuretés ionisées ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
$\mu_{alliage}$	Mobilité due à la diffusion par l'effet d'alliage ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
μ_{phonon}	Mobilité due à la diffusion sur les phonons acoustiques ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
V_s	Tension de Seebeck (V)
V_r	Tension d'Ohm (V)
v	Vitesse d'entraînement (m/s)
$\overline{\Delta X}$	Différence d'électronégativité entre deux éléments
$\overline{\overline{\Delta X}}$	Différence d'électronégativité moyenne de plusieurs éléments
x	Fraction molaire d'antimoine contenue dans Bi_2Te_3 (%)

y	Fraction molaire de sélénium contenue dans Bi_2Te_3 (%)
z	Charge ionique
Z	Figure de mérite (K^{-1})

INTRODUCTION

Le 21^e siècle apporte avec lui de nombreux espoirs de technologies de plus en plus efficaces tant dans les domaines de la santé que dans les sciences naturelles et appliquées. Toutefois, ces espoirs sont accompagnés de diverses craintes. Notamment, l'homme devra subir les conséquences de ses actes sur l'environnement. Conséquemment, il est plus que temps d'orienter davantage les recherches en science des matériaux sur les problèmes de conversion d'une énergie propre.

Les matériaux thermoélectriques semblent être une avenue écologique aux problèmes de conversion de l'énergie. Cette idée plane dans la tête des scientifiques depuis plusieurs décennies déjà. En effet, aussitôt qu'en 1822, le physicien germano-estonien Thomas Johann Seebeck découvre les courants thermoélectriques. À cette époque, la découverte du phénomène n'eut pas de grande répercussion. Cependant, si un dispositif de conversion de l'énergie avait été fait, le rendement aurait été le même que la meilleure machine à vapeur de l'époque, soit de 4%.

La majorité de la recherche sur les matériaux thermoélectriques s'est faite à la fin des années 1950 et début des années 1960 alors que ceux-ci apparaissaient comme un compétiteur potentiel à la réfrigération conventionnelle [BUR 1990]. Malheureusement, le faible rendement offert par ces matériaux et leurs coûts de production élevés ont quasiment fait en sorte d'arrêter la recherche dans ce domaine.

De nos jours, la recherche sur les matériaux thermoélectriques se poursuit mais elle est davantage une niche technologique. Malgré tout, de nouveaux types de matériaux sont apparus tels les skutterudites, les clathrates et les matériaux de faibles dimensions. Également, certains groupes de recherche travaillent toujours sur les alliages à base de tellure de bismuth, un matériau thermoélectrique qui a grandement été étudié. Toutefois, tous ont le même but, soit d'augmenter l'efficacité de ces matériaux thermoélectriques et rendre leur commercialisation possible à des coûts acceptables.

Dans cet ordre d'idées, cette maîtrise s'inscrit en tant que dernière étude d'un projet de trois ans sur les matériaux thermoélectriques à base de tellure de bismuth élaborés par métallurgie des poudres. Le projet de partenariat implique la collaboration de la compagnie 5NPlus Inc., le CRSNG et l'École Polytechnique de Montréal. Trois autres études précèdent la présente : Bélanger (2001), Sami (2001) et Bernier (2003). Ces dernières traitent respectivement de l'élaboration des matériaux thermoélectriques, des phénomènes de transport dans les alliages ternaires Bi-Te-Se et de la production et de la caractérisation des matériaux thermoélectriques extrudés.

Cette maîtrise traite plus particulièrement des matériaux quaternaires ayant pour stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$. Ces matériaux semi-conducteurs, fortement dopés avec SbI_3 , sont de type n , où l'iode agit comme un atome donneur. Il est connu et compris que les matériaux thermoélectriques de type n offrent une moindre performance

que les matériaux de type p [GOL 1986]. Ainsi, cette étude se veut une recherche plus approfondie de la composition quaternaire optimale afin d'augmenter l'efficacité des modules thermoélectriques composés des matériaux de type n et p . Pour ce faire, douze compositions sont étudiées où la teneur en antimoine et en sélénium varie entre 0 et 10% selon la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$. La conductivité thermique du réseau est obtenue pour chacune des compositions. De manière générale, il faut s'attendre à ce qu'une conductivité thermique faible soit reliée au fait qu'il y a plus d'atomes étrangers (Sb, Se) qui viennent perturber le potentiel du réseau faisant obstacle à la propagation des phonons. Également, les principaux mécanismes de diffusion qui affectent la mobilité des porteurs de charge sont abordés. Conséquemment, la diffusion sur les impuretés ionisées, la diffusion sur les phonons et la diffusion due aux phénomènes d'alliage sont traitées dans le but de comprendre l'impact qu'ont les différentes compositions sur la mobilité des porteurs dans le matériau. L'étude de la mobilité des porteurs et de la conductivité thermique se justifie par le fait que ces paramètres influencent grandement la performance du matériau (voir sections 1.6 et 1.7).

Pour parvenir aux buts de cette étude, une démarche scientifique est présentée en quatre chapitres. Le premier chapitre traite des phénomènes de transport dans les matériaux thermoélectriques. Ensuite, dans le chapitre 2, les techniques de métallurgie des poudres utilisées pour élaborer les matériaux sont abordées ainsi que les méthodes de caractérisation des échantillons. Le chapitre 3 présente les résultats et le dernier chapitre apporte l'analyse de ces résultats.

CHAPITRE 1. PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT

1.1 Le phénomène thermoélectrique

En 1822-1823, Seebeck décrit dans les Rapports de l'Académie prussienne des Sciences un phénomène qu'il nomme "la polarisation magnétique des métaux produit par une différence de température" [IOF 1957]. La description de ses expériences confirme clairement qu'il venait de découvrir les courants thermoélectriques obtenus dans un circuit fermé de deux conducteurs différents dont les extrémités sont maintenues à des températures différentes. Douze ans après la découverte de Seebeck, Peltier publie en 1834 dans le journal français *Annales de Physique et de Chimie* un article sur les anomalies de température observées à proximité de la jonction entre deux conducteurs différents lorsqu'un courant y circule [IOF 1957]. Le phénomène de la génération ou de l'absorption de chaleur porte maintenant le nom d'effet Peltier en l'honneur de son découvreur. Les anomalies trouvées par Peltier s'avéraient être plus notables en présence de matériaux avec un grand coefficient de Seebeck (α), en particulier en présence de bismuth et d'antimoine.

Il fallut attendre la théorie quantique des métaux développée sous une première forme par Frenkel en 1927-1928 et sous une autre forme par Sommerfeld pour bien comprendre l'effet thermoélectrique. Selon la théorie de Sommerfeld, qui a appliqué la statistique quantique de Fermi-Dirac aux électrons dans les métaux, la force thermoélectrique α (ou coefficient de Seebeck) entre deux métaux est, en première

approximation, nulle [IOF 1957]. Cependant, en prenant en considération les termes non linéaires, une faible valeur de α peut être obtenue. Pour comprendre l'idée générale de cette affirmation, il faut imaginer une tige métallique dont on chauffe une extrémité. Le chauffage ne modifie en rien la concentration des électrons mais apporte une légère redistribution de l'énergie thermique des électrons. Ainsi, seulement une faible valeur de α peut être obtenue pour les métaux.

La situation est toutefois bien différente lorsque la tige métallique est remplacée par une tige d'un matériau semi-conducteur. Il faut garder en tête que la concentration d'électrons libres dans un métal environne 10^{22} cm^{-3} et est, à toutes fins pratiques, indépendante de la température. En effet, les électrons hautement dégénérés d'un métal ne subissent quasiment aucun changement dans leur énergie cinétique lors d'une variation de température. Cependant, pour un semi-conducteur, les effets de la température sont importants au niveau de la concentration d'électrons et de leur énergie cinétique. Dans ce cas, la concentration d'électrons libres non dégénérés ou faiblement dégénérés se situe entre 10^{14} cm^{-3} et 10^{20} cm^{-3} .

La nature de la force thermoélectrique est expliquée d'une manière phénoménologique par Ioffe (1956). La description qui suit, tirée de cet ouvrage, s'avère suffisante pour les besoins de la présente étude. Le lecteur désireux de connaître une approche différente de la description du phénomène thermoélectrique est référé à Seeger (1989). Donc, soit une tige d'un matériau semi-conducteur de type n en équilibre

thermique à la température T_0 . Une source de chaleur est appliquée à l'extrémité gauche de la tige, ce qui augmente localement la température à $T_0 + \Delta T$ (Figure 1.1).

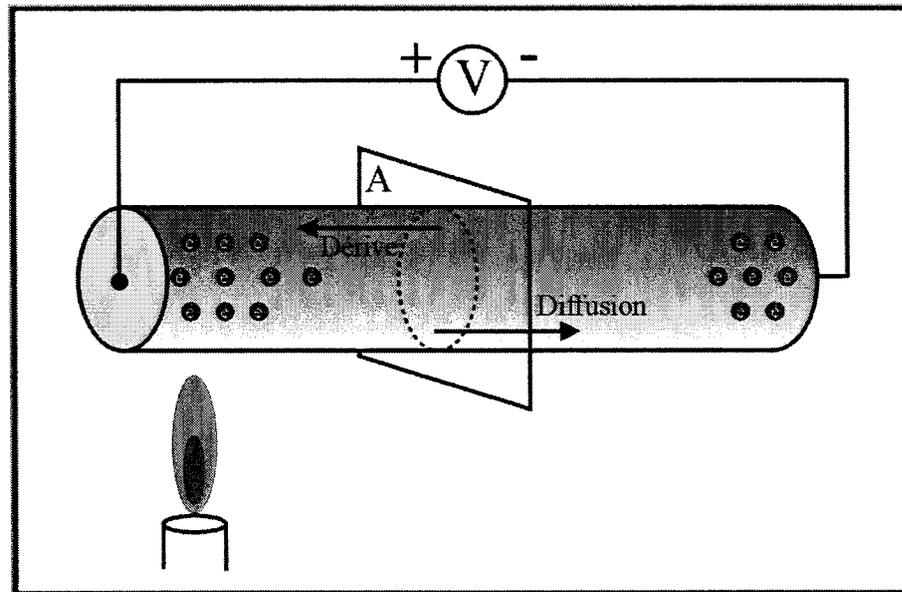


Figure 1.1 : Effet thermoélectrique via le déplacement des électrons

Du côté chaud de la tige, les électrons sont en plus grande concentration et possèdent une énergie cinétique plus élevée que les électrons qui se retrouvent dans la partie plus froide de la tige. Cette situation se résume à ce qu'un gradient de température engendre un flux de diffusion dû au gradient de concentration des électrons $\frac{dn}{dx}$ et au gradient d'énergie cinétique des porteurs libres $\frac{d\varepsilon}{dx}$. Une charge d'espace est alors créée, ce qui fait en sorte qu'une différence de potentiel peut être mesurée aux bornes de la tige. Le champ électrique à l'intérieur du semi-conducteur ralentit de plus en plus le processus de diffusion des électrons jusqu'à ce que le flux d'électrons causé par la

diffusion soit égal flux d'électrons inverse causé par la différence de potentiel qui est apparue. Un équilibre dynamique caractérise cette situation tant que la chaleur donnée au système demeure constante.

Un gradient de température $\frac{dT}{dx}$ peut produire un flux de diffusion unidirectionnel de deux façons : 1) par un gradient de la concentration des porteurs libres $\frac{dn}{dx}$ lorsque $n = f(T)$ et 2) par une variation du coefficient de diffusion $\frac{\partial D}{\partial x}$ alors que $D=D(T)$. Puisque le coefficient de diffusion dépend de la température, il dépend également de l'énergie des porteurs et ainsi $\frac{\partial D}{\partial \varepsilon}$ peut engendrer un flux unidirectionnel de porteurs même pour une concentration de porteurs n constante. C'est ce qui explique que des semi-conducteurs dans le régime extrinsèque peuvent développer une force thermoélectrique. En fait, alors que D augmente avec la température, c'est-à-dire que $\frac{\partial D}{\partial \varepsilon} > 0$, il y a davantage de porteurs qui voyagent dans le sens du gradient de température que dans la direction opposée. Les porteurs s'accumulent alors dans la partie froide du semi-conducteur créant un champ électrique E_D qui va contrer le flux de diffusion. Dans le cas contraire, lorsque $\frac{\partial D}{\partial \varepsilon} < 0$, le champ électrique sera de signe opposé et la force thermoélectrique associée α_D sera également de signe opposé.

Ayant introduit le coefficient de diffusion, il est maintenant impératif d'introduire le temps de relaxation puisque ces deux quantités sont liées via la mobilité par la relation bien connue d'Einstein. Le temps de relaxation est issu de l'hypothèse qu'un électron pris au hasard à un moment donné voyagera en moyenne un temps τ_c avant de subir sa prochaine collision et qu'il aura voyagé en moyenne pendant un temps τ_c depuis sa dernière collision [ASH 1976]. Le temps entre les collisions τ_c est de l'ordre du temps de relaxation τ_n qui peut être écrit de la manière suivante [SEE 1989] :

$$\tau_n = a\varepsilon^r \quad \{1-1\}$$

où a : Constante de proportionnalité ($s \cdot J^{-r}$)

ε : Énergie des porteurs de charge (J)

r : Exposant de l'énergie qui varie de -1/2 (potentiel de déformation) à +3/2 (impuretés ionisées)

Afin de simplifier la situation, l'énergie des porteurs s'écrit dans l'approximation parabolique pour un matériau isotrope non dégénéré selon l'équation {1-2}. Il est également possible de positionner cette énergie par rapport à l'énergie minimale de la bande de conduction $\varepsilon_c(0)$ (Éq. 1-3).

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad \{1-2\}$$

$$\varepsilon_c(k) = \varepsilon_c(0) + \varepsilon \quad \{1-3\}$$

Après cette précision sur le temps de relaxation, les explications sur le phénomène thermoélectrique se poursuivent. L'état d'équilibre pour des porteurs libres non dégénérés d'un seul type évoluant dans un milieu isolé peut être écrit selon {1-4}.

$$E\mu n = D \frac{dn}{dx} + n \frac{dD}{dx} \quad \{1-4\}$$

où E : Champ électrique (V/m)

μ : Mobilité des porteurs libres ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)

Ainsi, dans le cas particulier où la densité de porteurs n est constante et le coefficient de diffusion D varie en température ($D = D(T)$), il apparaît une force thermoélectrique α_D qui s'écrit selon l'équation {1-5}. Le détail des calculs se retrouve en annexe.

$$\alpha_D = \frac{k_B}{q} \left(r + \frac{1}{2} \right) \quad \{1-5\}$$

où r : Exposant de l'énergie dans l'équation {1-1}

k_B : Constante de Boltzmann ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$)

q : Charge électronique (C)

Lorsque la situation s'inverse, c'est-à-dire lorsque la densité de porteurs n varie en température ($n = f(T)$) et le coefficient de diffusion D est constant, une force thermoélectrique α_n s'écrivant selon l'équation {1-6} apparaît.

$$\alpha_n = \frac{k_B T}{q} \left(\frac{\partial \ln n}{\partial T} \right) \quad \{1-6\}$$

Finalement, lorsque le potentiel de contact dépend de la température, il en résulte une force thermoélectrique α_ϕ décrite par l'équation {1-7}.

$$\alpha_\phi = \frac{k_B}{q} \left(\frac{3}{2} + \frac{u}{k_B T} - T \frac{\partial \ln n}{\partial T} \right) \quad \{1-7\}$$

où u : Potentiel chimique (J)

L'expression de la force thermoélectrique totale est écrite à l'équation {1-8}. Il faut noter que α ne dépend pas d'un terme gouverné par la dépendance en température de n comme il apparaît pour α_n et α_ϕ . En fait, la différence de potentiel produite par le gradient de concentration est balancée par la différence de potentiel de contact.

$$\alpha = \alpha_D + \alpha_n + \alpha_\phi = \frac{k_B}{q} \left(r + 2 + \frac{u}{k_B T} \right) \quad \{1-8\}$$

Le but de cette recherche est d'étudier des matériaux thermoélectriques afin d'obtenir des cellules de refroidissement (modules Peltier) plus performantes. C'est alors qu'il importe d'aborder l'effet Peltier. Lorsqu'un courant électrique continu passe dans un circuit constitué de deux matériaux différents (voir figure 1.2), il y a absorption de chaleur à une jonction et dégagement de chaleur à l'autre jonction. Ce phénomène est appelé effet Peltier. Une description de ce phénomène est notamment présentée par Elliot (2000).

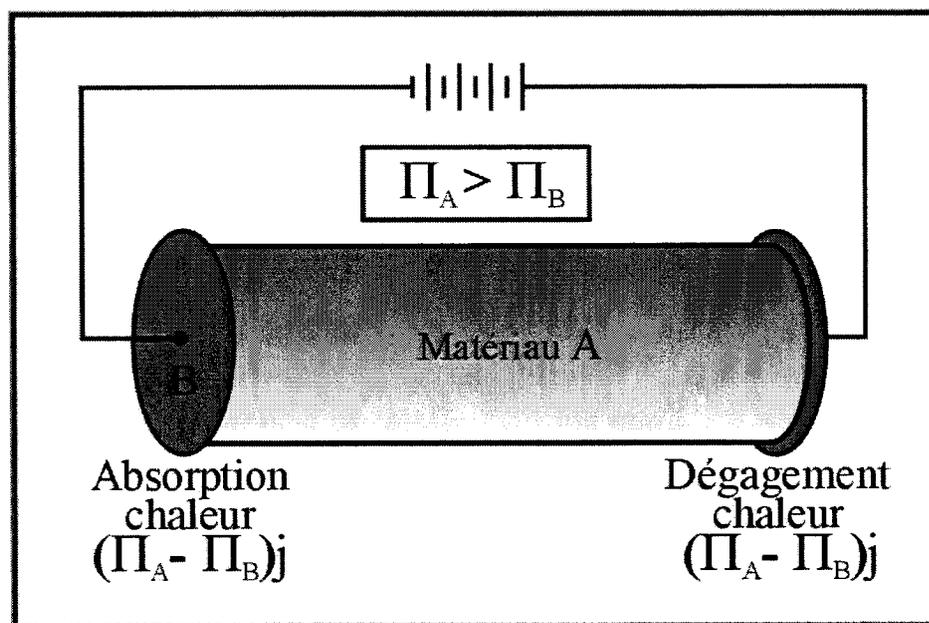


Figure 1.2 : Effet Peltier

De manière générale, un flux de chaleur J_Q peut s'écrire

$$J_Q = \Pi j - \lambda \nabla T \quad \{1-9\}$$

où Π : Coefficient de Peltier

j : Densité de courant électrique (A/m^2)

λ : Conductivité thermique ($W/m\cdot K$)

Dans un cas isothermique, comme dans l'effet Peltier, l'équation {1-9} se récrit

$$J_Q = \Pi j \quad \{1-10\}$$

Puisque les variations dans la chaleur dQ et dans l'entropie dS sont reliées via $dQ = TdS$, les flux correspondants de ces quantités sont reliés par $J_Q = TJ_S$. Il découle alors de l'équation {1-10} que la quantité Π/T est simplement la constante de proportionnalité entre le flux de courant électrique et le flux d'entropie associé dans un conducteur sous conditions isothermiques. Il s'avère que cette constante soit en fait le coefficient de Seebeck α tiré de la relation de Kelvin qui relie ce dernier au coefficient de Peltier.

$$\Pi = \alpha T \quad \{1-11\}$$

Si Π_A et Π_B sont les coefficients de Peltier des matériaux A et B respectivement, une chaleur nette de $(\Pi_A - \Pi_B)j$ est absorbée à la jonction gauche et la même chaleur est dégagée à la jonction droite pour le montage présenté à la figure 1.2 si $\Pi_A > \Pi_B$. Ce résultat affiche bien pourquoi l'effet Peltier peut être utilisé dans le refroidissement de composants.

Les sujets traités jusqu'à présent ont été abordés d'une manière générale. Cependant, dans les prochaines sections, la description des phénomènes touche plus particulièrement les matériaux thermoélectriques qui sont généralement fortement dopés. Cette situation implique que les matériaux renferment alors une grande concentration d'impuretés qui diffusent les porteurs de charge. La notion de mécanisme de diffusion est donc présentée à la section 1.7. Dans ces conditions, une bonne performance thermoélectrique d'un matériau nécessite la rencontre d'une multitude de critères précis quant à la force thermoélectrique qu'il peut développer, sa conductivité électrique et sa conductivité thermique. Tous ces sujets sont traités dans les prochaines sections.

1.2 Matériaux à base de Bi_2Te_3

Le tellure de bismuth est un matériau qui a suscité beaucoup d'intérêt au tournant des années 1960. Alors qu'il était vu comme un matériau d'avenir qui pourrait éventuellement remplacer la réfrigération conventionnelle, le Bi_2Te_3 fut étudié en profondeur par de très nombreuses équipes de recherche. Malgré que le Bi_2Te_3 soit maintenant bien connu, la situation est tout autre pour les alliages quaternaires à base de Bi_2Te_3 . Ces derniers sont à l'étude dans cette recherche avec une concentration en sélénium et en antimoine qui n'excède pas 10% de la quantité totale de Bi_2Te_3 . Tenant compte du fait que Se et Sb représentent une faible proportion du nouvel alliage, il est supposé que des valeurs telles l'énergie de la bande interdite, la masse effective, la constante diélectrique relative, etc., sont à toutes fins pratiques peu différentes de celles

du tellure de bismuth. En effet, puisqu'elles sont relativement difficiles à mesurer, il est nécessaire et logique de supposer que ces dernières valeurs sont semblables à celles bien connues pour le Bi_2Te_3 .

Le tellure de bismuth est le meilleur composé semi-conducteur homogène pour la réfrigération thermoélectrique aux températures environnant l'ambiante [GOL 1986]. Ce cristal possède une structure rhomboédrique et appartient au groupe ponctuel $D_{3d}^5 (R\bar{3}m)$. Dans la direction de l'axe c , la structure cristalline est en fait un assemblage de couche de paquets d'atomes dont la séquence est ... – $\text{Te}^{(1)}$ – Bi – $\text{Te}^{(2)}$ – Bi – $\text{Te}^{(1)}$ – ... comme le montre la figure 1.3. Cette séquence est appelée un quintet.

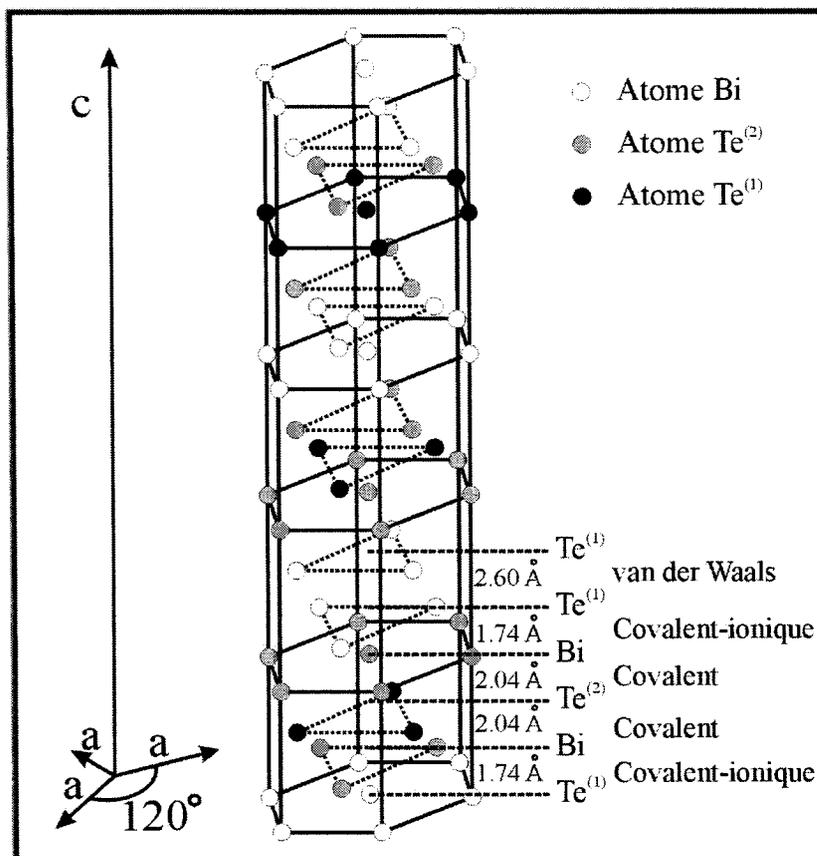


Figure 1.3 : Structure du tellurure de bismuth

La liaison de type ionique-covalente est forte entre les atomes Te⁽¹⁾ et Bi. Toutefois, la structure lamellaire du Bi₂Te₃ et le faible lien (force de van der Waals) des atomes Te⁽¹⁾- Te⁽¹⁾ entre deux quintets fait en sorte que le matériau clive facilement le long des plans perpendiculaires à l'axe *c* [SCH 1995]. Il en résulte des propriétés mécaniques amoindries dans cette direction du cristal. De plus, cette anisotropie se fait grandement sentir dans les propriétés de transport du matériau et une différence notable est mesurée dans la performance thermoélectrique selon les directions *a* et *c* [GOL 1986].

1.2.1 Structure de bande du Bi_2Te_3 cristallin

Le calcul de la structure de bande d'un matériau n'est pas une activité sans difficulté. Plusieurs groupes de recherche ont travaillé sur la structure de bande du tellurure de bismuth dans les années 1950-1960 [DRA 1956, DRA 1958, KAT 1968].

Plus récemment, Sobolev et Kramar (1989) et Oleshko et Korolyshin (1985) ont proposé un modèle de structure de bande obtenu par la méthode des pseudopotentiels qui contient quatorze bandes de valence et douze bandes de conduction. La présence d'atomes d'éléments lourds dans les cristaux donne lieu à des effets relativistes non négligeables et il faut ainsi tenir compte de plusieurs corrections. La bande de conduction a deux minima qui diffèrent en énergie de seulement 0,033 eV [OLE 1985]. Cette dernière observation est à garder à l'esprit puisqu'elle implique que deux types de porteurs de charge ayant des masses effectives différentes peuvent intervenir dans les phénomènes de transport si le matériau est fortement dopé de type n .

De plus, une analyse de la structure de bande calculée démontre qu'il y a une différence considérable entre les bandes dans la direction c du cristal et les bandes dans la direction a [OLE 1985]. Ceci se traduit par une mobilité des porteurs moins élevée dans la direction c . Cette explication complète celle donnée précédemment sur l'anisotropie des performances thermoélectriques.

1.2.2 Bande interdite et masse effective

La valeur de la bande interdite est une propriété intrinsèque du matériau. Cette énergie est inconnue pour les matériaux à l'étude dans la présente recherche. Austin et Sheard (1957) ont procédé à des mesures optiques qui ont montré que l'addition de séléniure de bismuth au tellure de bismuth augmente la valeur de la bande interdite. D'autres études ont démontré que l'addition de Sb_2Se_3 au tellure de bismuth augmente également la valeur de la bande interdite [YIM 1972]. De cette façon, l'effet nuisible du recouvrement entre le début de la dégénérescence et la contribution ambipolaire à la conductivité thermique peut être évité [YIM 1972]. Il n'y a alors aucune raison de croire que la valeur de la bande interdite d'un alliage quaternaire soit inférieure à la valeur connue pour le Bi_2Te_3 de 0,149 eV [OLE 1985]. Il serait possible d'obtenir expérimentalement la valeur de la bande interdite pour les matériaux à l'étude à l'aide de mesures spectrophotométriques.

En ce qui concerne la valeur de la masse effective, elle ne varie pas de manière significative entre le tellure de bismuth et le tellure d'antimoine [STO 1995]. Conséquemment, la masse effective du (Bi_2Te_3) telle que mesurée par Mallinson, Rayne et Ure (1968) et Ashworth, Rayne et Ure (1971) est utilisée pour les calculs des matériaux quaternaires de la présente étude. Ces derniers ont eu recours aux expériences de Haas-van Alphen pour trouver une masse effective de 0,101 m_e .

1.2.3 Alliages thermoélectriques polycristallins

Les matériaux thermoélectriques obtenus par métallurgie des poudres sont polycristallins. En fait, les premières tentatives de production d'alliages thermoélectriques polycristallins ont été faites dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques des pièces produites [BER 2003]. Il faut toutefois que le procédé permette également d'atteindre de bonnes performances thermoélectriques, ce qui est possible avec l'extrusion qui permet d'obtenir une orientation préférentielle des cristaux. En effet, les matériaux extrudés sont fortement texturés. Les cristaux (ou grains) sont préférentiellement orientés de telle sorte que l'axe c de la maille cristalline hexagonale (voir figure 1.3) soit perpendiculaire à la direction d'extrusion [VAS 2002-1]. Ainsi, cet agencement mieux ordonné des cristaux favorise une meilleure performance thermoélectrique, semblable à celle des monocristaux résultant de la solidification dirigée où l'axe c des cristaux est perpendiculaire à la direction de croissance.

Il est malgré tout normal de se questionner quant à la performance de ces matériaux en comparaison avec des matériaux monocristallins. En effet, les porteurs de charge ne devraient-ils pas rencontrer plus d'obstacles dans les matériaux polycristallins étant donné la présence de nombreux joints de grains ? La réponse est simple : les porteurs de charge ne voient pas les joints de grains. Plus précisément, il existe deux éléments de réponses. Tout d'abord, le libre parcours moyen d'un porteur de charge est de l'ordre de quelques dizaines d'angströms tandis que la taille d'un grain est de l'ordre

d'une dizaine de micromètres. De plus, puisque le matériau possède une faible valeur de la bande interdite, les porteurs de charge ayant seulement l'énergie thermique réussissent à franchir aisément la barrière de potentiel créée aux joints de grains. En fait, un joint de grains devient actif du point de vue électrique lorsque les porteurs de charge sont piégés par des états localisés entre deux grains [BLA 1986]. Ces états peuvent être dus aux dislocations, aux liaisons pendantes, aux impuretés agissant comme donneurs ou accepteurs, etc. Le champ électrique généré par cette interface chargée provoque la courbure des bandes et crée une barrière de potentiel. Un joint de grains peut alors être vu comme une double barrière Schottky [BLA 1986]. Si la valeur de la bande interdite est faible, les pièges possèdent une énergie relativement faible dans la bande interdite et ne peuvent alors retenir une grande quantité de charges. Il s'en suit que la barrière de potentiel aux joints de grains est faible. En conséquence, les porteurs franchissent facilement cette barrière. Ainsi, il est approprié de dire que la diffusion par les joints de grains n'est pas le processus limitant la mobilité des porteurs de charge dans le type de matériaux à l'étude.

Cependant, il faut garder à l'esprit que les matériaux extrudés sont fortement texturés puisque les procédés de mise en forme entraînent le développement d'une orientation cristallographique non aléatoire [BER 2003]. En fait, la texture décroît de manière importante de la surface jusqu'au centre des tiges obtenues par extrusion [VAS 2002-1]. Cette texture peut être expliquée par la symétrie radiale de la matrice d'extrusion qui conduit à une orientation préférentielle de l'axe c des mailles cristallines

dans la direction radiale de la tige (voir figure 1.4). En fait, c'est l'ensemble des axes c des grains constitués de mailles cristallines qui sont en moyenne orientés dans la direction radiale. La figure 1.4 clarifie ces explications. De plus, l'orientation moyenne de l'axe c est similaire de la surface jusqu'au centre de la tige [VAS 2002-1]. Il faut cependant observer qu'un échantillon pris au centre de la tige (illustré en pointillé sur la figure 1.4) est constitué de grains dont les orientations sont multiples. Il va sans dire que la mesure de la mobilité des porteurs est affectée par l'emplacement de l'échantillon dans la tige.

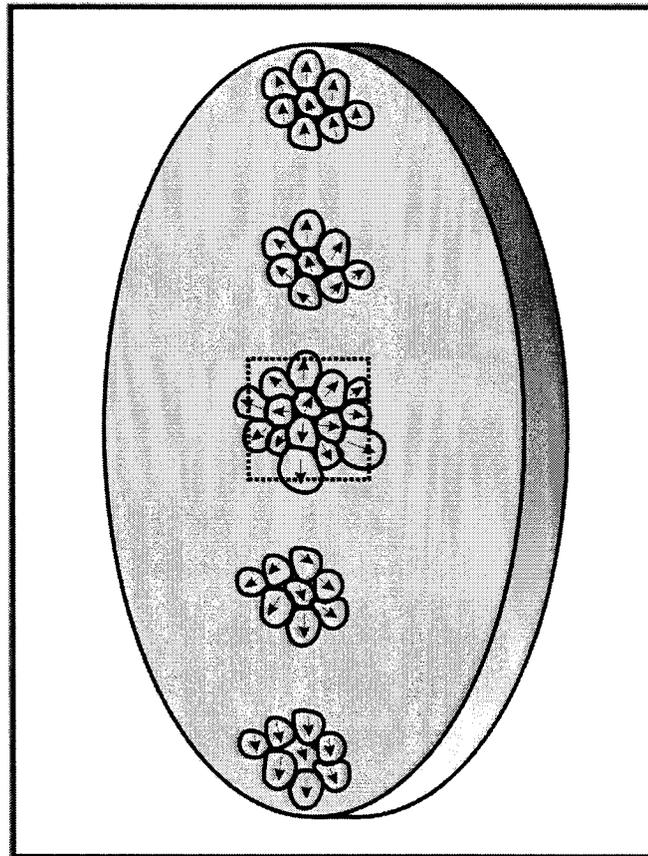


Figure 1.4: Orientation préférentielle des grains dans une section de tige extrudée

1.2.4 Matériaux dégénérés

Dans un semi-conducteur, la concentration de porteurs de charge n s'écrit de manière générale selon l'équation {1-12}.

$$n = N_c F_{1/2}(\eta) \quad \{1-12\}$$

où N_c et $F_{1/2}(\eta)$ sont la densité équivalente d'états et les fonctions intégrales de Fermi, respectivement définies par les équations {1-13} et {1-14}.

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad \{1-13\}$$

où m^* : Masse effective (kg)

k_B : Constante de Boltzmann (J·K⁻¹)

T : Température absolue (K)

h : Constante de Planck (J·s)

$$F_n(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^n dx}{\exp(x-\eta)+1} \quad \{1-14\}$$

où $\eta = (\varepsilon_F - \varepsilon_c)/k_B T$, ε_F et ε_c étant respectivement le niveau de Fermi et l'énergie minimale de la bande de conduction.

Les matériaux semi-conducteurs utilisés dans les applications thermoélectriques sont généralement fortement dopés [GOL 1986]. Les matériaux élaborés pour la présente étude ont en effet une concentration d'électrons n qui environne $2,0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Dans ces conditions, il est intéressant de vérifier si le matériau peut être considéré dégénéré et ainsi, plusieurs approximations simplificatrices peuvent être faites sur la statistique des porteurs de charge. Le semi-conducteur est dégénéré lorsque le niveau de Fermi est situé dans une bande permise [MAT 2001]. Dans le cas des électrons, il s'agit donc que $\varepsilon_F \geq \varepsilon_c$ pour que le matériau entre dans le régime de dégénérescence.

Dans le but de connaître approximativement où se situe le niveau de Fermi dans la bande de conduction, l'approximation de Boltzmann est utilisée (Éq. 1-15). Malgré que la valeur calculée η ne soit pas exacte puisqu'en régime de dégénérescence, l'expression {1-15} n'est plus valable, elle donne toutefois une approximation utile pour obtenir une idée de la grandeur de η à une température donnée.

$$n = N_c e^{-(\varepsilon_c - \varepsilon_F)/k_B T} = N_c e^{\eta} \quad \{1-15\}$$

Les valeurs de η sont présentées au tableau 1.1 pour un matériau qui possède une concentration de porteurs $n = 2,0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à 296 K. Il semble évident que le matériau soit dégénéré mais ce n'est que pour $\eta > 5$ que l'approximation d'un matériau fortement dégénéré peut être utilisée [MAT 2001]. Ainsi, pour une température

inférieure à 80 K, l'approximation d'un matériau fortement dégénéré peut être utilisée pour obtenir la concentration des porteurs de charge (Éq. 1-16).

$$n \approx \left(\frac{4}{3\sqrt{\pi}} \right) N_c \eta^{3/2} \quad \{1-16\}$$

Pour $2 < \eta < 5$, l'approximation d'un matériau fortement dégénéré sous-estime la valeur de la concentration des porteurs de charge [MAT 2001]. Ainsi, l'obtention de résultats précis pour les températures supérieures à 80 K devra passer par les fonctions intégrales $F_{1/2}(\eta)$, malgré qu'elles ne soient pas d'un emploi facile.

Tableau 1.1 : Valeurs de η en fonction de la température pour un matériau dont la concentration de porteurs $n = 2,0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à 296 K

Température (K)	η	Température (K)	η
15	7,53	120	4,47
20	7,10	140	4,24
25	6,77	160	4,07
30	6,49	180	3,92
35	6,26	200	3,76
40	6,06	220	3,62
50	5,73	240	3,49
60	5,45	260	3,42
70	5,22	280	3,31
80	5,02	296	3,22
100	4,69		

1.3 Figure de mérite

Une quantité caractéristique importante dans l'évaluation des matériaux thermoélectriques est la figure de mérite Z définie par l'équation {1-17}. Cette dernière met en valeur toute l'importance des propriétés thermoélectriques qui sont contenues dans l'équation {1-17} et des paramètres sous-jacents tels la concentration et la mobilité des porteurs de charge.

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} \quad \{1-17\}$$

où α : Force thermoélectrique (coefficient de Seebeck) (V/K)

σ : Conductivité électrique ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

λ : Conductivité thermique (W/K·m)

Le matériau quaternaire de type n élaboré par métallurgie des poudres à l'École Polytechnique de Montréal possède une valeur maximale de Z de $3,0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. À titre comparatif, le tableau 1.2 présente les résultats de divers groupes de recherche.

Tableau 1.2 : Figure de mérite des matériaux de type n d'autres groupes de recherche

Référence	Matériau	Technique élaboration	Figure de mérite ($\times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$)
[SEO 1998]	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$	Extrusion	3,05
[YIM 1972]	$(\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1})_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3$	Bridgman	3,3
[YIM 1966]	$(\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1})_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3$	Bridgman	3,2
[ETT 1996]	$(\text{Bi}_{0,7}\text{Sb}_{0,3})_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3$	Bridgman	3,4

Ces équipes de recherche ont toutes travaillé dans le but d'obtenir un matériau possédant la plus haute figure de mérite possible. La raison pour leurs efforts est que la performance des matériaux thermoélectriques dépend du facteur Z . Ainsi, pour un dispositif thermoélectrique (exemple, une cellule Peltier), le ratio de la quantité de chaleur pompée sur la puissance électrique consommée est plus grand pour de grandes valeurs de Z [BER 2003].

De manière plus ciblée, Yim, Fitzke et Rosi (1966) ont obtenu leur plus haute valeur de Z avec l'alliage $(\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1})_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3$ dopé avec SbI_3 . Ils ont également fait varier la teneur en Sb_2Se_3 entre 2% et 5%. Les figures de mérite de l'ensemble de leurs matériaux élaborés lors de cette expérience étaient toutes supérieures à $3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Dans l'optique de maximiser Z , il faut bien sûr maximiser le numérateur $\alpha^2\sigma$ et minimiser le dénominateur λ . Derrière ce raisonnement simpliste se cache une vérité beaucoup plus complexe puisque chacun de ces paramètres sont dépendants entre eux. En effet, tous dépendent de la concentration de porteurs ainsi que de leur mobilité. La figure 1.5 illustre de manière qualitative la dépendance de ces paramètres.

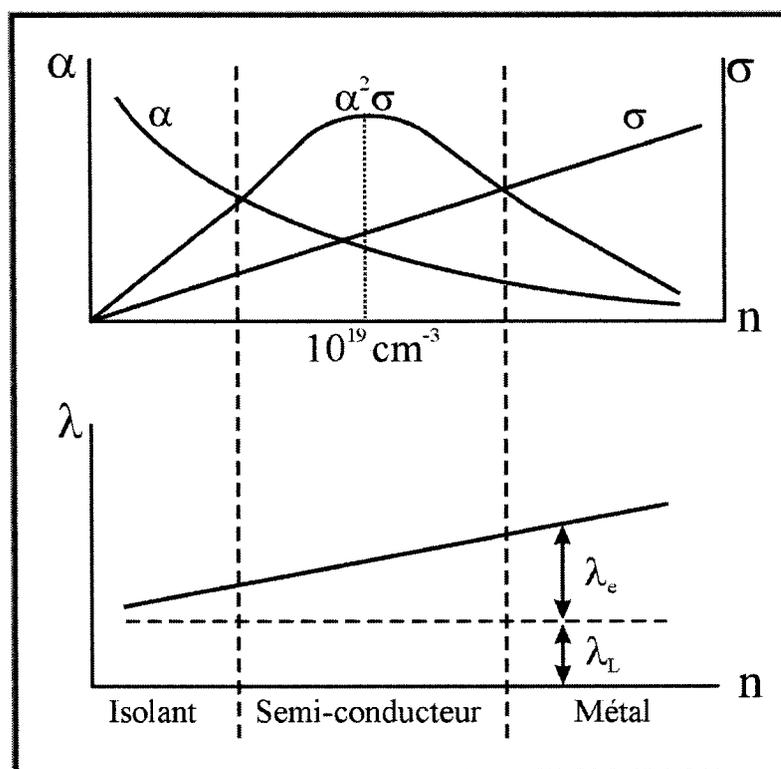


Figure 1.5: Dépendance de α , σ et λ en fonction de la concentration de porteurs

La figure 1.5 présente un maximum du numérateur de Z ($\alpha^2\sigma$) pour une concentration de porteurs de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} . Cette concentration est 10^3 fois inférieure à la concentration d'électrons libres retrouvée dans les métaux. Pour les

isolants, la figure de mérite est faible puisque leur conductivité électrique est quasiment nulle. La valeur de Z pour les métaux est faible étant donné la très faible contribution de leur force thermoélectrique. La figure 1.5 indique clairement qu'il est nécessaire de contrôler la concentration de porteurs de charge dans le but d'avoir des performances thermoélectriques optimales.

1.4 Force thermoélectrique

Le coefficient de Seebeck α définit la propriété d'un matériau à développer une force électromotrice (f.e.m.) lorsqu'une différence de température existe entre deux points de mesure. En fait, cette force thermoélectrique telle qu'expliquée à la section 1.1, apparaît dans un matériau à chaque fois qu'il est soumis à un gradient de température. Cette force est la cause du mouvement des porteurs de charge à l'intérieur du matériau. L'impact de cette force dans le calcul de la performance du matériau est important comme le démontre l'équation {1-17} puisque le coefficient de Seebeck est élevé au carré. Ainsi, puisque la grandeur du coefficient de Seebeck détermine directement la performance du matériau thermoélectrique, il peut sembler à première vue qu'il faille que le meilleur matériau ait le plus grand coefficient de Seebeck possible. Toutefois, étant donné que les paramètres entrant dans le calcul de la figure de mérite ne sont pas indépendants les uns des autres, il faut plutôt se tourner vers un coefficient de Seebeck qui soit optimal, c'est-à-dire qui maximise la figure de mérite. Cette valeur optimale du coefficient de Seebeck est de l'ordre de $\pm 200 \mu\text{V/K}$ [CAD 1960, GOL 1986].

Les matériaux thermoélectriques sont fortement dopés. Ainsi, leur très grande concentration d'électrons nécessite l'utilisation de la statistique de Fermi-Dirac pour décrire correctement les phénomènes de transport. Une statistique à une seule bande parabolique est supposée. Une expression très générale de la force thermoélectrique en terme des intégrales de Fermi est présentée à l'équation {1-18} [GOL 1986]. Contrairement à l'expression {1-8}, cette formulation de α peut être appliquée à des matériaux dégénérés. Le coefficient de Seebeck affiche une valeur positive pour un matériau semi-conducteur de type p tandis qu'il est négatif pour un matériau de type n .

$$\alpha = \pm \frac{k_B}{q} \left[\eta - \frac{\left(r + \frac{5}{2}\right) F_{r+3/2}(\eta)}{\left(r + \frac{3}{2}\right) F_{r+1/2}(\eta)} \right] \quad \{1-18\}$$

où k_B : Constante de Boltzmann ($J \cdot K^{-1}$)

q : Charge électronique (C)

r : Exposant de l'énergie dans l'équation {1-1}

η : Énergie réduite de Fermi (eV)

À basse température, η est grand et le développement asymptotique suivant peut être utilisé (Éq. 1-19) [NGÔ 1995].

$$\int_0^{\infty} \frac{f(x)dx}{\exp(x-\eta)+1} = \int_0^{\eta} f(x)dx + \frac{\pi^2}{6} f'(\eta) + \frac{7\pi^4}{360} f''(\eta) + \dots \quad \{1-19\}$$

Tel que vu dans la section 1.2.4, le matériau peut être considéré comme étant fortement dégénéré aux basses températures. Dans ce cas, une bonne approximation consiste à prendre autant de termes nécessaires de la série convergente (Éq. 1-19) pour que le résultat soit non nul. Le coefficient de Seebeck est nul si seulement le premier terme est pris en compte, ce qui est en accord avec le fait que les métaux ont de très faibles valeurs de α [GOL 1986]. Pour une valeur non nulle du coefficient de Seebeck, les deux premiers termes de la série {1-19} doivent être pris en compte et ainsi, le résultat obtenu est écrit à l'équation {1-20}.

$$\alpha = \mp \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{q} \frac{\left(r + \frac{3}{2}\right)}{\eta} \quad \{1-20\}$$

Plusieurs groupes de recherche ont étudié les facteurs pouvant influencer la valeur du coefficient de Seebeck [YIM 1966, SHI 1990, GOL 1958, HON 2003]. Plus particulièrement, Yim, Fitzke et Rosi (1966) ont observé expérimentalement les effets de la concentration de porteurs de charge sur le coefficient de Seebeck. Les alliages de $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ dopés avec SbI_3 qu'ils ont étudiés ont été obtenus par solidification dirigée selon la technique Bridgman. Les lingots ainsi élaborés ont un diamètre de 0,7 cm et sont constitués de grains grossiers avec une orientation préférentielle dans le plan {111} orienté à 10° de la direction de croissance.

La figure 1.6 montre une variation quasi linéaire du coefficient de Seebeck avec $\ln(T)$ [YIM 1966]. La valeur de la pente de ces droites est $110\mu\text{V}/\text{K}^2$, ce qui s'approche de la valeur prédite par Goldsmid (1958) de $129\mu\text{V}/\text{K}^2$ ($3k_B/2q$) pour un matériau extrinsèque non dégénéré ayant une bande sphérique. Yim, Fitzke et Rosi (1966) ont de plus constaté que la dépendance en température de α est moins prononcée avec l'augmentation de la concentration de porteurs de charge d'une manière qui rappelle la variation de la résistivité électrique avec la concentration de porteurs.

L'idée de l'impact de la concentration de porteurs sur α peut être saisie de manière conceptuelle. En se rappelant les explications données à la section 1.1 sur la nature de la force thermoélectrique, il est aisé de comprendre qu'un plus grand nombre d'électrons aide au transport de l'énergie thermique d'une extrémité à l'autre de la tige. Ainsi, une force thermoélectrique plus faible suffit pour accomplir le même travail. À l'aide de cette explication, il devient plus facile de comprendre les résultats de la figure 1.6, soit que $|\alpha|$ diminue avec une augmentation de n . De plus, pour un semi-conducteur fortement dégénéré, la densité de porteurs devient indépendante de la température puisque N_c varie comme $(k_B T)^{3/2}$. Le semi-conducteur présente alors un comportement métallique.

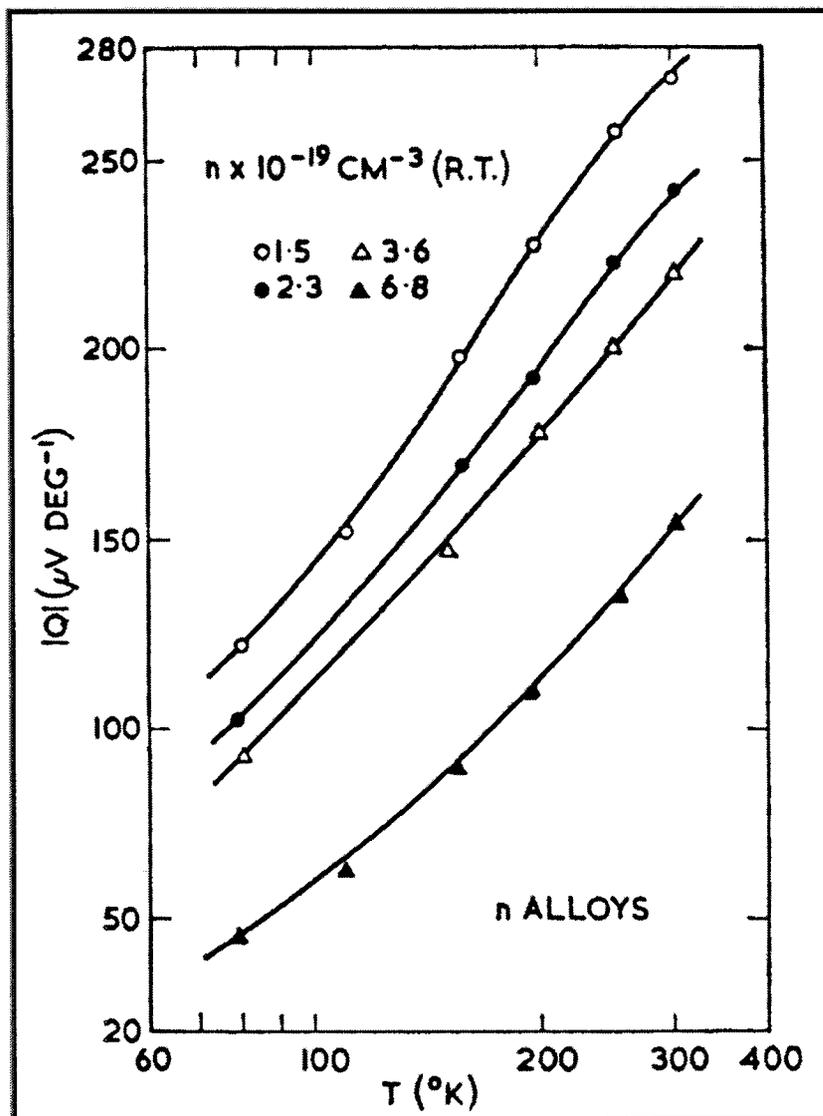


Figure 1.6: Dépendance en température du coefficient de Seebeck pour $(\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1})_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ selon différentes concentrations d'électrons [YIM 1966]

La composition affecte également beaucoup le coefficient de Seebeck [SHI 1990, YIM 1966, YIM 1972, GOL 1986]. Shim et Hyun (1990) ont mené des recherches sur l'impact de la composition des matériaux pseudo-ternaires $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ sur les propriétés thermoélectriques. Les matériaux étudiés ont été élaborés avec une méthode

de croissance Bridgman et ils possèdent de gros grains dont le plan de clivage est quasiment parallèle à la direction de croissance. La concentration de Sb_2Se_3 dans les matériaux pseudo-ternaires non dopés a été maintenue à 5%. La figure 1.7 démontre bien la variation du coefficient de Seebeck avec la composition. De manière générale, le coefficient de Seebeck du matériau pseudo-ternaire dans les hautes concentrations de Bi_2Te_3 est environ supérieur de 20% au coefficient de Seebeck correspondant du matériau binaire [SHI 1990].

L'ajout de Sb_2Se_3 au tellure de bismuth fait augmenter la valeur de la bande interdite, ce qui réduit le nombre de porteurs minoritaires et augmente par le fait même la valeur du coefficient de Seebeck [YIM 1966].

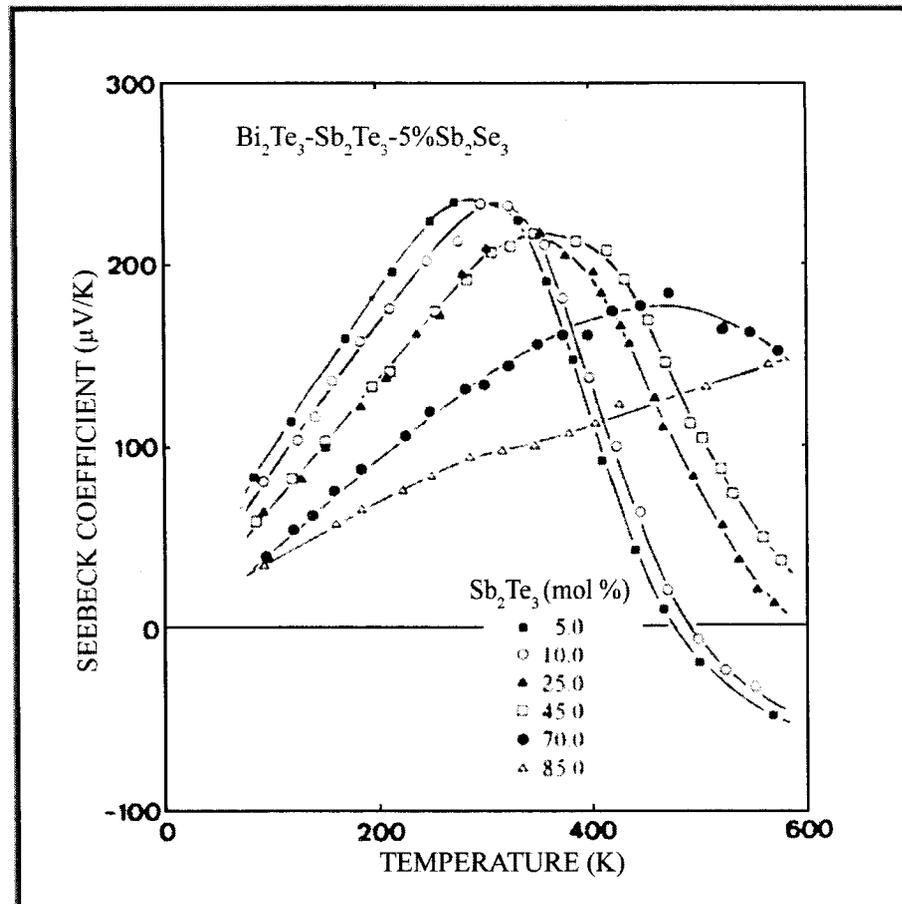


Figure 1.7: Variation du coefficient de Seebeck en température pour des alliages $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3\text{-5\%Sb}_2\text{Se}_3$ avec différentes concentrations de Sb_2Te_3 [SHI 1990]

1.5 Conductivité électrique

La figure de mérite ne dépend que linéairement de la conductivité électrique. Ainsi, la figure de mérite est plus sensible à la variation du coefficient de Seebeck qu'elle ne l'est aux changements de conductivité électrique du matériau. En vue de maximiser cette figure de mérite, il semble que l'intervalle optimal des valeurs de la résistivité soit entre 10^{-3} et $10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$ [CAD 1960]. La résistivité d'un semi-conducteur

peut cependant être ajustée en dopant le matériau. L'équation { 1-21 } montre l'effet de la concentration de porteurs de charge et de leur mobilité sur la conductivité électrique.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = qn\mu \quad \{1-21\}$$

où ρ : Résistivité ($\Omega \cdot m$)

q : Charge électronique (C)

n : Densité de porteurs de charge (cm^{-3})

μ : Mobilité des porteurs de charge ($cm^2/V \cdot s$)

Dans la statistique de Fermi-Dirac, l'expression de la conductivité électrique est donnée par l'équation { 1-22 } lorsque le mécanisme dominant de diffusion des porteurs est décrit par un temps de relaxation donné par { 1-1 } [BHA 1995].

$$\sigma = \sigma_0 \frac{F_{r+1/2}(\eta)}{(r+1/2)!} \quad \{1-22\}$$

où
$$\sigma_0 = 2q\mu \left(\frac{2\pi m^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} = q\mu N_c \quad \{1-23\}$$

Toutefois, dans la section 1.2.4, il est énoncé que le matériau peut être pris comme étant fortement dégénéré aux basses températures. L'intégrale de Fermi est alors approximée par le premier terme de la série convergente { 1-19 } et la conductivité électrique est donnée dans ces conditions par l'équation { 1-24 } [GOL 1986].

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2}{h^2} \right) q^2 (m^*)^{1/2} a (\eta k_B T)^{r+3/2} \quad \{1-24\}$$

où m^* : Masse effective (kg)

a : Constante de proportionnalité (s·J⁻¹)

Des études ont démontré une augmentation de la conductivité électrique pour des alliages binaires et pseudo-ternaires à base de Bi₂Te₃ alors que la concentration de Sb₂Te₃ augmente [SHI 1990]. Cette chute de la résistivité est due à une augmentation de la concentration des trous qui accompagne l'ajout de Sb₂Te₃ (voir figure 1.8). De plus, Shim et Hyun (1990) ont remarqué qu'un alliage pseudo-ternaire, dans la région des grandes proportions de Bi₂Te₃, possède une conductivité électrique plus basse que l'alliage binaire correspondant.

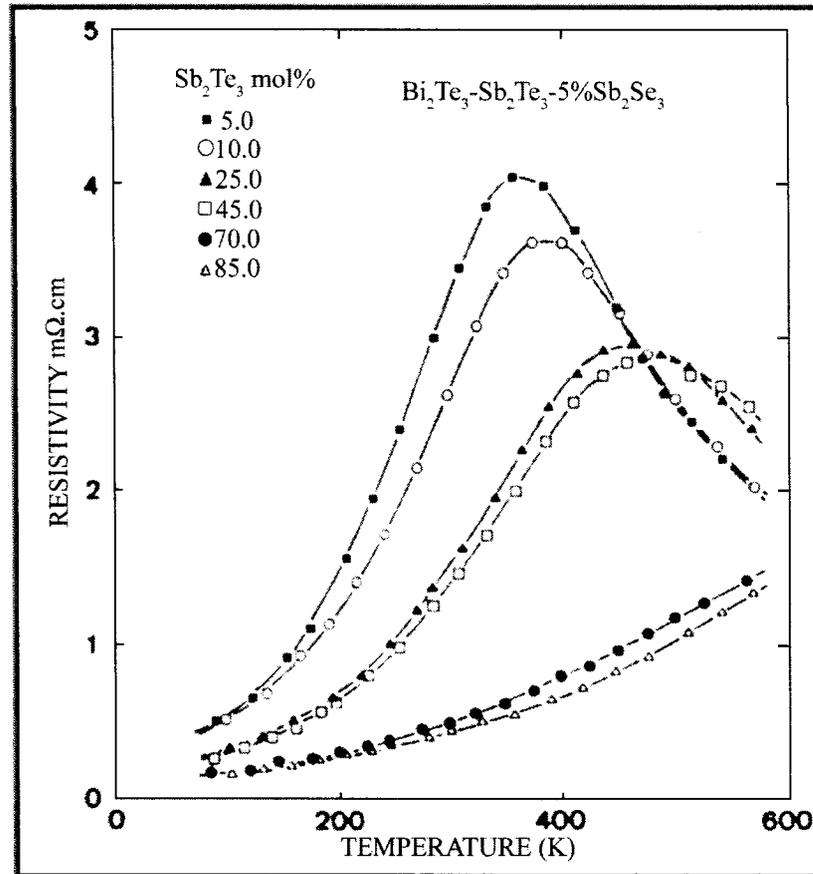


Figure 1.8: Variation de la résistivité électrique en température pour des alliages $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3\text{-5\%Sb}_2\text{Se}_3$ avec différentes concentrations de Sb_2Te_3 [SHI 1990]

La concentration et la mobilité des porteurs de charge affectent la conductivité électrique comme en témoigne l'équation {1-21}. Yim, Fitzke et Rosi (1966) ont étendu leur recherche à la résistivité des alliages pseudo-ternaires $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ en fonction de la température pour différentes concentrations de porteurs (voir figure 1.9). La résistivité électrique de leur meilleur matériau de type n varie avec la température selon $T^{1.2}$ dans l'intervalle 150 K à 300 K. De plus, sur le même intervalle de températures, l'exposant de la température décroît avec l'augmentation de la

concentration de porteurs. Toutefois, en dessous de 150 K, le comportement dévie d'une simple loi de puissance [YIM 1966].

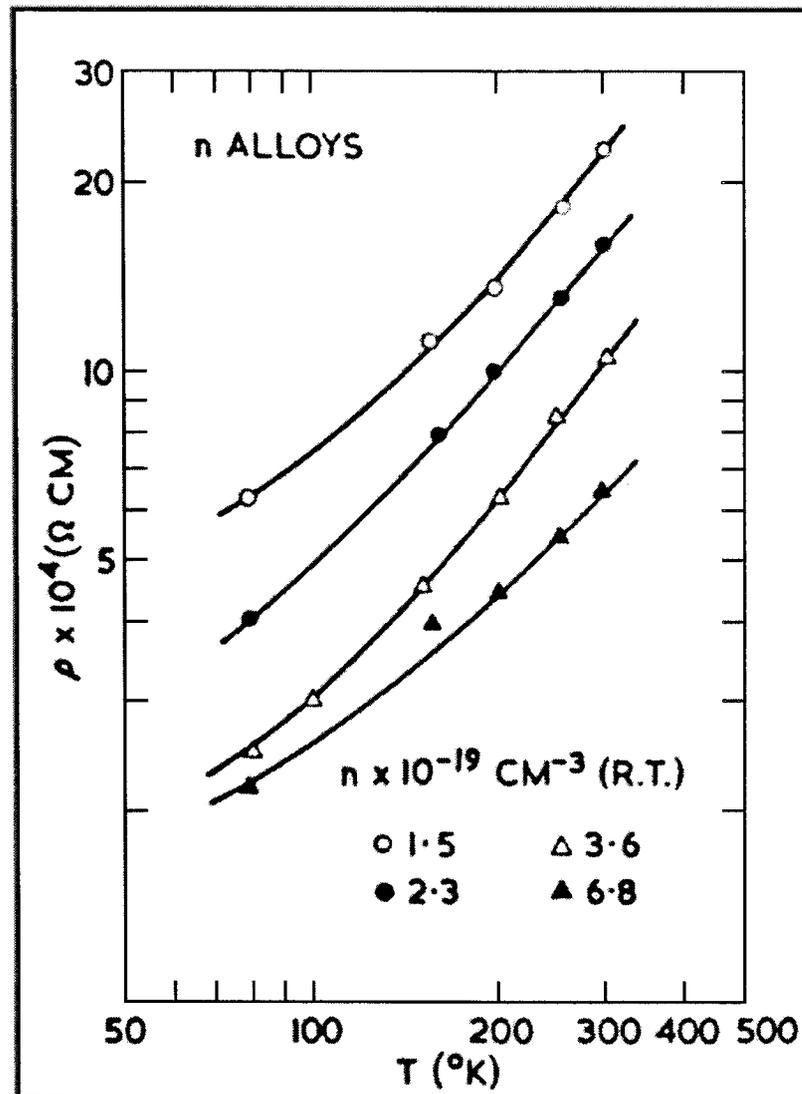


Figure 1.9: Résistivité électrique en fonction de la température pour des alliages pseudo-ternaires ayant des concentrations de porteurs différentes [YIM 1966]

La mobilité des semi-conducteurs non dégénérés étant limitée par le mécanisme de diffusion des porteurs sur les phonons acoustiques devrait varier selon $T^{1.5}$. Ainsi, la résistivité devrait varier selon $T^{1.5}$ et tendre vers $T^{1.0}$ alors que le matériau devient dégénéré. Les résultats de Yim, Fitzke et Rosi (1966) suggèrent alors que la diffusion par les phonons acoustiques soit le mécanisme de diffusion prédominant pour les matériaux pseudo-ternaires. Toutefois, l'étude de la figure 1.9 démontre aussi la participation d'autres mécanismes de diffusion.

1.6 Conductivité thermique

La conductivité thermique occupe une place de choix au centre des discussions sur l'amélioration de la performance des matériaux thermoélectriques. En effet, comment s'y prendre pour minimiser ce paramètre pour obtenir une meilleure figure de mérite? Le concept d'alliage en solution solide proposé par Ioffe et al. (1956) a eu un effet retentissant sur le développement des matériaux thermoélectriques. Leur théorie suggère qu'en élaborant des alliages en solution solide, la figure de mérite est améliorée en réduisant la conductivité thermique du réseau sans affecter les propriétés électriques. Tout ceci est possible puisque l'alliage introduit des distorsions à courtes distances dans le réseau favorisant la diffusion des phonons. Pour leur part, les porteurs de charge possèdent des longueurs d'ondes plus grandes que les phonons et sont alors nettement moins diffusés [YIM 1972]. Par la suite, ce concept a mené à des recherches considérables sur les systèmes $(\text{Bi, Sb})_2(\text{Te, Se})_3$ [ROS 1959].

En plus des effets bénéfiques de l'augmentation de la valeur de la bande interdite, l'addition de Sb_2Se_3 au Bi_2Te_3 réduit la conductivité thermique [YIM 1966]. En effet, puisque la masse atomique du sélénure d'antimoine est suffisamment différente de celle du tellure de bismuth, des variations dans la constante élastique du réseau sont introduites et causent la diffusion des phonons. Les résultats de Yim et Rosi (1972) présentent bien l'avantage de l'addition de Sb_2Se_3 (voir figure 1.10). Les matériaux utilisés dans leurs expériences ont été préparés selon la technique Bridgman. Tout comme les autres matériaux préparés avec cette technique, ils possèdent de gros grains dont le plan de clivage est orienté dans la direction $\langle 111 \rangle$.

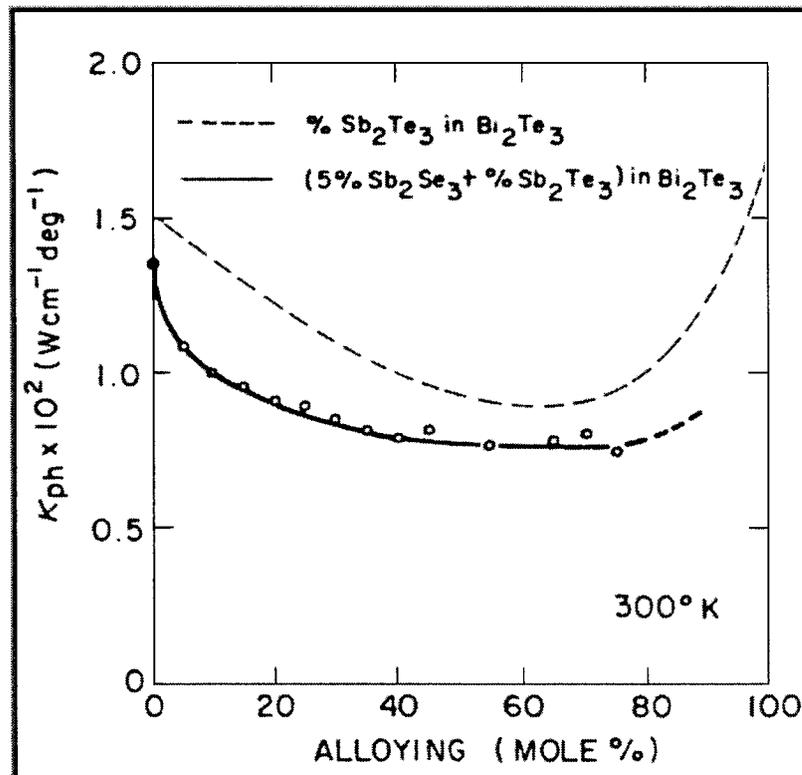


Figure 1.10: Conductivité thermique du réseau à 300K du $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3\text{-5\%Sb}_2\text{Se}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ en fonction de la composition de Sb_2Te_3 [YIM 1972]

Pour leur part, Shim et Hyun (1990) ne constatent aucun changement de la conductivité thermique en ajoutant Sb_2Se_3 à l'alliage binaire $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$. De plus, ces derniers ont remarqué que la conductivité thermique du réseau λ_L de l'alliage binaire est considérablement plus basse que celle de l'alliage pseudo-ternaire correspondant.

La conductivité thermique d'un semi-conducteur dans le régime extrinsèque peut être exprimée comme étant la somme de deux composantes (Éq. 1-25) : une due aux ondes élastiques dans le réseau du cristal (λ_L) et l'autre due aux porteurs de charge libres (λ_e). En effet, un courant d'électrons n'est pas seulement responsable d'un transfert de charge mais il est également accompagné d'un flux d'énergie.

$$\lambda = \lambda_L + \lambda_e \quad \{1-25\}$$

Dans le cas plus général qui comprend la conduction intrinsèque, il faut ajouter la contribution ambipolaire (λ_{amb}) qui provient de la diffusion des paires électrons-trous. Pour les besoins de l'étude, seulement les deux premières composantes sont nécessaires pour décrire la conductivité thermique puisque le fort dopage du matériau le mène dans le régime extrinsèque.

La composante électronique de la conductivité thermique s'écrit selon l'équation {1-26} [BHA 1995].

$$\lambda_e = L\sigma T \quad \{1-26\}$$

où L : Nombre de Lorenz ($W \cdot \Omega / K^2$)

σ : Conductivité électrique ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

T : Température (K)

Le nombre de Lorenz L s'obtient au moyen de l'équation {1-27} [BHA 1995].

$$L = \frac{(r+7/2)F_{r+5/2}(\eta)}{(r+3/2)F_{r+1/2}(\eta)} - \left[\frac{(r+5/2)F_{r+3/2}(\eta)}{(r+3/2)F_{r+1/2}(\eta)} \right]^2 \quad \{1-27\}$$

Dans l'approximation d'un matériau fortement dégénéré, le nombre de Lorenz s'écrit selon l'équation {1-28} [GOL 1986].

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{q} \right)^2 = 2,45 \times 10^{-8} (W \cdot \Omega / K^2) \quad \{1-28\}$$

Cette quantité est en bon accord avec l'expérience pour une majorité de métaux à la température de la pièce avec une incertitude de seulement 10%. L'indépendance du nombre de Lorenz en température est connue sous le nom de loi de Wiedemann-Franz [SEE 1989].

La composante électronique de la conductivité thermique dépend de la concentration de porteurs de charge et peut alors être ajustée par le dopage. Toutefois, la composante du réseau repose davantage sur la composition du matériau. Il devient alors intéressant d'obtenir λ_L pour différentes compositions dans le but d'observer les changements causés par l'ajout de sélénium et d'antimoine. En faisant un graphique de la conductivité thermique λ en fonction de la conductivité électrique σ (ou du nombre de porteurs de charge n), il est possible d'obtenir la composante du réseau en extrapolant λ à partir du domaine extrinsèque jusqu'à $\sigma = 0$. L'ordonnée à l'origine donne alors la conductivité thermique du réseau pour la température à laquelle les mesures ont été faites.

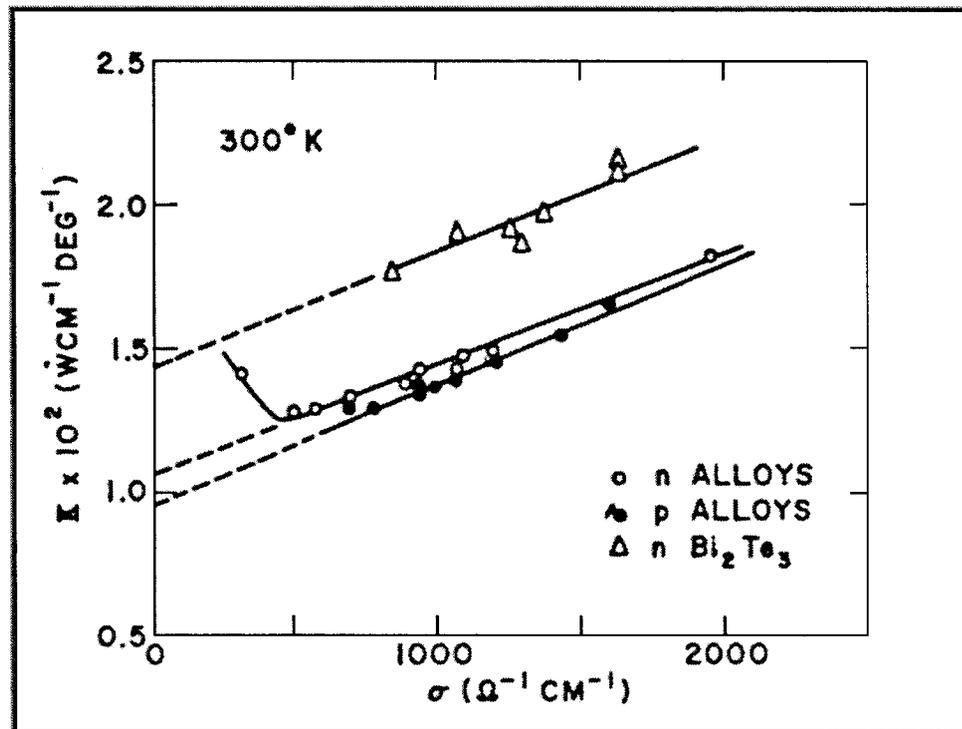


Figure 1.11: Dépendance de la conductivité thermique sur la conductivité électrique pour les matériaux $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,05}$, $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ et Bi_2Te_3 [YIM 1966]

Plusieurs groupes de recherche ont obtenu des valeurs de λ_L pour des matériaux à base de tellure de bismuth. Yim et Rosi (1972) et Goldsmid (1955) ont mesuré expérimentalement $\lambda_L = 1,4 \times 10^{-2}$ W/cm·K et $\lambda_L = 1,28 \times 10^{-2}$ W/cm·K respectivement pour le Bi_2Te_3 à 300 K. La figure 1.11 affiche les résultats de Yim, Fitzke et Rosi (1966) où λ_L est environ égal à $1,0 \times 10^{-2}$ W/cm·K pour le matériau de type n $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,05}$.

La supériorité des alliages pseudo-ternaires Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 - Sb_2Se_3 est attribuée à leur faible conductivité thermique qui ne dépend que faiblement de la température [YIM 1966].

1.7 Processus de diffusion

Les propriétés de transport d'un semi-conducteur dépendent du libre parcours moyen des porteurs de charge entre les collisions. Ainsi, le mécanisme de diffusion a une influence sur le temps de relaxation et conséquemment, sur la mobilité des porteurs.

1.7.1 Dépendance en température de la mobilité

Pour la caractérisation des semi-conducteurs, la mobilité est davantage utilisée que la conductivité électrique puisque la densité de porteurs de charge est souvent fortement dépendante de la température et du niveau de pureté du matériau [BOË 2002].

En fait, la dépendance en température de la mobilité est fréquemment utilisée afin de déterminer les mécanismes de diffusion dominants. De plus, la mobilité va dépendre de la structure de bande du matériau à travers le paramètre m^* (Éq. 1-31).

La mobilité est, par définition, la mesure de la vitesse d'entraînement v par unité de champ électrique E en régime ohmique [KIT 1998].

$$\mu = \frac{|v|}{E} \quad \{1-29\}$$

La conductivité électrique est reliée à la mobilité selon l'équation {1-30} qui est écrite pour les électrons.

$$\sigma_n = qn\mu_n \quad \{1-30\}$$

La vitesse de dérive d'un électron étant $v = \frac{q\langle\tau_n\rangle E}{m^*}$, la mobilité peut se récrire en terme du temps de relaxation moyen $\langle\tau_n\rangle$ selon l'équation {1-31}.

$$\mu_n = \frac{q\langle\tau_n\rangle}{m^*} \quad \{1-31\}$$

où $\langle\tau_n\rangle$ est la valeur moyenne du temps de relaxation et sa définition est donnée par {1-32}.

$$\langle \tau_n \rangle \equiv \frac{\langle \varepsilon \tau_n(\varepsilon) \rangle}{\langle \varepsilon \rangle} \quad \{1-32\}$$

La mobilité étant directement proportionnelle à la moyenne thermique du temps de relaxation, il faut également s'attendre à ce que la mobilité contrôlée par un mécanisme de diffusion avec coefficient r soit une fonction de la température. Ainsi, lorsque la mobilité dépend de la température selon T^{r-1} où l'exposant de la température r prend une valeur négative approchant $-1/2$, la diffusion des porteurs de charge est contrôlée par les phonons acoustiques [BOË 2002]. En fait, la constante de proportionnalité a dans le temps de relaxation τ_n (Éq. 1-1) dépend de la température selon $1/T$. Il faut alors s'attendre à ce que la mobilité des porteurs varie selon $T^{-3/2}$ lorsque les phonons acoustiques agissent comme mécanisme de diffusion.

D'autre part, lorsque la mobilité dépend de la température selon T^r où l'exposant de la température r prend une valeur positive approchant $3/2$, la diffusion des porteurs de charge est plutôt contrôlée par les impuretés ionisées [BOË 2002]. Ces dernières produisent un champ coulombien à longue portée. Le problème du déplacement d'un porteur de charge dans un tel champ est très similaire au problème de la diffusion de Rutherford par un noyau d'une particule chargée [FIS 1969]. Ainsi, le temps de relaxation peut être calculé en utilisant la formule de Rutherford de la section efficace de diffusion. Ce temps de relaxation étant proportionnel à $T^{3/2}$, il faut également s'attendre

à ce que la mobilité des porteurs affectée par la diffusion sur les impuretés ionisées varie avec la température comme $T^{3/2}$.

1.7.2 Centres de diffusion et mobilité

Les mécanismes de diffusion connus sont : diffusion sur les impuretés neutres, diffusion sur les impuretés ionisées, diffusion sur les phonons acoustiques et optiques, diffusion entre porteurs, diffusion piézoélectrique, diffusion sur les dislocations, etc. Cependant, cette étude vise à n'utiliser qu'un minimum de mécanismes de diffusion dans le but de comprendre les impacts du changement de composition sur la mobilité. Pour ce faire, seulement la diffusion par les phonons acoustiques, la diffusion par les impuretés ionisées et la diffusion due aux effets d'alliage seront conservés après une analyse des résultats expérimentaux. Ce choix est fait en assumant que les phonons acoustiques sont davantage présents à la température de la pièce que les phonons optiques et que la diffusion entre porteurs n'est pas significative étant donné leur concentration [GOL 1986]. La diffusion sur les joints de grains a été discutée à la section 1.2.3 et elle ne s'avère pas être un mécanisme limitant.

Les centres de diffusion font tous en sorte de raccourcir le temps de relaxation. L'effet de plusieurs centres de diffusion, chacun ayant un temps de relaxation spécifique τ_i , peut être estimé à l'aide de la loi de Mathiessen (Éq. 1-33).

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad \{1-33\}$$

Par conséquent, la somme de l'inverse des mobilités calculées pour chaque mécanisme de diffusion est l'inverse de la mobilité totale des porteurs de charges.

$$\frac{1}{\mu} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} \quad \{1-34\}$$

Cette dernière règle appliquée aux besoins de la présente étude conduit à l'équation {1-35}.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{ion}} + \frac{1}{\mu_{alliage}} + \frac{1}{\mu_{phonon}} \quad \{1-35\}$$

1.7.3 Interactions coulombiennes

Lorsque la diffusion est causée par des impuretés ionisées, les porteurs de charge subissent la force coulombienne à longue portée. Il s'en suit que les impuretés ionisées font généralement chuter significativement la mobilité des porteurs de charge. Il faut rappeler que les matériaux thermoélectriques ont généralement une concentration de porteurs de charge élevée. Cette situation fait en sorte que les électrons se rassemblent près des centres ionisés, ce qui crée un effet d'écrantage. Les porteurs de charge subissent conséquemment un moindre effet des impuretés ionisées.

L'évolution de la mobilité avec la température $\mu_{ion}(T)$ peut être évaluée en utilisant l'approche de Brooks-Herring qui tient compte de l'écrantage des impuretés ionisées par les porteurs de charge [SEE 1989]. Malgré que la formulation de Brooks-Herring soit raffinée, elle ne peut être appliquée à la présente étude puisque la concentration moyenne de porteurs de charge est très élevée ($n \sim 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). En effet, les résultats prédits par Brooks-Herring démontrent que l'erreur est de l'ordre de $\mu_{ion}(T)$ pour des concentrations de porteurs de charge supérieures à 10^{18} cm^{-3} [SEE 1989]. Conséquemment, le modèle de Conwell-Weisskopf [CON 1950] est utilisé avec l'ajout d'un facteur empirique K_s pour tenir compte de la réduction de la section efficace de diffusion due à l'effet d'écrantage. Le coefficient K_s est constant pour l'ensemble des matériaux élaborés dans cette étude puisque les concentrations de porteurs de charge sont du même ordre. De plus, K_s est pris invariant en température, ce qui est une bonne approximation au premier ordre puisque n varie peu en température. Ce coefficient K_s est évalué lors de l'étude des mécanismes de diffusion appliquée aux résultats expérimentaux.

L'équation {1-36} présente donc la mobilité résultant de la diffusion sur les impuretés ionisées tel que Conwell et Weisskopf l'ont proposée [SEE 1989]. L'ajout du coefficient K_s figure au dénominateur.

$$\mu_{ion} = \frac{3,68 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}}{K_s N_I} \frac{1}{z^2} \left(\frac{\kappa}{16} \right)^2 \left(\frac{T}{100} \right)^{1,5} \cdot \frac{1}{(m^* / m_o)^{1/2} \log(1 + \beta_{CW}^2)} \quad \{1-36\}$$

avec

$$\beta_{cw} = \frac{1}{z} \cdot \frac{\kappa}{16} \cdot \frac{T}{100} \left(\frac{2,35 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}}{N_I} \right)^{1/3} \quad \{1-37\}$$

où z : Charge ionique

κ : Constante diélectrique relative

N_I : Concentration de centres ionisés (cm^{-3})

m^*/m_0 : Rapport de la masse effective sur la masse de l'électron

Il est à noter qu'en théorie, $N_I = N_A + N_D$ est la somme des concentrations des atomes accepteurs et des atomes donneurs. En pratique, il est difficile d'obtenir N_I et l'approximation suivante est faite $N_I \approx N_D \approx n$. Cette approximation est acceptable en supposant que tous les atomes donneurs sont ionisés et que $N_D \gg N_A$.

1.7.4 Défauts neutres

Il existe plusieurs défauts neutres dont les tailles physiques varient du niveau atomique, avec les défauts neutres de réseau, jusqu'au niveau macroscopique, avec les frontières du cristal. La grandeur de ces défauts en comparaison avec la longueur d'onde des électrons détermine la nature du mécanisme de diffusion [BOË 2002]. Dans cette étude, seule la diffusion causée par les effets d'alliage est tenu en compte puisqu'elle s'avère limiter la mobilité des porteurs de manière importante.

L'alliage étudié est constitué de quatre éléments. Il a été vu dans la section 1.2.4 que les atomes d'antimoine se substituent aux atomes de bismuth et que les atomes de sélénium se substituent aux atomes de tellure. Les atomes de sélénium et d'antimoine sont alors distribués aléatoirement dans le matériau, ce qui cause des fluctuations dans le potentiel périodique du réseau et augmente ainsi la diffusion des porteurs de charge. Cette diffusion porte le nom de diffusion par effet d'alliage et a été utilisée pour l'étude de matériaux thermoélectriques élaborés par métallurgie des poudres [VAS 2002].

La mobilité résultant de la diffusion par effet d'alliage est donnée par l'équation {1-38} [SLA 1995].

$$\mu_{alliage} = \frac{\mu_a}{4P(1-P)} \left(\frac{300}{T} \right)^{0.5} \quad \{1-38\}$$

où P : Fraction molaire de Bi_2Se_3 dans l'alliage

avec

$$\mu_a = \frac{C}{(\overline{\Delta X})^2} \quad \{1-39\}$$

où $C = 7,5 \text{ (cm}^2/\text{V}\cdot\text{s)}$

$\overline{\Delta X} = X(\text{Se}) - X(\text{Te}) = 0,15$ est la différence d'électronégativité

Les matériaux élaborés contiennent tous du sélénium et de l'antimoine. Cependant, la différence d'électronégativité entre l'antimoine et le bismuth,

$X(\text{Sb})-X(\text{Bi}) = 0,03$, est plus petite que la différence d'électronégativité entre le sélénium et le tellure. Par conséquent, l'influence de l'antimoine dans le processus de diffusion par effet d'alliage est négligée puisqu'il diffuse bien moins les porteurs de charge que le fait le sélénium. L'équation {1-35} rappelle que la contribution du sélénium est plus importante alors que c'est la somme de l'inverse des mobilités qui importe.

Dans la section 1.6, il est expliqué que l'addition d'antimoine et de sélénium a pour but de diffuser les phonons et ainsi de faire diminuer la conductivité thermique du matériau. Il faut toutefois comprendre que les porteurs de charge sont également diffusés, ce qui diminue leur mobilité et affecte donc la performance thermoélectrique du matériau. Il est intéressant d'étudier cet aspect dans l'ensemble des compositions élaborées pour cette étude et rechercher un optimum.

1.7.5 Diffusion sur les phonons

Il existe deux types de phonons : les phonons optiques et les phonons acoustiques. Les phonons optiques de la majorité des semi-conducteurs ont une énergie supérieure ou égale à $k_B T$ à la température de la pièce. Toutefois, ce n'est qu'à cette température que la densité des phonons optiques commence à être considérable [BOË 2002]. Quant aux phonons acoustiques, ils sont déjà très présents à la température

ambiante. En fait, les phonons acoustiques sont considérés comme le principal mécanisme de diffusion à température ambiante [YIM 1966, BER 1962].

Le traitement de la diffusion des porteurs de charge par les phonons acoustiques nécessite le théorème du potentiel de déformation développé par Bardeen et Shockley. En mécanique quantique, il est plus adéquat de décrire les phonons comme étant des particules avec une énergie et une quantité de mouvement plutôt qu'une onde acoustique. Ainsi, Bardeen et Shockley ont établi la mobilité des porteurs de charge alors que les phonons acoustiques sont le mécanisme de diffusion (Éq. 1-40) [SEE 1989].

$$\mu_{phonon} = 3,06 \times 10^4 \frac{c_l / 10^{12} \text{ dyn cm}^{-2}}{(m^* / m_0)^{5/2} (T / 100K)^{3/2} (\epsilon_{ac} / eV)^2} \quad \{1-40\}$$

où c_l : Constante élastique longitudinale (dyn/cm²)

ϵ_{ac} : Constante de déformation du potentiel (eV)

m^*/m_0 : Rapport de la masse effective sur la masse de l'électron

En pratique, μ_{phonon} donnée par l'équation {1-40} est compliquée à obtenir. La raison est que les constantes c_l et ϵ_{ac} sont en fait des valeurs sphériquement moyennées des composantes des tenseurs plutôt complexes et mal connus pour une majorité de matériaux.

Aux hautes températures, il y a davantage de phonons et donc plus de centres de diffusion. En conséquence, le libre parcours moyen diminue avec l'augmentation de la température. Il en résulte que la mobilité en est également directement affectée en fonction de la température comme le démontre l'équation {1-40}. Dans le but de simplifier le problème, la mobilité due aux phonons acoustiques peut être approximée par l'équation {1-41}.

$$\mu_{\text{phonon}} = \text{constante} \cdot T^{r-1} \quad \{1-41\}$$

Dans le cas des phonons acoustiques, l'exposant r est égal à $-1/2$. À l'aide d'un graphique de μ vs T sur une échelle log-log, il devient possible de vérifier si le mécanisme de diffusion est principalement dû aux phonons acoustiques. Caillat et al. (1992) ont mené ce genre d'étude sur des matériaux élaborés par croissance T.H.M. (*Travelling Heating Method*) dont la stoechiométrie est $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$. Ils ont obtenu une valeur de $r-1 \approx 2$, ce qui les a portés à penser que d'autres mécanismes devraient également être pris en compte, notamment la diffusion sur les impuretés ionisées.

CHAPITRE 2. TECHNIQUES DE MÉTALLURGIE DES POUDRES ET CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS

Ce chapitre passe en revue les manipulations expérimentales nécessaires à cette étude. L'élaboration des matériaux y est traitée très brièvement puisque l'intérêt de la recherche est surtout porté sur les phénomènes de transport. Par conséquent, les explications essentielles quant aux mesures thermoélectriques et mesures de l'effet Hall sont abordées.

2.1 Élaboration des matériaux thermoélectriques par métallurgie des poudres

Pour cette section, le lecteur désirant approfondir le sujet est référé à Bélanger (2001) et Bernier (2003) qui ont mené des recherches plus détaillées sur les différents procédés reliés à l'élaboration des matériaux thermoélectriques par métallurgie des poudres.

Les alliages étudiés dans cette recherche sont des alliages quaternaires constitués de bismuth, de tellure, d'antimoine et de sélénium. Ces éléments purs à 99,999 % sont fournis par la compagnie 5N Plus Inc. Pour obtenir un alliage quaternaire de type n , il faut respecter la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$, où x et y varient entre 0 et 0,1 pour les besoins de l'étude. L'alliage doit de plus être fortement dopé avec de l'iodure

d'antimoine (SbI_3) afin d'avoir la concentration de porteurs de charge nécessaire à des performances thermoélectriques maximales. La quantité de dopant varie d'une composition à l'autre de manière à obtenir des concentrations de porteurs de charge semblables. Les compositions étudiées ainsi que leur quantité de dopant (en grammes et en pourcentage) sont résumées à la figure 2.1. Il est à noter que la composition N535 dopée avec de l'iode a été prise d'une ancienne expérience.

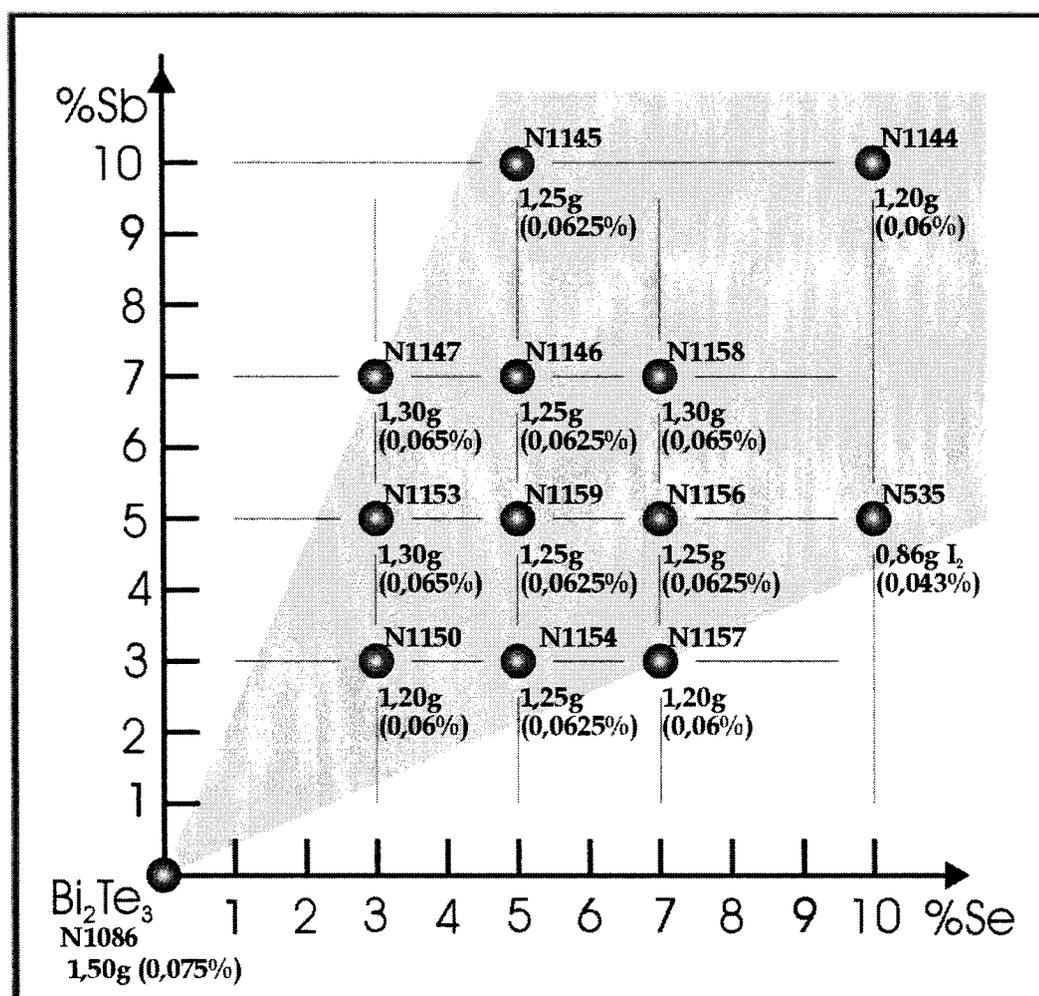


Figure 2.1: Grille des compositions étudiées avec leur quantité de dopant

2.1.1 Mécanosynthèse

La mécanosynthèse a pour but, comme le mot l'indique, de synthétiser un alliage à partir de plusieurs éléments par une action mécanique. En fait, pendant l'attrition, les impacts répétés entre les billes d'acier et les éléments occasionnent des soudures à froid et des fractures qui font en sorte qu'un nouvel alliage est élaboré. Il y a certains paramètres opératoires qui influencent la cinétique de mécanosynthèse pour obtenir un nouvel alliage : taille des billes, vitesse de l'agitateur, nombre de billes, masse des éléments à être alliés.

Dans cette étude, la mécanosynthèse est faite avec un attriteur de type 1-S de la compagnie Union Process. Les composantes de l'attriteur qui peuvent être en contact avec la poudre sont en acier inoxydable (billes, agitateur, valves, intérieur de la cuve). La cuve est refroidie au moyen d'eau circulant à l'intérieur de sa double paroi. L'attriteur est constamment en pression positive en argon. La vitesse de rotation de l'agitateur est 450 tours/minute et le temps d'attrition pour un lot de 2 kg est de dix heures [BÉL 2001]. Une fois l'attrition terminée, le temps de déchargement du lot est de 45 minutes.

En ce qui concerne la préparation des lots, ils ont tous une masse de 2 kg pesée avec une balance AND GX-6100 d'une précision de 0,01 g. Les manipulations se font

dans une boîte à gants sous une atmosphère d'argon afin de prévenir l'oxydation des matériaux. Ces derniers sont apportés à l'attriteur dans une bouteille scellée.

Après l'attrition, la poudre alliée retourne dans la boîte à gants. Elle est premièrement tamisée avec un tamis 100 mesh (150 μm) puis pressée. Ainsi, pour un lot de 2 kg, trois comprimés d'environ 600 g chacun de 63,5 mm de diamètre sont obtenus avec une pression de 41,37 MPa (6000 psi). La matrice et les rondelles métalliques utilisées pour le pressage sont faites d'acier 4340. La formation de comprimés permet d'amoinrir la contamination à l'oxygène de la poudre alliée en diminuant la surface de contact et de facto, facilite la préhension.

2.1.2 Extrusion à chaud

L'extrusion à chaud est utilisée comme procédé de mise en forme puisqu'elle permet d'obtenir de longs profilés cylindriques de matériaux denses à près de 100%. L'avantage primordial de cette technique est l'obtention d'une orientation préférentielle des grains selon l'axe d'extrusion due à une imposante déformation plastique.

Concrètement, l'extrusion est faite avec une presse de la compagnie Enerpac modèle PER3405 d'une capacité de 100 tonnes. Les composantes rattachées au cylindre d'extrusion sont faites d'acier à outil H13 puisque la température d'extrusion est de 460°C. Une filière à entrée conique est utilisée. Cette dernière permet d'augmenter

l'homogénéité de la déformation et de diminuer la pression d'extrusion (Bernier 2003). L'angle optimal des parois de la filière se situe entre 45° et 60° de l'axe d'extrusion. Le système d'extrusion est sous atmosphère inerte.

Une fois les comprimés apportés dans le cylindre d'extrusion, une pression de 10,343 MPa (1500 psi) est appliquée jusqu'à ce que la température du système atteigne 460°C. Par la suite, une étape de frittage préliminaire à l'extrusion, est faite à même le système d'extrusion. Les pièces à vert sont frittées pendant une heure à 460°C sous une pression de 13,79 MPa (2000 psi). Ce processus se fait également sous argon. Par la suite, la pression est augmentée graduellement afin que la vitesse d'extrusion se situe entre 0,6 et 0,8 mm/min. Cependant, la charge maximale ne dépasse pas 48,265 MPa (7000 psi). Le produit final est une tige de 2,54 mm de diamètre et d'une longueur moyenne de 30 cm.

2.2 Mesures thermoélectriques

Une fois le matériau extrudé, il est impératif de savoir si le matériau offre des performances thermoélectriques acceptables. La méthode de Harman est une façon simple de mesurer ces propriétés [HAR 1959]. Ainsi, la figure de mérite Z , le coefficient de Seebeck α , la résistivité ρ et la conductivité thermique λ sont mesurés simultanément sur un seul échantillon. Les manipulations reliées à cette mesure sont décrites dans cette section.

2.2.1 Échantillon et montage expérimental

Les échantillons Harman sont pris à 125 mm à partir de la fin de la tige extrudée. Il a été vérifié dans les travaux antérieurs que la texture cristalline est relativement constante dans cette région de la tige [BER 2003].

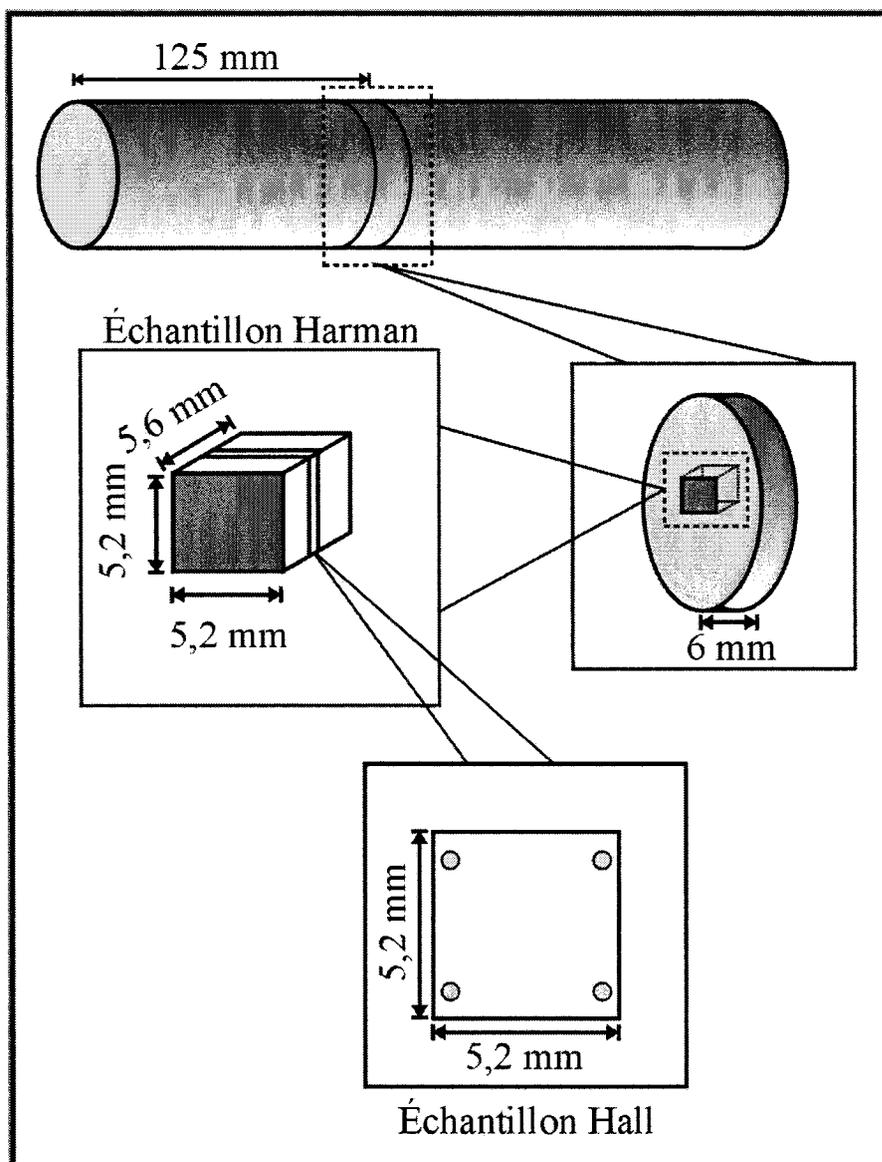


Figure 2.2: Emplacement et dimensions des échantillons Harman et Hall sur une tige extrudée

La tige est tout d'abord coupée en deux endroits de part et d'autre de la position 125 mm de façon à obtenir une rondelle de matériau d'une épaisseur de 6 mm comme le schématise la figure 2.2. La coupe est faite avec une scie à ruban Delta modèle 62-070. L'échantillon est par la suite découpé au centre de la rondelle. La forme finale de l'échantillon se doit de se rapprocher le plus fidèlement possible d'un prisme rectangulaire à base carrée de dimensions 5,2 mm × 5,2 mm × 5,6 mm. L'échantillon est alors plus grand dans la direction d'extrusion. Pour affiner les dimensions de l'échantillon, un sablage avec un papier de carbure de silicium 400 est effectué. En pratique, les dimensions varient légèrement mais doivent conserver une longueur plus grande que l'arête de la base carrée. Avant de passer à l'étape suivante, l'échantillon est nettoyé à l'acétone. La figure 2.2 présente également l'emplacement de l'échantillon Hall par rapport à l'échantillon Harman dans la tige extrudée. Plus de détails sont donnés à ce sujet à la section 2.3.2 qui traite de la préparation des échantillons Hall.

Par la suite, il y a une étape d'électrodéposition de nickel aux extrémités carrées de l'échantillon puisque l'alliage étain/plomb ne mouille pas la surface du matériau thermoélectrique et toute soudure d'électrodes devient impossible. La composition de la solution de placage au nickel est donnée dans le tableau 2.1. La pesée de chaque constituant est effectuée avec une balance Sartorius Basic.

Chaque extrémité carrée de l'échantillon est introduite cinq minutes dans la solution de nickel. Le courant appliqué est 15 mA. La figure 2.3 schématise le montage expérimental utilisé pour l'électrodéposition de nickel.

Tableau 2.1 : Masse des substances à dissoudre dans 500 ml d'eau distillée pour l'électrodéposition de nickel

Substance	Masse ($\pm 0,01\text{g}$)
Na_2SO_4	14,20
H_3BO_3	12,37
NiSO_4	13,14

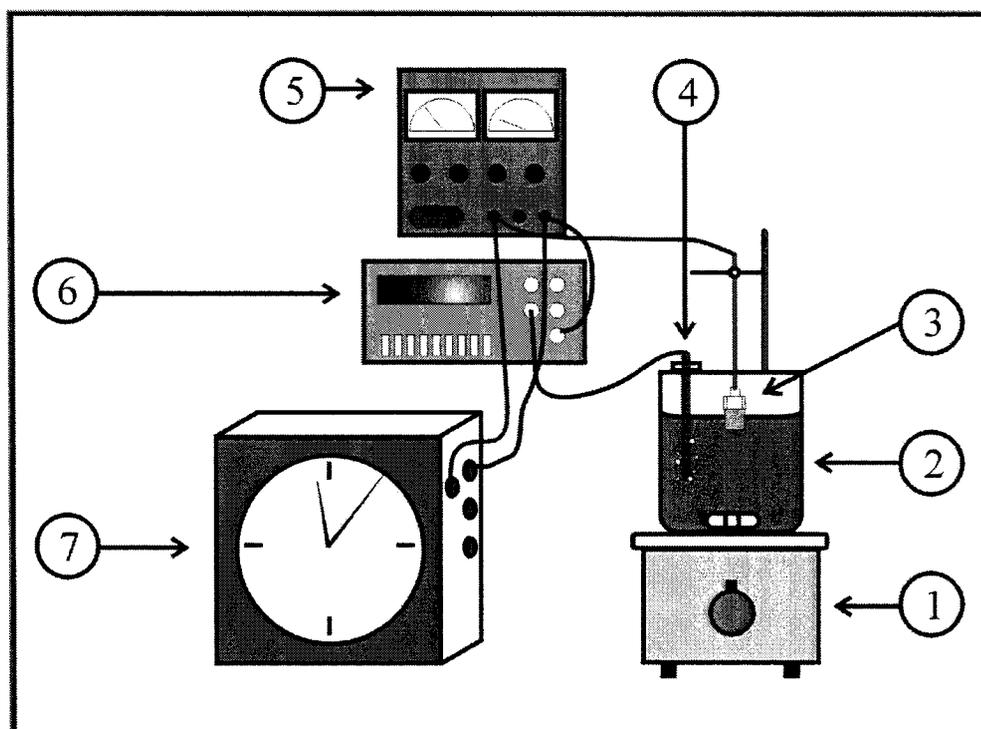


Figure 2.3: Montage d'électrodéposition

1. Agitateur magnétique Fisher
2. Becher contenant la solution de nickel
3. Échantillon tenu par une pince métallique
4. Électrode de graphite
5. Source de tension Instek Laboratory modèle PS-1850
6. Multimètre Keithley 197A
7. Minuterie universelle GraLab

Une fois l'échantillon préparé, ces deux surfaces carrées sont brasées à deux plaques de cuivre. Ainsi, les mesures s'effectuent dans la direction de l'axe d'extrusion. Les plaques de cuivre assurent une uniformité de la mesure (température et électrique) puisque le cuivre est un excellent conducteur thermique et électrique. De plus, ces plaques servent de support aux fils électriques et aux thermocouples qui ont un diamètre très petit. La chambre dans laquelle est posé l'échantillon est mise sous un vide d'environ 5 millitorrs afin de limiter les pertes thermiques par convection. Il ne reste alors que les pertes par rayonnement qui sont très faibles. Le montage est illustré à la figure 2.4. Les appareils sont identifiés au moyen de chiffres et sont détaillés plus bas.

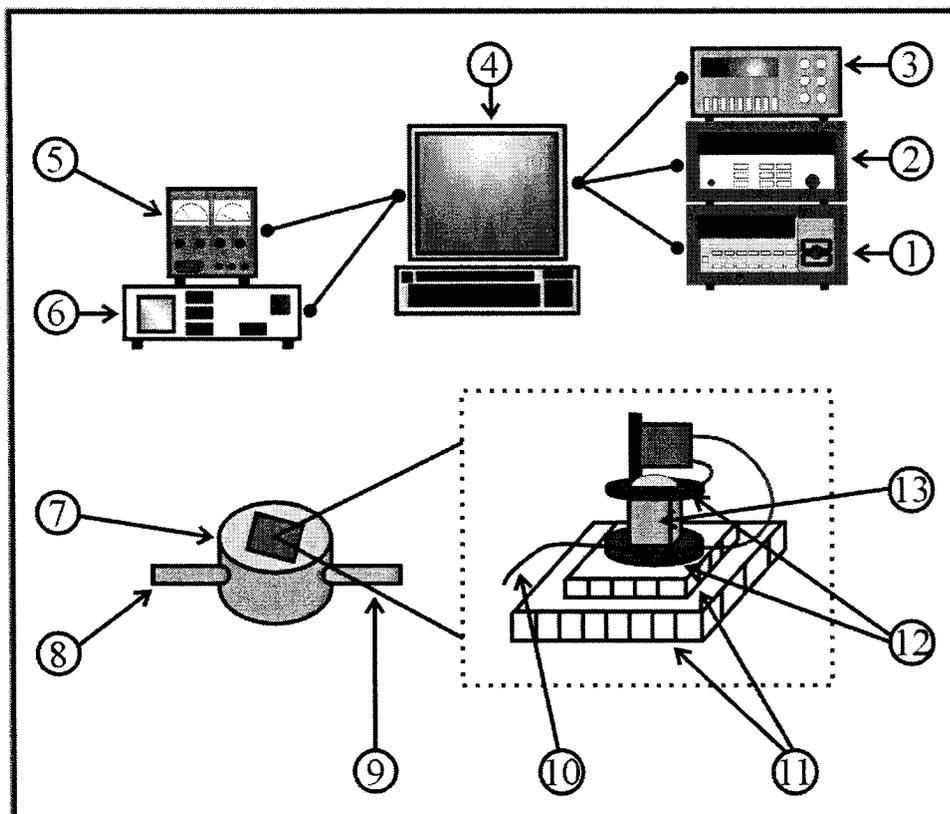


Figure 2.4: Montage expérimental pour mesures Harman

1. Unité d'acquisition de données HP 34970A
2. Nanovolt/microohmmètre digital HP 34420A
3. Source de courant programmable Keithley 220
4. Ordinateur
5. Source de tension GW Laboratory modèle GPS-3030
6. Contrôle de la pompe mécanique
7. Cylindre étanche d'acier inoxydable
8. Tuyau vers une pompe mécanique Franklin Electric 0.5 HP

9. Fils pour la mesure électrique vers l'ordinateur
10. Thermocouple
11. Modules thermoélectriques superposés (cellule Peltier)
12. Plaquettes de cuivre servant de support aux fils électriques et thermocouples
13. Échantillon à caractériser

2.2.2 Principe de la mesure

La mesure des paramètres thermoélectriques est basée sur les idées de Harman. Il s'agit d'injecter un courant continu à travers l'échantillon et de mesurer la différence de potentiel aux bornes de ce même échantillon sur une période de temps donnée. Cette mesure sur un seul échantillon permet d'obtenir simultanément la résistivité électrique ρ et la figure de mérite Z . De plus, le coefficient de Seebeck α et la conductivité thermique λ sont obtenus dans cette étude en mesurant également la différence de température aux bornes de l'échantillon. Cette méthode est très utile puisqu'elle ne nécessite pas d'échantillon standard de comparaison.

Lorsqu'un courant électrique est injecté dans un matériau thermoélectrique, il apparaît bien sûr une différence de tension aux bornes de l'échantillon. Toutefois, le comportement du courant n'est pas relié à la différence de tension par la seule constante de proportionnalité qu'est la résistance du matériau. Conséquemment, un matériau thermoélectrique ne respecte pas la loi d'Ohm dans les conditions adiabatiques. En fait,

suite à l'application d'un courant électrique I , il y a tout d'abord la réponse ohmique quasi instantanément V_r . De plus, avec le temps, il apparaît un voltage de Seebeck V_s supplémentaire dû au phénomène thermoélectrique expliqué à la section 1.1. La somme des tensions suit l'équation {2-1}.

$$V_i = V_s + V_r \quad \{2-1\}$$

où $V_s = \alpha \Delta T$ est la tension de Seebeck

$V_r = I \cdot R$ est la tension d'Ohm

La figure 2.5 montre le comportement en tension d'un matériau thermoélectrique lorsque soumis à un courant électrique continu de 50 mA. Le point 1 sur la figure 2.5 marque le début de la mesure alors que le courant est injecté. La réponse ohmique V_r est quasi instantanée et au point 2, la tension de Seebeck V_s commence à apparaître. Après un délai de 175 secondes (point 3), le courant est coupé puisqu'un équilibre dynamique est atteint (voir section 1.1) et V_s ne varie pratiquement plus. La différence de température entre les extrémités est à ce point maximale (environ 0,4°C) par rapport au début de la mesure. Du point 3 au point 5, un cycle semblable se produit en absence de courant. Tout d'abord, la tension chute drastiquement au point 4 (comportement ohmique) et la tension de Seebeck diminue peu à peu alors que l'échantillon revient à la température à laquelle il était avant l'injection du courant électrique. Après un second délai de 175 secondes (point 5), un courant inverse est rétabli pour la même période de

Pour déterminer le point de transition entre la tension d'Ohm et la tension de Seebeck, un critère est imposé. La figure 2.5 présente à quel point la discontinuité est prononcée entre la région ohmique de la courbe (section a-b dans l'encadré) et la région due à l'effet Peltier (section c-d dans l'encadré). Trois points sont pris avant la discontinuité ainsi que trois autres points après la discontinuité. Ensuite, des droites sont tracées à l'aide de ces points et l'intersection de ces dernières détermine le point de transition entre V_r et V_s .

Le coefficient de Seebeck α , la figure de mérite Z , et la résistivité ρ sont respectivement donnés par les équations {2-2}, {2-3} et {2-4}. Ces valeurs sont obtenues en prenant la moyenne de V_r , V_s et ΔT sur les quatre segments de la courbe de la figure 2.5.

$$\alpha = \frac{V_{s1} + V_{s2} + V_{s3} + V_{s4}}{\Delta T_1 + \Delta T_2 + \Delta T_3 + \Delta T_4} \quad \{2-2\}$$

$$Z = \frac{1}{T} \left(\frac{V_{s1} + V_{s2} + V_{s3} + V_{s4}}{V_{r1} + V_{r2} + V_{r3} + V_{r4}} \right) \quad \{2-3\}$$

$$\rho = \frac{(V_{r1} + V_{r2} + V_{r3} + V_{r4})S}{4It} \quad \{2-4\}$$

où ΔT : Différence de température entre le bas et le haut de l'échantillon mesurée par deux thermocouples

S : Surface de l'échantillon (m^2)

t : Épaisseur de l'échantillon (m)

I : Courant électrique (A)

L'erreur de mesure reliée aux appareils de mesure de la figure 2.4 est faible [SAM 2001]. En effet, pour la mesure de Z , la précision finale dépend des erreurs faites sur une mesure de température et deux mesures de différence de potentiel. L'incertitude est alors 1,3%. Malgré que les mesures soient prises sous vide, les conditions sont non adiabatiques et il faut alors prendre les valeurs d'incertitude comme suggestives d'un ordre de grandeur. L'incertitude sur le coefficient de Seebeck tourne autour de 1,15% et elle est due à l'erreur sur une mesure d'une différence de potentiel de Seebeck et l'erreur sur une mesure de différence de température. L'erreur sur la mesure de la résistivité est plutôt 0,51% et repose sur la précision des paramètres géométriques de l'échantillon, de la précision de la mesure de la différence de potentiel ohmique ainsi que sur l'erreur sur la valeur du courant.

Quant à la conductivité thermique, elle est obtenue en isolant λ de l'équation connue de la figure de mérite {1-17} une fois les autres paramètres mesurés.

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

L'erreur relative attachée à λ est 1,45%.

De plus, chacun de ces paramètres peut être mesuré en température : $Z(T)$, $\alpha(T)$, $\rho(T)$ et $\lambda(T)$. En fait, les modules thermoélectriques disposés sous l'échantillon à

caractériser permettent de faire un balayage en température entre 230 K et 350 K. Pour la présente étude, 26 points sont pris dans cet intervalle pour obtenir le comportement en température des paramètres thermoélectriques.

2.3 Mesure de l'effet Hall

La méthode de la mesure de l'effet Hall est très répandue dans le domaine de la caractérisation des matériaux semi-conducteurs. Il est simple et rapide d'obtenir le type et le nombre de porteurs de charge ainsi que leur mobilité. De plus, pour les besoins de cette recherche, un balayage en température est fait dans le but d'étudier le comportement du matériau vis-à-vis différents mécanismes de diffusion des porteurs de charge.

2.3.1 Montage

Le montage expérimental pour mesurer l'effet Hall est schématisé à la figure 2.7. Il permet un balayage en température de 12 K à 325 K à l'aide d'un cryostat. Toutefois, l'intervalle de température balayé pour la présente étude est de 15 K à 296 K et ce, en 21 points différents. À chaque température, cinq minutes sont allouées à la thermalisation de l'échantillon. Lors de la prise de mesure, il a été constaté qu'aux basses températures, une à deux minutes suffisent amplement à l'obtention de l'équilibre thermique de l'échantillon. Toutefois, aux plus hautes températures (>100 K), il faudrait attendre

jusqu'à une demie heure pour que la température de l'échantillon soit la même que celle mesurée par le thermocouple, ce dernier n'étant pas situé sur l'échantillon. En fait, une trentaine de millimètres séparent l'échantillon du thermocouple (voir figure 2.6). Donc, pour des raisons pratiques, environ cinq minutes passent avant que la mesure ne soit lancée. Toujours selon les mesures effectuées lors de cette expérience, ce temps de thermalisation raccourci peut causer une incertitude sur la mobilité mesurée pouvant atteindre 8% à la température ambiante.

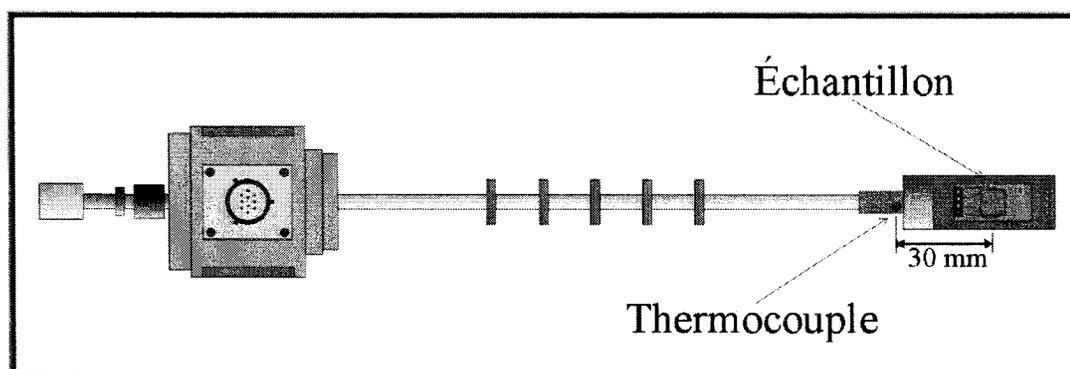


Figure 2.6: Canne servant à insérer l'échantillon entre les bobines magnétiques

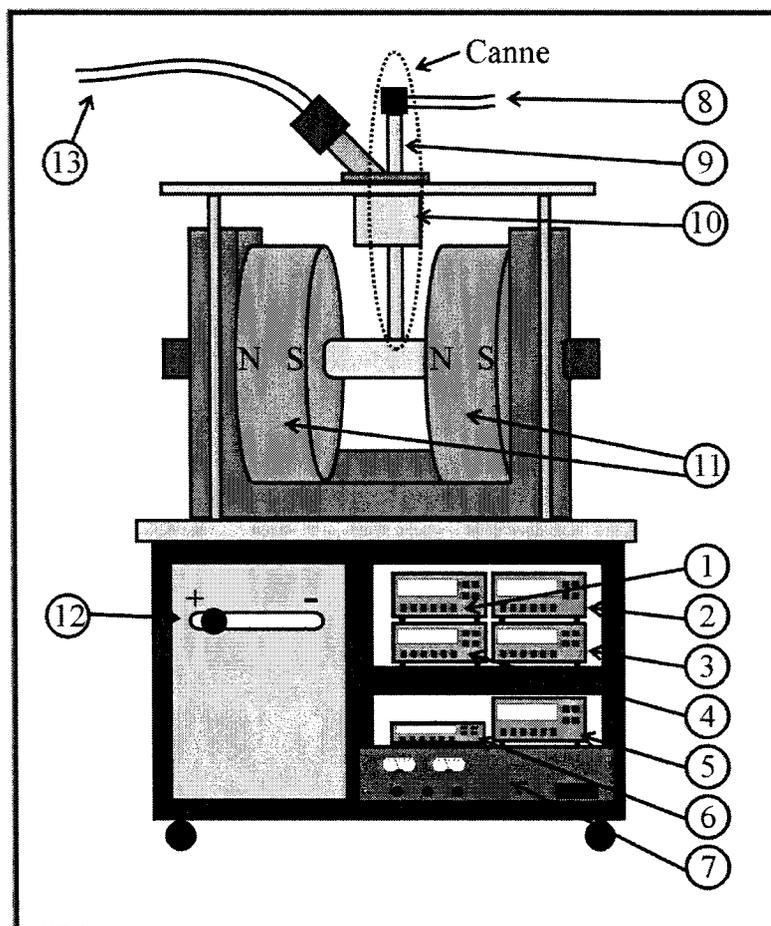


Figure 2.7: Schéma du montage expérimental de mesure de l'effet Hall

Plusieurs appareils sont nécessaires à la prise de mesures. Les principales composantes et appareils sont détaillés en référence avec les numéros de la figure 2.7 :

1. Contrôleur de température LakeShore 331
2. Multimètre HP 3478A
3. Source de courant programmable Keithley 220
4. Scanner Keithley 705
5. Edwards Pirani Penning 1005

6. Gaussmètre digital Walker Scientific Inc. Mg-5DAR
7. Source de tension Sorensen DCR300-8A
8. Vers le contrôleur et l'ordinateur
9. Canne pour introduire l'échantillon
10. Réservoir thermique
11. Électro-aimants avec circuit de refroidissement à l'eau
12. Manette pour changer la direction du champ magnétique
13. Vers le cryostat CTI-CRYOGENICS modèle 22C/350C

Les mesures sont effectuées sous un champ de 0,6 T. La résistivité et la constante de Hall sont mesurées à chaque température à l'aide d'un balayage en courant de 5 points entre 0,01A et 0,05A. Cette plage de courant est située dans le régime ohmique.

2.3.2 Préparation des échantillons

La préparation des échantillons pour les mesures de l'effet Hall repose en grande partie sur la préparation des échantillons pour les mesures thermoélectriques. En effet, il s'agit de reprendre les échantillons en forme de prisme rectangulaire à base carrée et de les découper finement dans la direction perpendiculaire à l'axe d'extrusion. En fait, il est presque impossible de couper l'échantillon dans la direction de l'axe d'extrusion étant donné la facilité de clivage des plans cristallins dans cette direction. La coupe est faite avec une scie de précision Buehler Isomet à faible vitesse dont le disque est diamanté. L'épaisseur des échantillons est mesurée avec un micromètre Mitutoyo modèle MDC-

l'après que les surfaces aient été sablées en douceur avec un papier de carbure de silicium 400. L'épaisseur des échantillons varie entre 250 et 450 μm .

Par la suite, à l'aide d'un couteau Exacto, il faut gratter la surface de l'échantillon aux quatre coins. Puis, un petit morceau d'indium est déposé sur chacune de ces régions avec une légère pression pour qu'il colle bien à la surface. Il ne reste plus qu'à braser un fil d'argent à chaque morceau d'indium. Le fil d'argent utilisé, pur à 99,99%, a un diamètre de 0,05 mm et provient de la compagnie Alpha Aesar. La figure 2.8 présente un échantillon pour les mesures d'effet Hall. Il faut rappeler que les axes c moyens des grains n'ont pas la même orientation pour l'échantillon pris au centre de la tige (voir section 1.2.3).

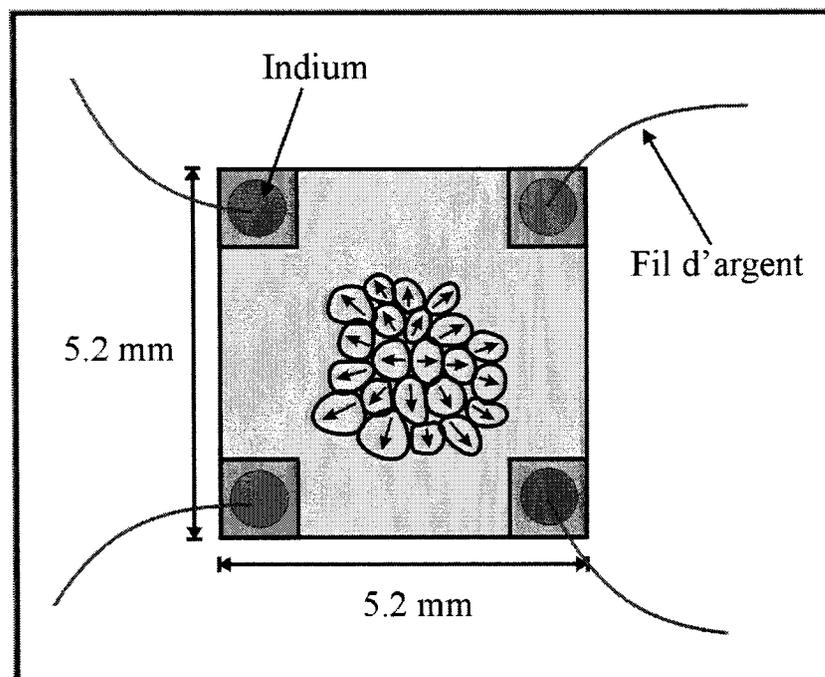


Figure 2.8: Schéma d'un échantillon pour mesure de l'effet Hall

2.3.3 Effet Hall

L'effet Hall traduit l'apparition d'un champ électrique entre deux faces d'un conducteur dans la direction décrite par le produit vectoriel du flux de courant \mathbf{j} à travers un champ magnétique \mathbf{B} ($\mathbf{j} \times \mathbf{B}$). Ce phénomène bien connu est utilisé afin de déterminer rapidement le type et la concentration des porteurs de charge majoritaires en passant par la constante de Hall R_H .

$$R_H = \frac{r_H}{nq} \quad \{2-6\}$$

où r_H : Facteur de Hall

Le facteur de Hall dépend de près des mécanismes de diffusion et du champ magnétique. r_H est voisin de l'unité pour les semi-conducteurs dégénérés. La combinaison de la constante de Hall R_H et de la conductivité σ mène à la mobilité de Hall définie par {2-7}.

$$\mu_H = |R_H| \sigma \quad \{2-7\}$$

où la mobilité de Hall μ_H est reliée à la mobilité de dérive μ selon $\mu_H = \mu r_H$.

2.3.4 Méthode de van der Pauw

La méthode de van der Pauw est fréquemment utilisée pour la caractérisation électrique d'échantillons minces et de forme quelconque. Cette méthode prend pour hypothèse que le matériau est continu et isotrope et que les contacts électriques situés en périphérie de l'échantillon sont ponctuels.

Dans cette recherche, la résistivité est mesurée avec cette méthode puisque les échantillons sont minces ($t = 250$ à $450\mu\text{m}$). La forme de l'échantillon est donnée à la figure 2.9 où les lignes en tirets sont des traits de scie qu'il est possible de faire pour diminuer l'incertitude sur la mesure. Toutefois, les échantillons préparés pour la présente étude n'ont pas de trait de scie étant donné que les propriétés mécaniques du matériau ne le permettent pas. Cette méthode permet de connaître la résistivité par la mesure de l'épaisseur de l'échantillon et de deux résistances (résistances de van der Pauw).

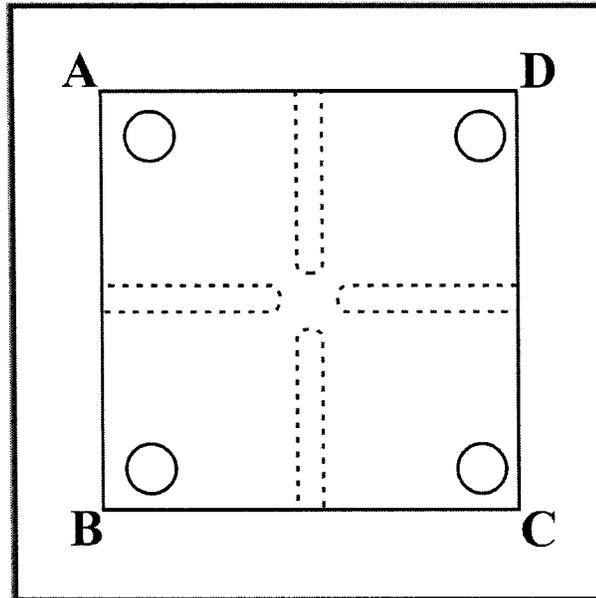


Figure 2.9: Forme des échantillons pour la mesure de van der Pauw

Van der Pauw a montré que la résistivité du matériau et les deux résistances $R_{AB,CD}$ et $R_{BC,DA}$ satisfont à la relation {2-8} [MAS 1990].

$$e^{-\pi R_{AB,CD} t / \rho} + e^{-\pi R_{BC,DA} t / \rho} = 1 \quad \{2-8\}$$

En isolant ρ , la résistivité est donnée par l'équation {2-9} [NIS 1995].

$$\rho = \frac{t\pi(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2\ln 2} f \quad \{2-9\}$$

où t : Épaisseur de l'échantillon (μm)

$$R_{AB,CD} = V_{CD}/I_{AB} \quad (R_{BC,DA} = V_{DA}/I_{BC})$$

f : Fonction du ratio de R ($R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$)

f est une fonction non analytique de van der Pauw qui caractérise la dissymétrie relative des contacts et de la forme de l'échantillon [MAS 1990]. Cette fonction peut se déduire à partir de la relation implicite {2-10}.

Pour $2 > R > 1$,

$$\frac{R-1}{R+1} = \frac{f}{\ln 2} \cosh^{-1} \left\{ \frac{\exp(\ln 2 / f)}{2} \right\} \quad \{2-10\}$$

Pour de grandes valeurs de R , l'analyse numérique est requise pour calculer la valeur de f . La mobilité de Hall peut également être obtenue par la méthode de van der Pauw {2-11}. Il s'agit en fait de mesurer la variation de résistance $\Delta R_{AC,DB}$ qui résulte de l'application du champ magnétique \mathbf{B} perpendiculaire au plan de l'échantillon.

$$\mu_H = \frac{t \Delta R_{AC,DB}}{\rho \mathbf{B}} \quad \{2-11\}$$

Il est préférable de mesurer la tension de Hall pour les deux sens du courant ainsi que pour les deux sens du champ magnétique. Ceci permet d'éliminer les composantes dues aux effets thermoélectriques et thermogalvanomagnétiques. De plus, l'échantillon réel n'étant pas parfaitement symétrique, la mesure en champ inverse permet également d'éliminer la tension de désalignement qui est due au fait que deux contacts opposés (AC ou BD) ne se retrouvent pas sur la même équipotentielle.

CHAPITRE 3. PERFORMANCE DES ALLIAGES QUATERNAIRES

Cette section est consacrée à la présentation des résultats bruts. Il s'agit principalement de constater les effets du changement de la composition sur les paramètres thermoélectriques (Z , α , σ , λ) et de constater à quel point la mobilité des porteurs de charge en est affectée. Ce chapitre est divisé en deux grandes sections : les résultats obtenus par les mesures thermoélectriques et les résultats obtenus par les mesures de l'effet Hall.

3.1 Mesures thermoélectriques

Les données obtenues pour cette section proviennent toutes des mesures faites sur le système Harman. Il est important de rappeler que les mesures s'effectuent dans la direction de l'axe d'extrusion qui est perpendiculaire à la direction de l'axe c . Chaque échantillon est caractérisé une première fois à une température fixe, soit la température ambiante, qui environne 296 K. Ensuite, les propriétés thermoélectriques des échantillons sont mesurées sur une plage de températures entre 230 K et 350 K. De cette façon, la performance des matériaux thermoélectriques est étudiée à travers la figure de mérite Z , le coefficient de Seebeck α , la résistivité électrique ρ et la conductivité thermique λ . L'intérêt ici est également d'étudier l'impact de la composition des matériaux sur ces paramètres. Les prochaines figures mettent alors en évidence des

comparaisons entre les différentes compositions afin de mieux comprendre le rôle de l'ajout de sélénium et d'antimoine au tellure de bismuth. Le tableau 3.1 présente tout d'abord en chiffres un résumé des mesures thermoélectriques à 296 K sur l'ensemble des échantillons. À ce moment, un court examen du tableau 3.1 présente clairement que la conductivité thermique λ diminue avec l'augmentation de la teneur en antimoine et en sélénium dans le tellure de bismuth. De plus, la résistivité électrique ρ semble augmenter avec l'ajout d'antimoine et de sélénium.

Tableau 3.1 : Résumé des mesures thermoélectriques à 296 K prises sur différents matériaux respectant la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$

Antimoine x (%)	Sélénium y (%)	Z ($\times 10^{-3} \text{K}^{-1}$)	ρ ($\mu\Omega\text{m}$)	α ($\mu\text{V/K}$)	λ ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)
3	3	2,69	11,18	-206,92	1,42
	5	2,79	9,99	-198,75	1,43
	7	2,88	11,04	-206,03	1,34
5	3	2,73	9,51	-195,36	1,47
	5	2,80	10,82	-204,01	1,37
	7	2,80	11,75	-208,25	1,32
	10	2,75	12,93	-206,80	1,20
7	3	2,77	9,79	-196,73	1,43
	5	2,80	10,58	-199,53	1,35
	7	2,85	10,46	-198,78	1,33
10	5	2,80	11,88	-207,19	1,29
	10	2,73	12,96	-205,86	1,20

3.1.1 Figure de mérite

Comme il a été vu, la figure de mérite Z est le paramètre le plus répandu pour évaluer la performance des matériaux thermoélectriques. La figure 3.1 présente une carte tridimensionnelle de Z en fonction de la teneur ajoutée en sélénium et en antimoine au Bi_2Te_3 .

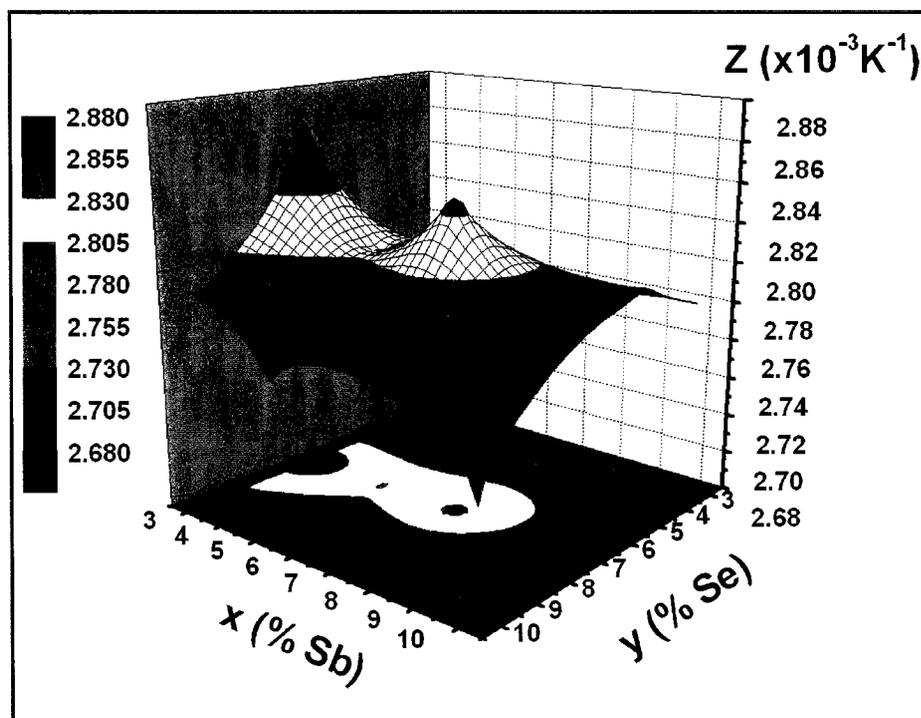


Figure 3.1: Carte tridimensionnelle de la figure de mérite Z en fonction de la teneur en sélénium et en antimoine selon la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ à 296 K

À première vue, il apparaît que la figure de mérite soit la plus faible lorsque la concentration en sélénium et en antimoine est faible ou forte, c'est-à-dire pour les compositions $(\text{Bi}_{0,97}\text{Sb}_{0,03})_2(\text{Te}_{0,97}\text{Se}_{0,03})_3$ et $(\text{Bi}_{0,90}\text{Sb}_{0,10})_2(\text{Te}_{0,90}\text{Se}_{0,10})_3$. En effet, les plus

de niveau tendent à être perpendiculaires à l'axe y de sélénium plutôt qu'à l'axe x d'antimoine. À plus basse température, 240 K, la figure 3.2 affiche une carte similaire à celle de la figure 3.1. La figure de mérite est somme toute plus faible mais le matériau n'est pas optimisé pour cette température comme en témoignent les figures 3.3 à 3.5. Les valeurs de Z changent plus drastiquement d'une composition à l'autre à plus basse température. Encore une fois, l'impact de l'ajout de sélénium semble plus marqué à cette température avec une pente qui varie rapidement selon l'axe y du sélénium.

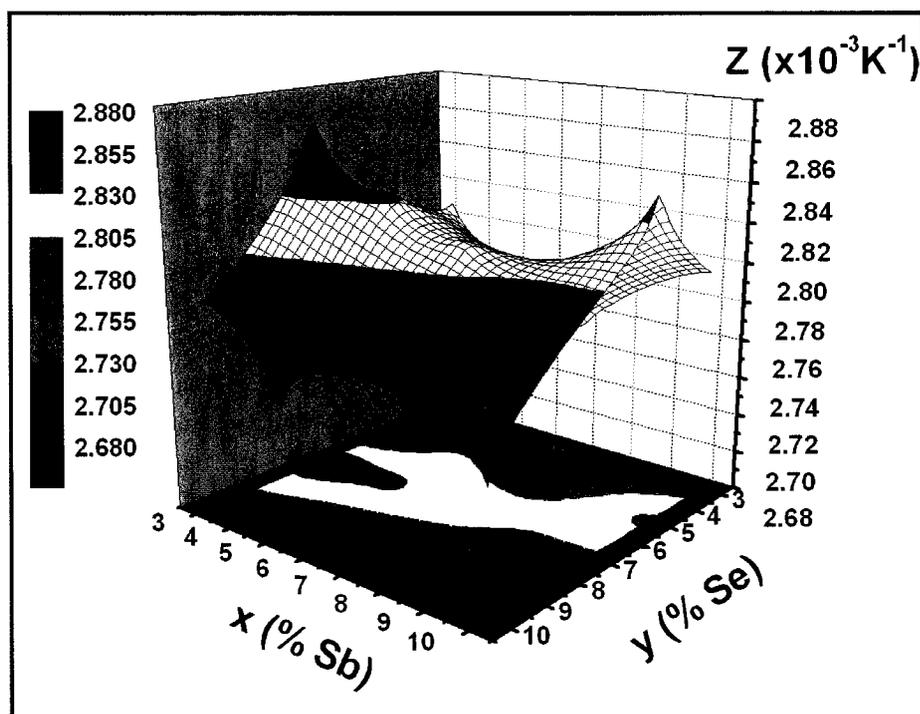


Figure 3.2: Carte tridimensionnelle de la figure de mérite Z en fonction de la teneur en sélénium et en antimoine selon la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ à 240 K

Le comportement en température de la figure de mérite apparaît aux figures 3.3 à 3.5. De manière générale, la figure de mérite Z semble être maximale vers 270 K. Une fois de plus, la figure 3.3 confirme que la performance thermoélectrique est moindre pour une faible concentration en sélénium et en antimoine ainsi que pour une haute concentration de ces derniers. En effet, la nette séparation des courbes de la figure 3.3 indique que les compositions pour lesquelles $x, y = 0,05$ et $x, y = 0,07$ offrent de meilleures figures de mérite. Ces compositions se résument à être $(\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3$ et $(\text{Bi}_{0,93}\text{Sb}_{0,07})_2(\text{Te}_{0,93}\text{Se}_{0,07})_3$ respectivement. De plus, l'examen des figures 3.4 et 3.5 propose que l'ajout de sélénium tende à augmenter la figure de mérite aux hautes températures tandis que l'ajout d'antimoine semble faire augmenter Z aux basses températures.

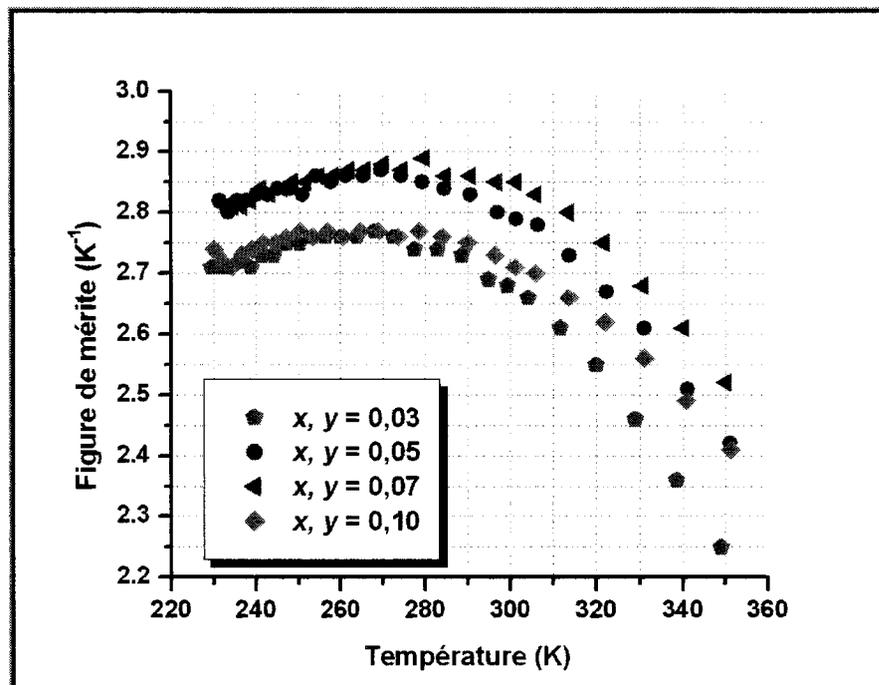


Figure 3.3: Figure de mérite Z en fonction de la température pour différentes compositions où la concentration en antimoine et en sélénium varie selon $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$

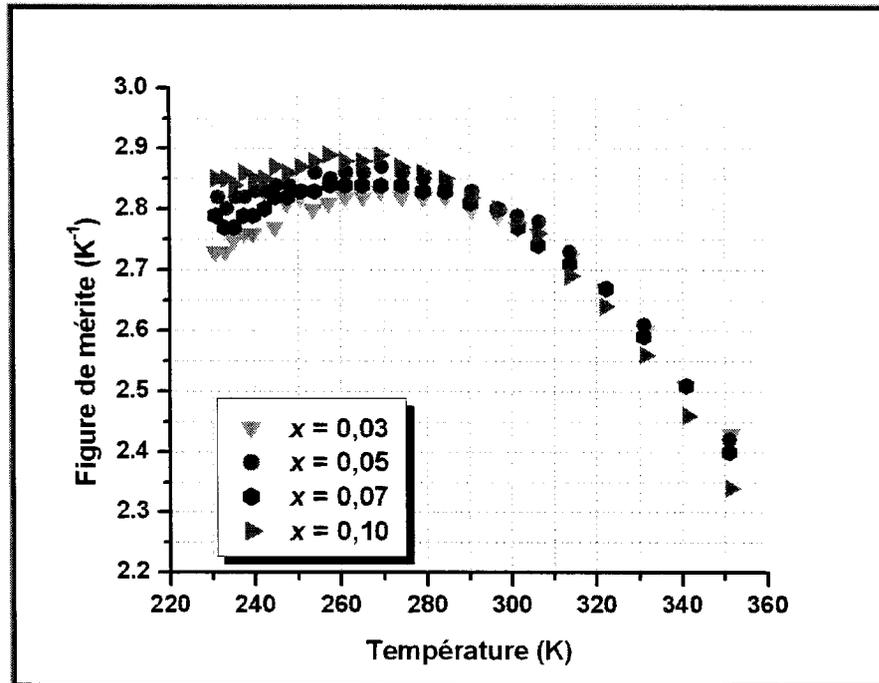


Figure 3.4: Figure de mérite Z en fonction de la température pour différentes compositions où la concentration en antimoine varie selon $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$

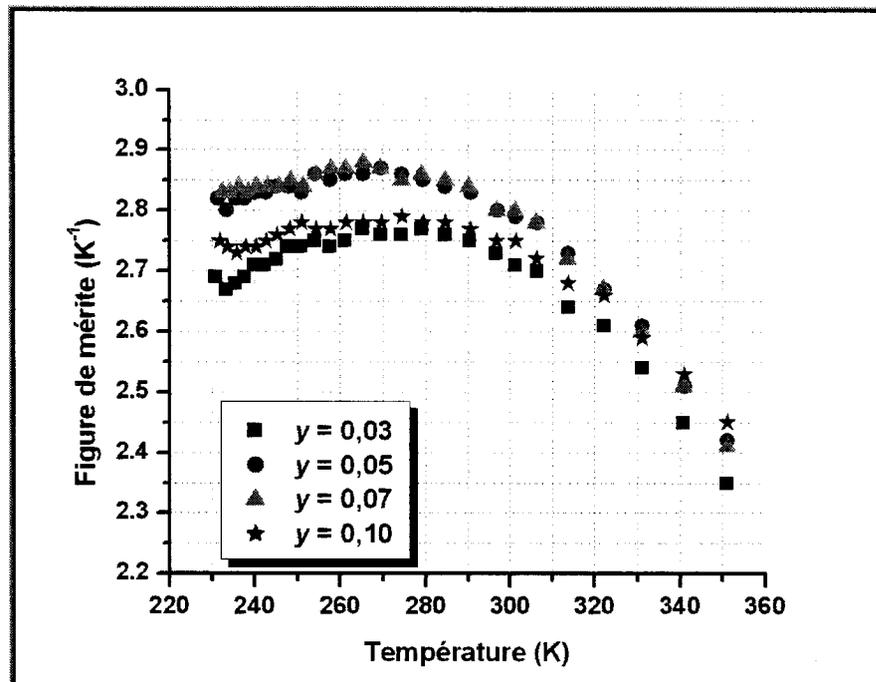


Figure 3.5: Figure de mérite Z en fonction de la température pour différentes compositions où la concentration en sélénium varie selon $(\text{Bi}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$

Finalement, la figure de mérite décroît rapidement avec l'augmentation de la température. Néanmoins, la composition $(\text{Bi}_{0,93}\text{Sb}_{0,07})_2(\text{Te}_{0,93}\text{Se}_{0,07})_3$ offre une grande valeur de Z sur tout l'intervalle de température.

3.1.2 Coefficient de Seebeck

Le coefficient de Seebeck α est mesuré dans un intervalle de température de 230 K à 350 K. La figure 3.6 montre le résultat d'un balayage en température pour différentes compositions d'égale teneur x en sélénium et antimoine. Les compositions aux extrêmes ($x, y = 0,03$ et $x, y = 0,10$) affichent ensemble des résultats qui se démarquent des compositions intermédiaires ($x, y = 0,05$ et $x, y = 0,07$) par leur α plus élevé.

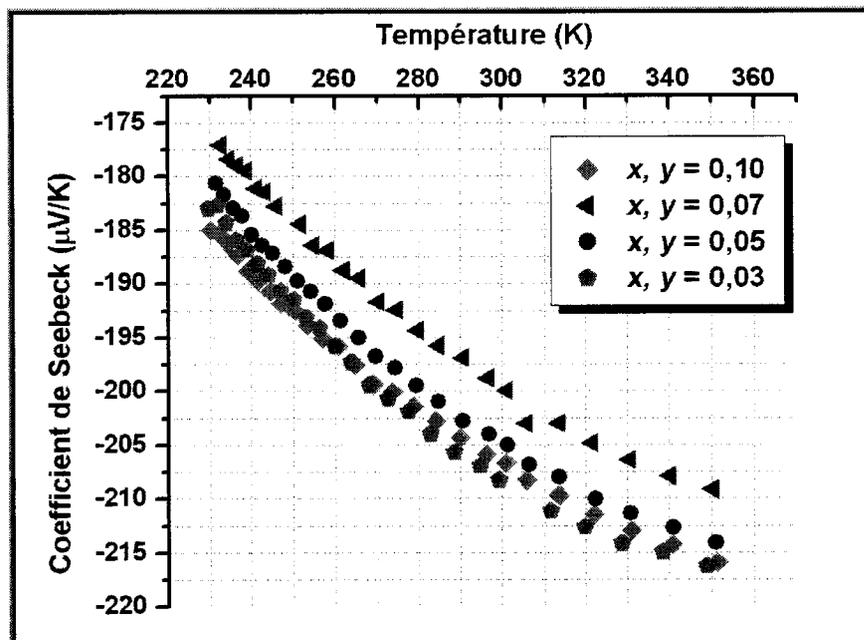


Figure 3.6: Coefficient de Seebeck α en fonction de la température pour différentes compositions où la concentration en antimoine et en sélénium varie selon $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$

Les figures 3.7 et 3.8 ne semblent pas offrir d'informations claires sinon que l'impact de l'ajout de sélénium est plus marqué que le rôle de l'antimoine en ce qui a trait au coefficient de Seebeck. Toutefois, l'impact du sélénium semble être très marqué en faible concentration. Il est possible de remarquer que certains points des courbes des figures 3.6 à 3.8 sont manquants. Ces mesures erronées dues à une mauvaise lecture du ΔT faite par les thermocouples aux extrémités de l'échantillon ont été retirées.

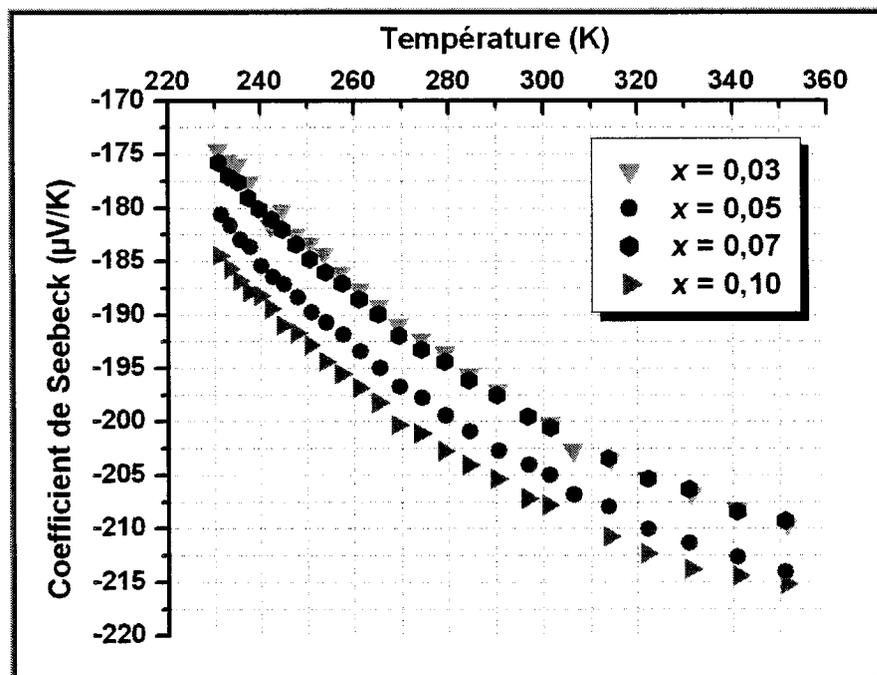


Figure 3.7: Coefficient de Seebeck α en fonction de la température pour différentes compositions où la concentration en antimoine varie selon $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3$

Les barres d'erreur ne sont pas dessinées sur les points des graphiques mais il faut garder en tête que l'incertitude relative sur α due aux appareils de mesure est 1,15% (voir section 2.2.2).

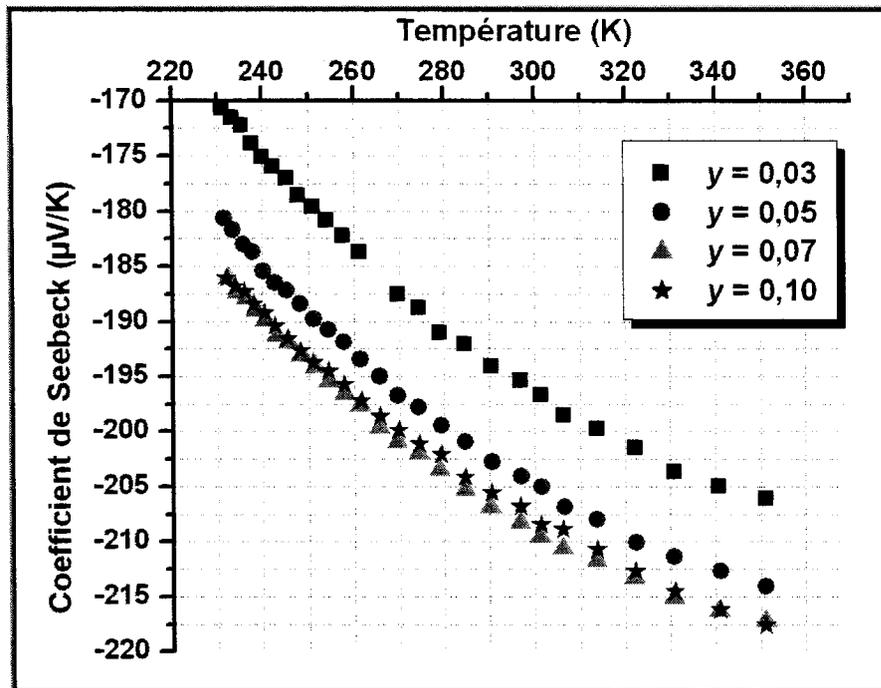


Figure 3.8: Coefficient de Seebeck α en fonction de la température pour différentes compositions où la concentration en sélénium varie selon $(\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$

3.1.3 Résistivité électrique

Les résultats expérimentaux de la résistivité électrique sont affichés aux figures 3.9 à 3.11. Il faut toutefois être prudent en analysant ces résultats puisqu'ils dépendent directement de la concentration de porteurs de charge ainsi que de leur mobilité comme écrit à la section 1.5. Malgré tout, la figure 3.9 indique que pour la plus haute teneur en sélénium et en antimoine, la résistivité électrique augmente considérablement.

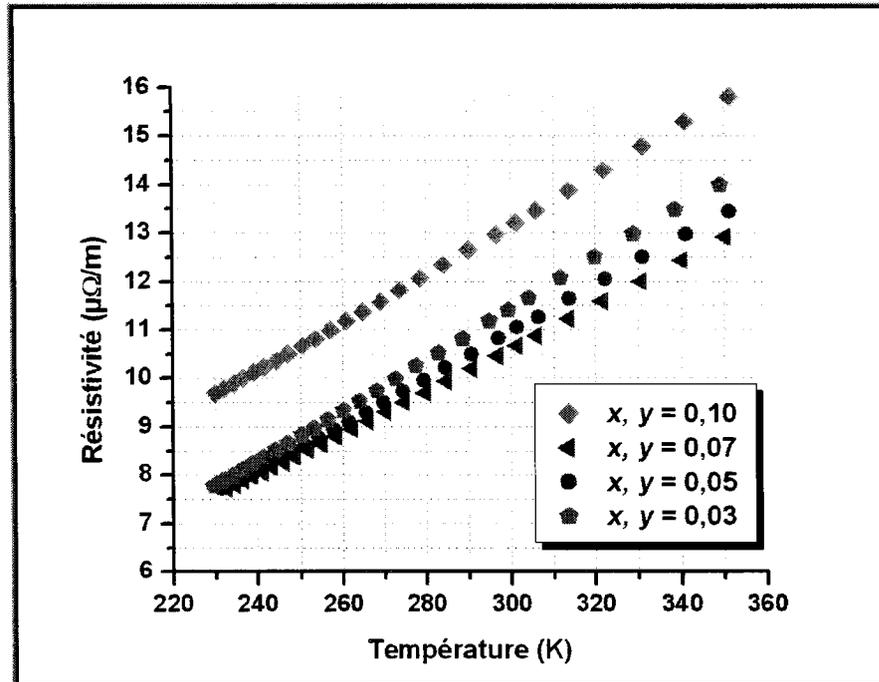


Figure 3.9: Résistivité électrique ρ en fonction de la température pour différentes compositions où la concentration en antimoine et en sélénium varie selon $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$

La section 1.5 traite du fait que la résistivité électrique devrait varier selon $T^{1.5}$ aux plus hautes températures puisque la mobilité des porteurs de charge varie selon $T^{-1.5}$ lorsque diffusés par les phonons acoustiques. Dans le but de comparer, les valeurs de la pente des courbes de la résistivité électrique en fonction de la température sur une échelle logarithmique sont présentées au tableau 3.2. Il est aisé de constater que la pente diminue avec l'ajout d'antimoine et de sélénium au Bi_2Te_3 . Ainsi, la dépendance en température de la résistivité électrique décroît avec l'augmentation de la concentration d'atomes de Sb et de Se dans le réseau. Une fois de plus, l'impact du sélénium semble jouer un rôle prépondérant.

Tableau 3.2 : Pente de la résistivité électrique en fonction de la température sur une échelle logarithmique pour différents matériaux respectant la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$

Antimoine x (%)	Sélénium y (%)	Pente
3	3	1,42
	5	1,37
	7	1,30
5	3	1,41
	5	1,34
	7	1,26
	10	1,21
7	3	1,39
	5	1,32
	7	1,26
10	5	1,29
	10	1,16

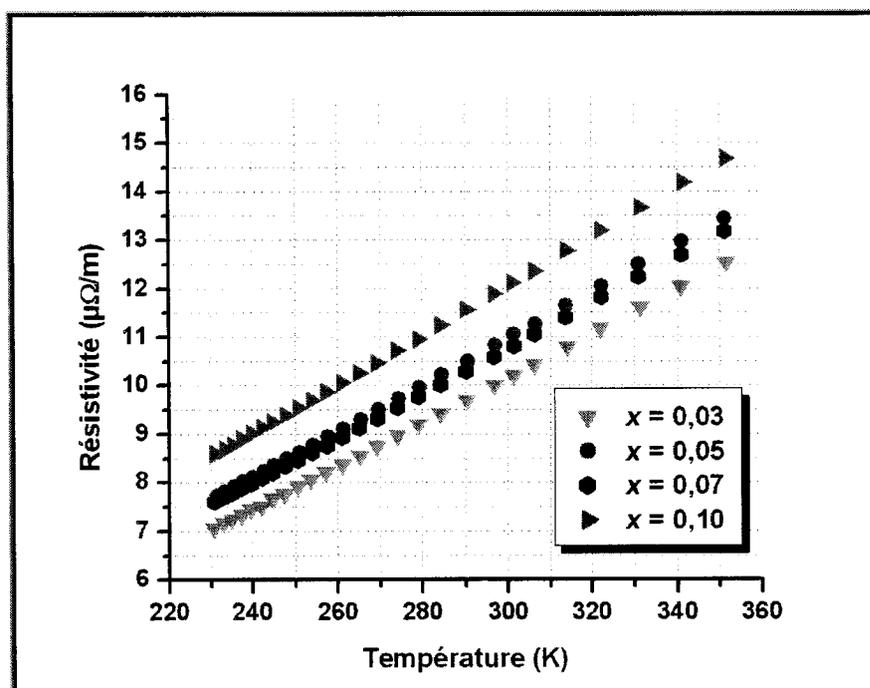


Figure 3.10: Résistivité électrique ρ en fonction de la température pour différentes compositions où la concentration en antimoine varie selon $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3$

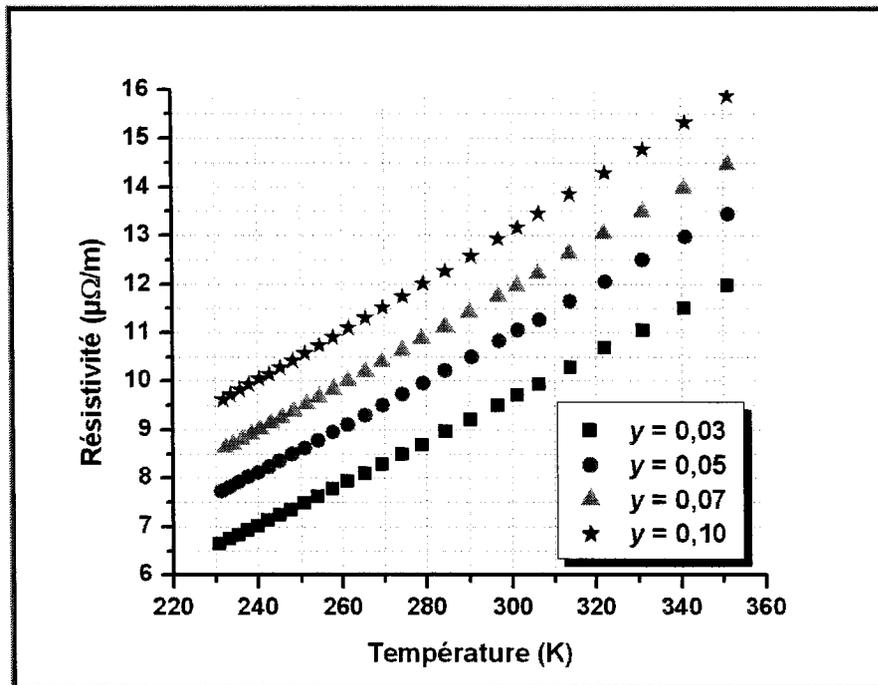


Figure 3.11: Résistivité électrique ρ en fonction de la température pour différentes compositions où la concentration en sélénium varie selon $(\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$

De manière générale, les figures 3.10 et 3.11 annoncent que plus il y a de sélénium et d'antimoine dans le tellure de bismuth, plus la résistivité électrique augmente. Cette réalité est toutefois plus remarquable avec l'ajout de sélénium comme le démontre la figure 3.11. L'incertitude sur les mesures de résistivité est de 0,51%.

3.1.4 Conductivité thermique

Les résultats de la conductivité thermique obtenus dans cette section font ressortir le concept de solution solide proposé par Ioffe et al. en 1956. En effet, il s'agit de jeter un bref coup d'œil sur les figures 3.12 à 3.16 pour rapidement constater que plus

la teneur en sélénium ou en antimoine augmente dans le tellure de bismuth, plus basse est la conductivité thermique λ .

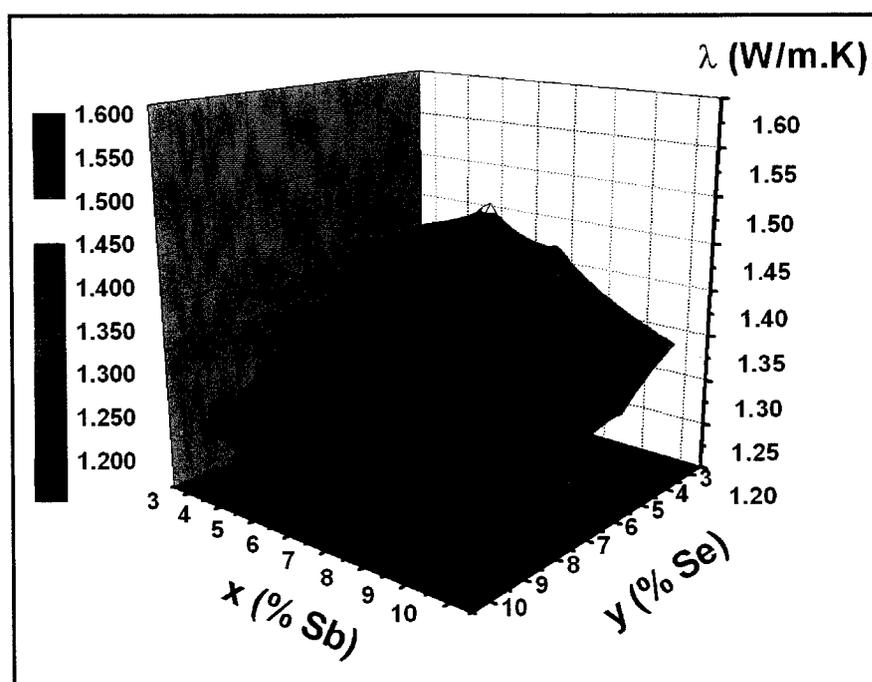


Figure 3.12: Carte tridimensionnelle de la conductivité thermique λ en fonction de la teneur en sélénium et en antimoine selon la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ à 296 K

Les cartes tridimensionnelles des figures 3.12 et 3.13 démontrent clairement une baisse de la conductivité thermique avec l'ajout d'atomes étrangers dans le réseau et ce, quelque soit la température. Toutefois, il semble que l'écart soit plus prononcé aux basses températures comme le montre la figure 3.13. À 240 K, λ semble être affectée presque autant par l'ajout de sélénium que par l'ajout d'antimoine au Bi_2Te_3 . Les courbes de niveaux sont davantage inclinées entre les deux axes en comparaison à la figure 3.12.

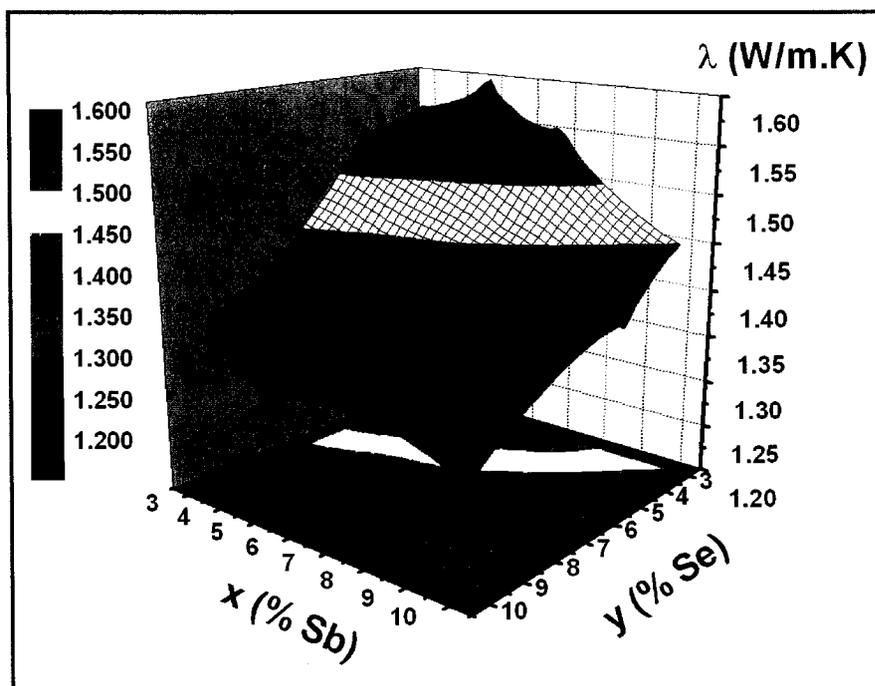


Figure 3.13: Carte tridimensionnelle de la conductivité thermique λ en fonction de la teneur en sélénium et en antimoine selon la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ à 240 K

La conductivité thermique en fonction de la température est représentée pour différentes compositions aux figures 3.14 à 3.16. Dans tous les cas, λ est minimal pour une température environnant 310 K pour ensuite augmenter à cause de la contribution ambipolaire. Malgré qu'il soit clair que l'ajout d'atomes étrangers amoindrisse la conductivité thermique, il semble que l'ajout de sélénium ait un impact plus prononcé que l'ajout d'antimoine comme en témoigne les figures 3.15 et 3.16.

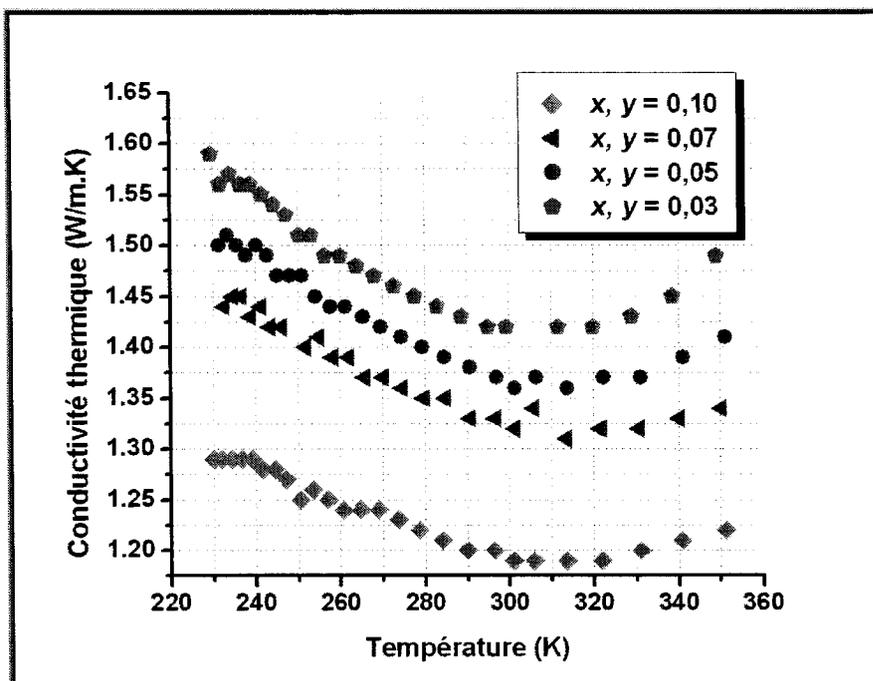


Figure 3.14: Conductivité thermique λ en fonction de la température pour différentes compositions où la concentration en sélénium et en antimoine varie selon $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$

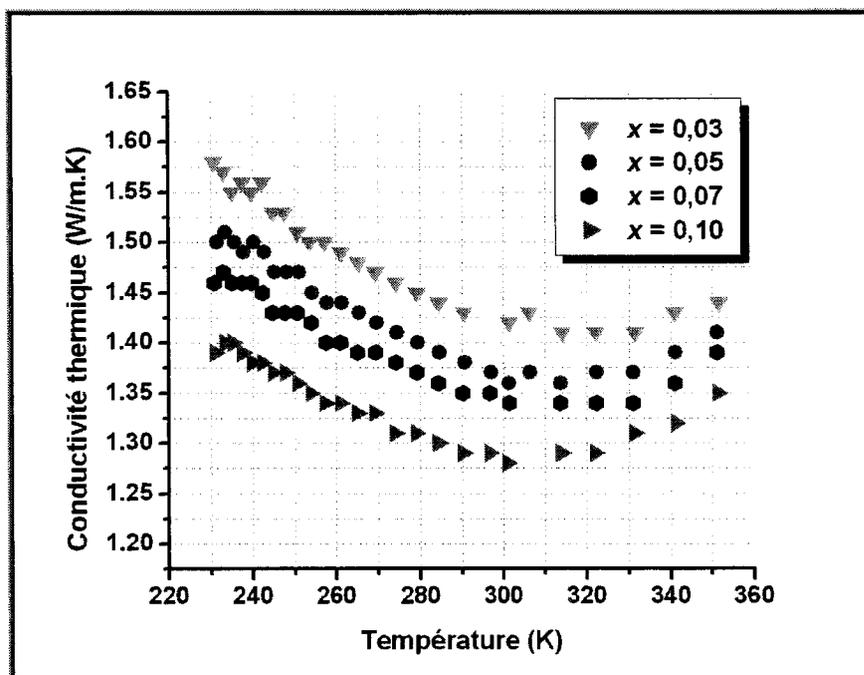


Figure 3.15: Conductivité thermique λ en fonction de la température pour différentes compositions où la concentration en antimoine varie selon $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3$

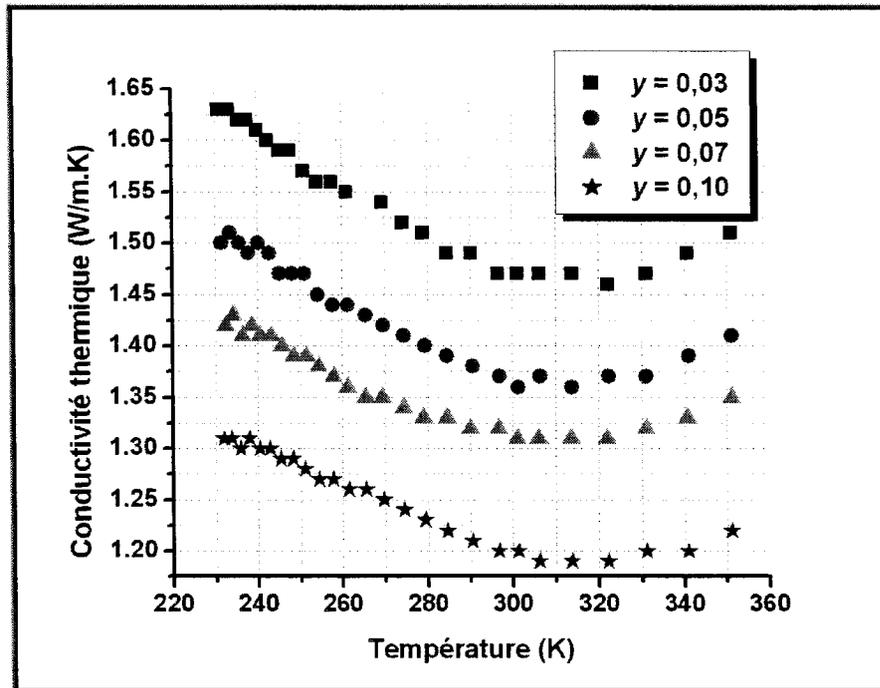


Figure 3.16: Conductivité thermique λ en fonction de la température pour différentes compositions où la concentration en sélénium varie selon $(\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$

Certains points à l'écart des courbes dans les figures 3.14 à 3.16 ont été retirés pour la même raison donnée à la section 3.1.2 à propos des courbes du coefficient de Seebeck. Il s'agit d'une mauvaise lecture du ΔT faite par les thermocouples entre les extrémités de l'échantillon. Dans les faits, ce sont les mêmes points erronés qui se répercutent dans la valeur calculée de λ puisque la conductivité thermique est obtenue à l'aide de l'équation {2-5}.

3.2 Mesures de l'effet Hall

L'effet Hall est grandement utilisé pour caractériser les semi-conducteurs puisqu'il est possible d'obtenir directement le type, la concentration et la mobilité de Hall des porteurs de charge. Pour cette recherche, chaque échantillon a subi un balayage en température entre 15 K et 296 K au moyen d'un cryostat. Il faut rappeler que les mesures Hall sont prises dans la direction de l'axe c contrairement aux mesures faites avec le système Harman qui sont prises selon la direction de l'axe a . Toutefois, les mesures de mobilité ne sont comparées qu'entre elles.

3.2.1 Mobilité de Hall

Cette section présente les résultats expérimentaux de la mobilité de Hall. Il faut toutefois rappeler que le facteur de Hall r_H est pris égal à 1 compte tenu que le matériau est dégénéré. Ainsi, la mobilité de Hall μ_H est prise égale à la mobilité de dérive μ puisque $\mu_H = \mu r_H$. Le tableau 3.3 présente les résultats des mesures effet Hall à 296 K pour la série des échantillons étudiés en ce qui concerne la concentration de porteurs n et la mobilité de Hall μ_H . Également, il y figure la pente de la courbe de la mobilité en fonction de la température sur une échelle logarithmique entre 100 K et 296 K. Seule cette partie de la courbe est utilisée pour le calcul de la pente puisque l'action des phonons acoustiques y est prédominante. De cette façon, ceci devient un moyen de vérifier s'il y a lieu de tenir en compte d'autres mécanismes de diffusion.

Tableau 3.3 : Résumé des mesures effet Hall à 296 K prises sur différents matériaux respectant la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$

Antimoine x (%)	Sélénium y (%)	n ($\times 10^{19} \text{cm}^{-3}$)	μ_H ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	Pente
3	3	1,4	240	-1,53
	5	1,8	200	-1,51
	7	1,9	180	-1,46
5	3	1,9	210	-1,54
	5	1,9	190	-1,51
	7	1,9	170	-1,41
	10	2,4	140	-1,27
7	3	2,0	200	-1,54
	5	2,0	190	-1,45
	7	2,5	150	-1,34
10	5	2,0	160	-1,42
	10	2,2	140	-1,19

La concentration de porteurs de charge de la majorité des échantillons tourne alentour de $2,0 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$. Ainsi, il est plus facile de comparer les échantillons entre eux sur la base de leur performance en fonction de leur composition sans trop se soucier de l'impact de la concentration des porteurs. De plus, la valeur de la pente entre 100 K et 296 K environne -1,5, ce qui laisse présager que le mécanisme de diffusion dominant aux hautes températures est bel et bien la diffusion sur les phonons acoustiques (section 1.7.1). Il faut toutefois vérifier si d'autres mécanismes de diffusion doivent être pris en considération, surtout pour les compositions dont la pente s'éloigne de -1,5. En clair, les matériaux ayant une concentration plus élevée d'antimoine et de sélénium possèdent une pente, en valeur absolue, considérablement plus faible que 1,5.

Les figures 3.17 et 3.18 présentent des cartes tridimensionnelles de la mobilité de Hall μ_H en fonction de la teneur en sélénium et en antimoine pour la température ambiante et pour la température 15 K respectivement. À première vue, l'allure des deux courbes est très similaire malgré que l'échelle des valeurs soit différente. Sans aucun doute, la mobilité des porteurs de charge dans le Bi_2Te_3 diminue grandement avec l'ajout de sélénium et d'antimoine.

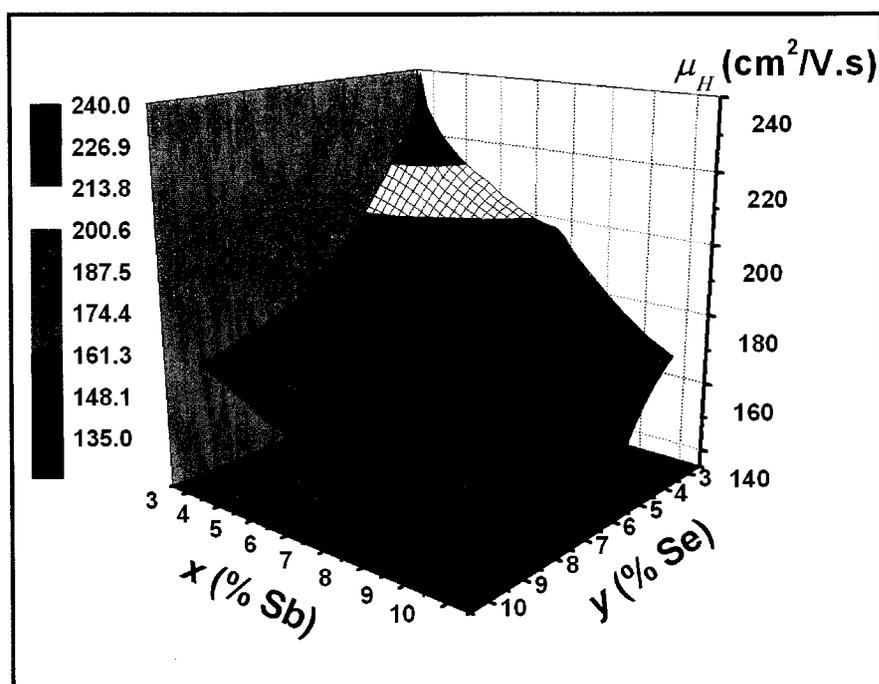


Figure 3.17: Carte tridimensionnelle de la mobilité de Hall μ_H en fonction de la teneur en sélénium et en antimoine selon la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ à 296 K

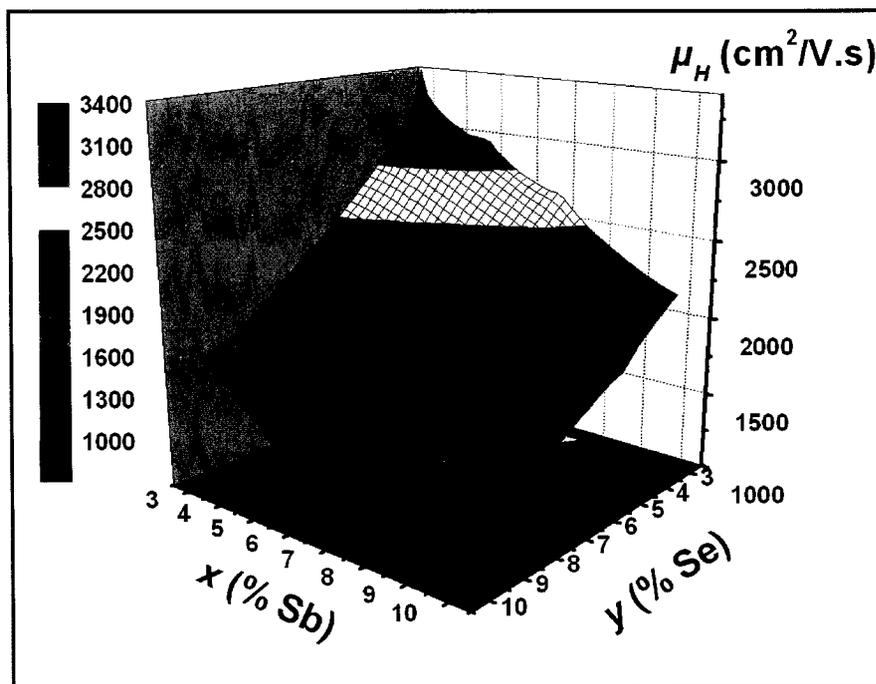


Figure 3.18: Carte tridimensionnelle de la mobilité de Hall μ_H en fonction de la teneur en sélénium et en antimoine selon la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ à 15 K

La mobilité en fonction de la température est représentée aux figures 3.19 à 3.21. Dans tous les cas, la mobilité chute drastiquement avec l'augmentation de la température. L'effet de l'ajout de sélénium et d'antimoine sur la mobilité est très notable comme le montre la figure 3.19, la mobilité étant la plus haute pour la plus faible concentration d'atomes étrangers au Bi_2Te_3 . Les figures 3.20 et 3.21 démontrent clairement que l'ajout de sélénium fait davantage chuter la mobilité que l'ajout d'antimoine.

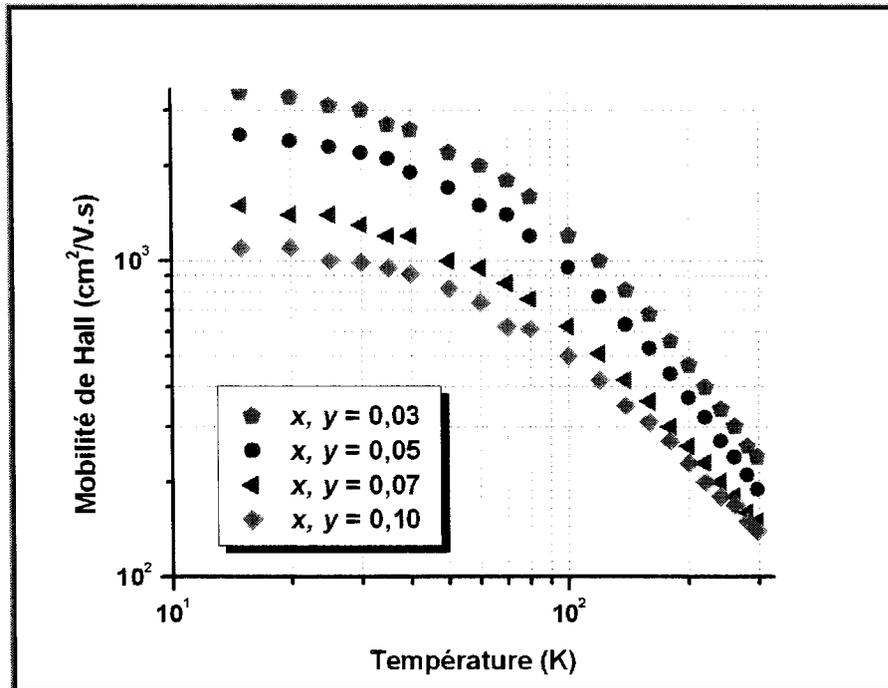


Figure 3.19: Mobilité μ_H en fonction de la température sur une échelle log-log pour différentes compositions où la concentration en sélénium et en antimoine varie selon $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$

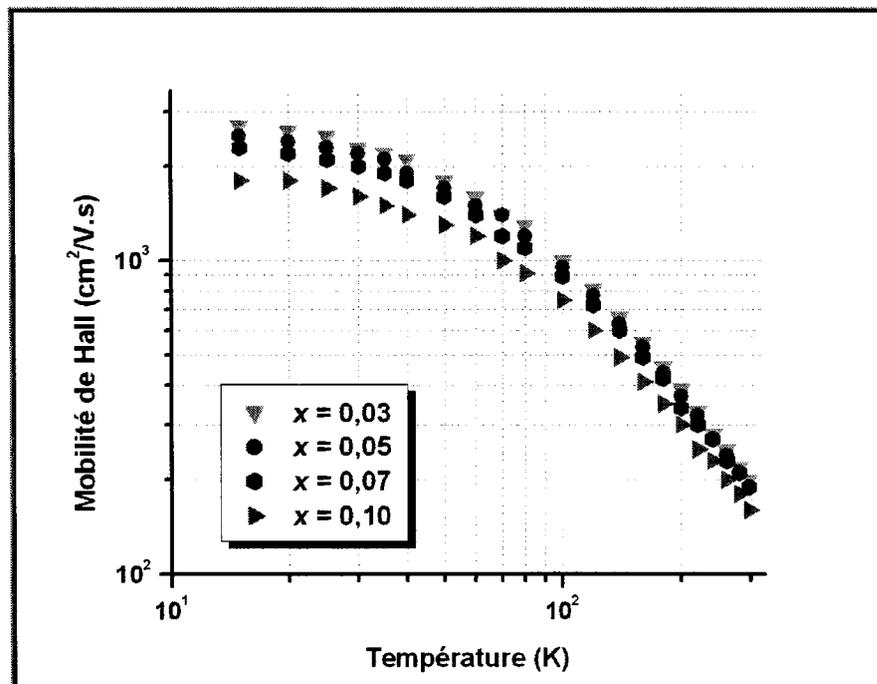


Figure 3.20: Mobilité μ_H en fonction de la température sur une échelle log-log pour différentes compositions où la concentration en antimoine varie selon $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3$

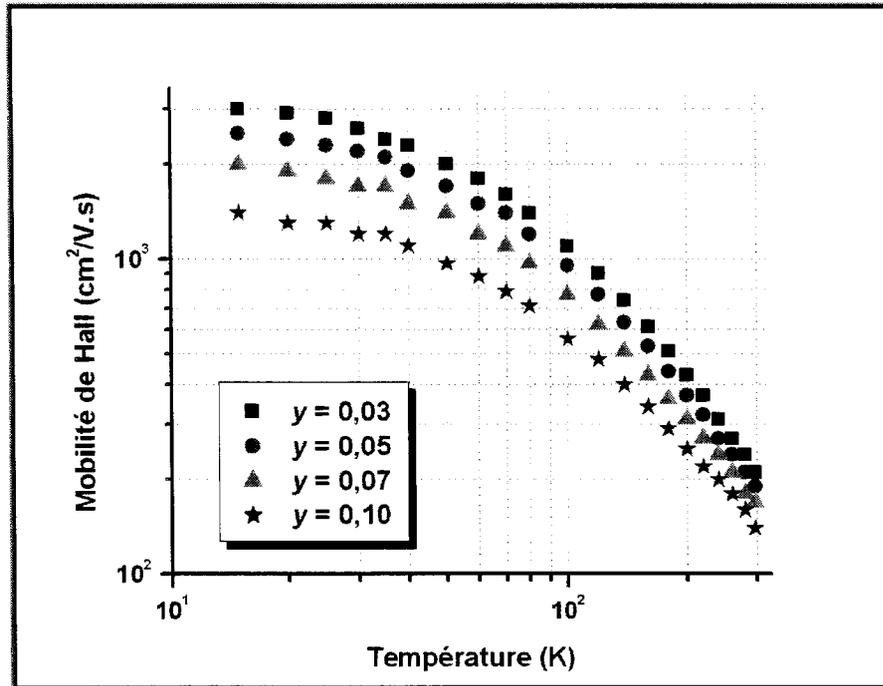


Figure 3.21: Mobilité μ_H en fonction de la température sur une échelle log-log pour différentes compositions où la concentration en sélénium varie selon $(\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$

3.2.2 Concentration des porteurs de charge

Les figures 3.22 à 3.24 présentent la concentration des porteurs de charge en fonction de la température pour différentes compositions. La concentration de porteurs de charge augmente avec la température et alors, le niveau de Fermi se déplace vers le haut par rapport au minimum de la bande de conduction. Les résultats indiquent que les concentrations de porteurs de charge sont plus élevées lorsque les matériaux contiennent davantage de sélénium et d'antimoine malgré qu'ils soient tous dopés de manière quasi identique.

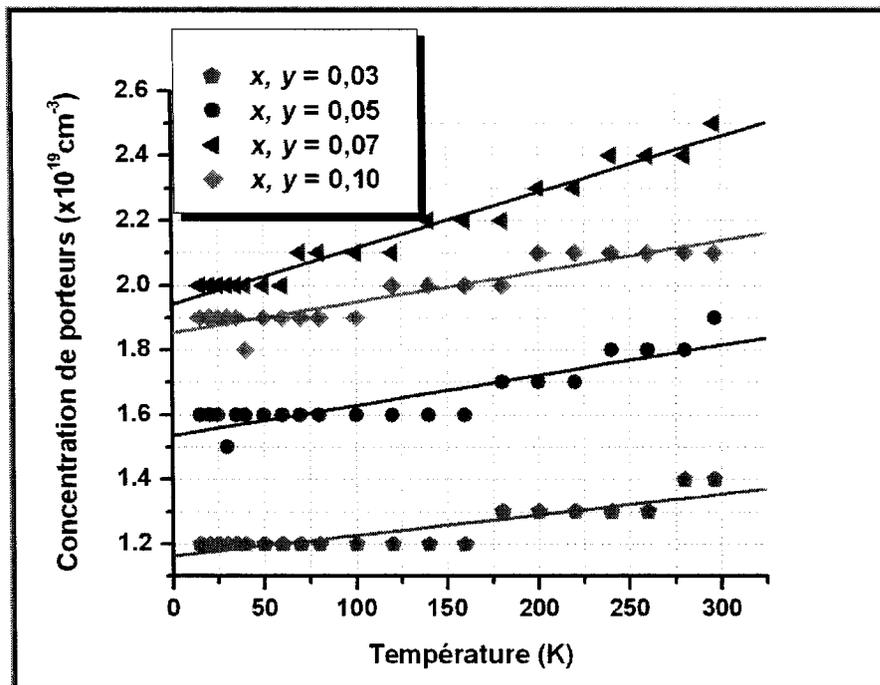


Figure 3.22: Concentration de porteurs n en fonction de la température pour différentes compositions où la concentration en sélénium et en antimoine varie selon $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$

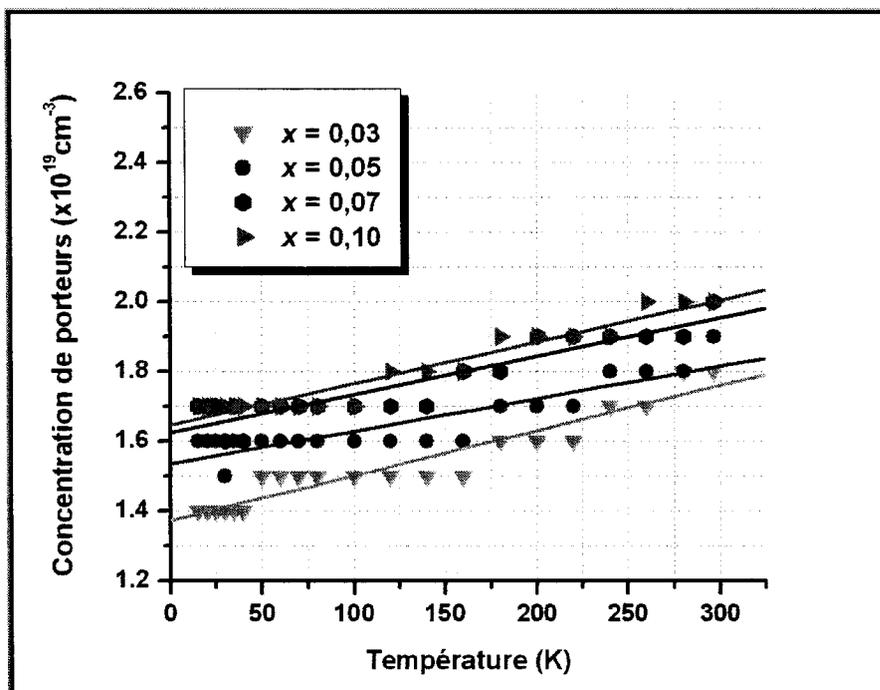


Figure 3.23: Concentration de porteurs n en fonction de la température différentes compositions où la concentration en antimoine varie selon $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3$

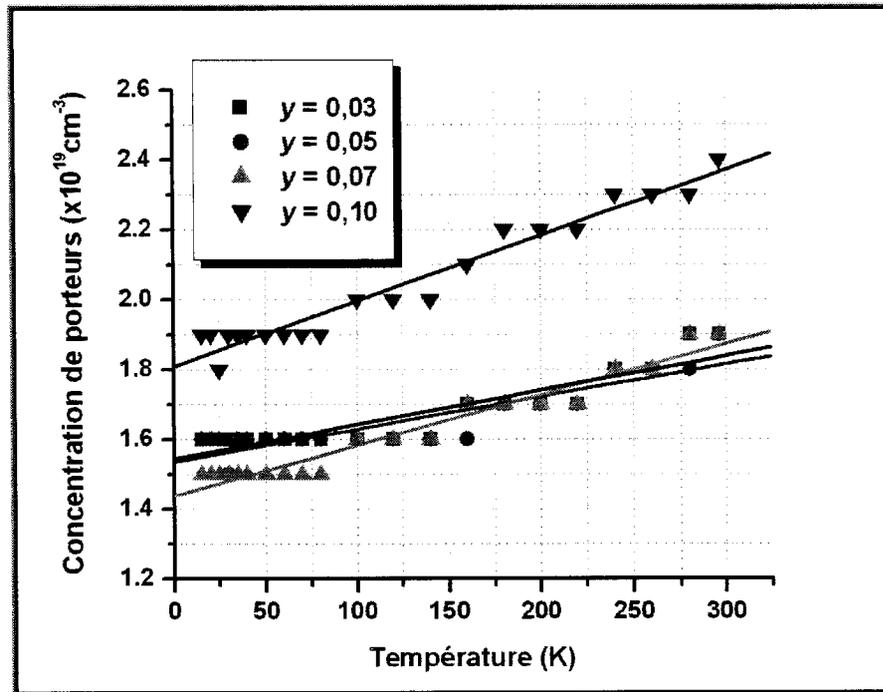


Figure 3.24: Concentration de porteurs n en fonction de la température pour différentes compositions où la concentration en sélénium varie selon $(\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$

Les points expérimentaux des figures 3.22 à 3.24 sont disposés en escalier en formant une succession de plateaux. Le matériau étant dans le régime extrinsèque, la variation de la concentration de porteurs en température est faible. Puisque n est donnée $\pm 0,1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, chaque valeur de n est grossièrement discriminée et il se forme des plateaux. Une courbe de tendance est tracée afin de représenter l'augmentation moyenne de la concentration de porteurs en température.

CHAPITRE 4. ANALYSE DES PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT

Cette section vise l'explication des résultats de mesures obtenues sur des alliages polycristallins extrudés et présentées au chapitre précédent. En fait, il est intéressant de comprendre le rôle du sélénium et de l'antimoine, ajoutés au tellure de bismuth, à travers les différents paramètres thermoélectriques (Z , α , ρ , λ) déjà étudiés. De plus, le calcul de la conductivité thermique du réseau (λ_L) apporte des informations supplémentaires sur l'impact du sélénium et de l'antimoine sur le Bi_2Te_3 . Il est à noter qu'une comparaison des résultats de la présente étude est souvent faite avec ceux de Yim, Fitzke et Rosi (1966) puisqu'ils ont mesuré sur une plage de température de 77 K à 300 K la résistivité électrique, la force thermoélectrique et la conductivité thermique pour des alliages pseudo-ternaires $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ obtenus par solidification dirigée. Bref, leur étude est très similaire à la présente étude et donc, elle est un bon point de repère pour les alliages polycristallins.

Une étude des mécanismes de diffusion vient compléter celle faite sur les paramètres thermoélectriques. Puisque la mobilité des porteurs se reflète sur ces derniers, une meilleure compréhension à la base des phénomènes thermoélectriques peut donc être atteinte. En considérant seulement trois principaux mécanismes de diffusion (impuretés ionisées, effet d'alliage, phonons acoustiques), il est plus facile de cerner la cause de la baisse de la mobilité des porteurs.

4.1 Performance et composition

L'atteinte des performances optimales d'un matériau est toujours intéressante. Toutefois, la compréhension de cet optimum revêt un intérêt encore plus grand. Dans cette optique, les résultats de cette recherche ont révélé au chapitre précédent que l'ajout de sélénium et d'antimoine au Bi_2Te_3 fait en sorte d'augmenter la figure de mérite Z . Les figures 3.1 et 3.2 montrent très bien que Z augmente à partir du Bi_2Te_3 jusqu'aux compositions qui contiennent près de 7% de sélénium et d'antimoine. En fait, du point de vue de l'axe y du sélénium, les courbes des figures 3.1 et 3.2 prennent l'allure d'une selle ayant pour maximum 7% de sélénium. La figure de mérite est sensible à l'ajout de sélénium, particulièrement aux faibles concentrations en antimoine (voir tableau 3.1). Cependant, les variations de Z selon l'axe x de l'antimoine sont moins prononcées et sont quasiment comprises dans l'incertitude de 1,3% en lien avec la mesure du paramètre Z . De plus, l'erreur de 1,8% associée à la reproductibilité du procédé d'extrusion contient les pics proéminents des figures 3.1 et 3.2. Il faut toutefois rappeler que cette dernière est calculée à partir de seulement six échantillons, ce qui ne permet pas d'obtenir une statistique fiable. Ainsi, il est seulement préférable de garder en tête l'ordre de grandeur de cette erreur afin de ne pas porter de conclusions trop hâtives sur une composition optimale. Malgré tout, les tendances observées sont très intéressantes dans un monde où chaque minime augmentation de la performance compte.

D'autres groupes de recherche ont obtenu des figures de mérite supérieures à $3,0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ pour un matériau de type n comme en témoigne le tableau 1.2. La majorité des groupes ont utilisé la technique de croissance Bridgman qui permet d'obtenir une structure cristallographique bien alignée avec très peu de défauts. Toutefois, Seo (1998) a obtenu par extrusion un matériau de type n ayant une figure de mérite de $3,05 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Ce résultat est en tout point comparable avec celui du meilleur matériau de type n qui a déjà été élaboré à l'École Polytechnique de Montréal, soit un Z de $3,0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Comme déjà mentionné, plusieurs extrusions sont nécessaires pour obtenir de tels résultats compte tenu de la variabilité du procédé d'élaboration. Les matériaux de type n élaborés par métallurgie des poudres possèdent une figure de mérite inférieure à ceux obtenus par solidification dirigée puisqu'il faut tenir compte de la forte texture du matériau qui varie le long du rayon de la tige extrudée.

Puisque Z repose sur le coefficient de Seebeck α , la conductivité électrique σ et la conductivité thermique λ selon l'équation {1-17}, c'est l'étude de ces paramètres qui aide à comprendre le comportement de Z en fonction de la composition.

Les résultats présentés aux figures 3.6 à 3.8 quant à la variation du coefficient de Seebeck α en température selon la composition sont explicites. En effet, la valeur de α augmente avec la concentration en antimoine et en sélénium. Ces résultats prennent la même tangente que ceux de Yim, Fitzke et Rosi (1966) qui apportent l'explication que l'ajout de Sb_2Se_3 au tellure de bismuth fait augmenter la valeur de la bande interdite.

Cette dernière étant plus grande, moins de trous sont créés et la conduction par ces derniers est plus faible. Conséquemment, le coefficient de Seebeck dû aux trous diminue lorsque la valeur de la bande interdite augmente. La valeur absolue totale de α ($|\alpha_{\text{trous}} + \alpha_{\text{électrons}}|$) est alors plus grande.

La comparaison des figures 3.7 et 3.8 confirme que la hausse du coefficient de Seebeck est plus notable avec l'ajout de sélénium plutôt qu'avec l'ajout d'antimoine. Il est possible de penser que le sélénium augmente davantage la valeur de la bande interdite, le sélénium étant plus électronégatif que l'antimoine. L'addition de Bi_2Se_3 au Bi_2Te_3 augmente la valeur de la bande interdite [AUS 1957]. Toutefois, il n'y a pas de résultat comparable sur la variation de l'énergie interdite de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ [GOL 1986]. Il faudrait alors procéder à des mesures spectrophotométriques pour déterminer la valeur de la bande interdite pour les différentes compositions étudiées.

En ce qui a trait au comportement en température de α , l'équation {1-20} apporte la réponse. Dans les faits, l'énergie réduite de Fermi η diminue avec la température qui augmente, ce qui a pour effet d'accroître le coefficient de Seebeck (en valeur absolue). De plus, certaines courbes des figures 3.6 à 3.8 seraient tout autre si tous les échantillons avaient des concentrations de porteurs égale à $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Cette situation se présente concrètement à la figure 3.6 où les matériaux ont des concentrations de porteurs allant de $1,4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à $2,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ correspondant respectivement aux compositions où $x, y = 0,03$ et $x, y = 0,07$. Il fallait plutôt s'attendre à ce que le coefficient de Seebeck en valeur

absolue du matériau $(\text{Bi}_{0,93}\text{Sb}_{0,07})_2(\text{Te}_{0,93}\text{Se}_{0,07})_3$ soit plus grand que celui de $(\text{Bi}_{0,97}\text{Sb}_{0,03})_2(\text{Te}_{0,97}\text{Se}_{0,03})_3$ puisqu'il contient davantage de Sb et Se. Toutefois, ceci permet de constater que la dépendance en température de α est légèrement plus faible avec l'augmentation de la concentration de porteurs de charge. Ce résultat est en accord avec ceux de Yim, Fitzke et Rosi (1966) présentés à la figure 1.5. L'incertitude liée à la mesure de α est plutôt faible (1,15%) et ne vient pas miner la nature des conclusions. En effet, le coefficient de Seebeck augmente avec la concentration de sélénium et d'antimoine ajoutés au Bi_2Te_3 , du moins jusqu'à 10% de Sb_2Se_3 .

La conductivité électrique σ diminue avec l'augmentation de la concentration en sélénium et en antimoine. C'est ce que confirment les figures 3.9 à 3.11. Comme l'équation {1-21} le présente, la conductivité électrique est directement proportionnelle à la concentration de porteurs de charge ainsi qu'à leur mobilité. Ainsi, le comportement de σ en température et selon la composition du matériau peut bien se comprendre à l'aide des mesures de la mobilité μ_H présentées aux figures 3.19 à 3.21. L'ajout d'atomes étrangers dans le Bi_2Te_3 perturbe le réseau cristallin et fait en sorte de rendre plus difficile le transport des électrons dans le matériau. Ainsi, pour de faibles concentrations d'antimoine et de sélénium, les électrons sont moins diffusés, ce qui augmente leur temps de relaxation et conséquemment, augmente la conductivité électrique. L'inverse est tout aussi vrai pour les matériaux contenant de plus grandes concentrations de sélénium et d'antimoine. Ces résultats sont similaires à ceux de Shim et Hyun (1990).

La concentration de porteurs de charge n a également un impact sur σ mais les résultats obtenus prédisposent l'effet de μ puisque n a été contrôlée lors de l'élaboration des matériaux de façon à obtenir des concentrations de porteurs similaires d'un matériau à l'autre. Malgré tout, il existe certains matériaux pour lesquels la concentration de porteurs s'éloigne grandement de $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Par exemple, les résultats de la figure 3.9 auraient été distribués comme ceux de la mobilité de Hall à la figure 3.19 mais avec une dimensionnalité différente bien sûr, si les matériaux avaient tous eu la même concentration de porteurs.

Dans l'intervalle 150 K à 300 K, Yim, Fitzke et Rosi (1966) ont obtenu un comportement de la résistivité selon $T^{1,2}$ pour leur matériau $(\text{Bi}_{0,90}\text{Sb}_{0,10})_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3$. Dans la présente étude, pour la même composition, le comportement de la résistivité répond plutôt à $T^{1,29}$. Ces comportements en température sont très similaires malgré que les matériaux n'aient pas été élaborés par la même méthode et ne soient peut-être pas identiquement dopés. Ceci permet de croire que les matériaux extrudés qui contiennent une grande concentration de défauts offrent des performances électriques semblables aux matériaux élaborés par croissance de cristaux.

De plus, les valeurs de pente du tableau 3.2 diminuent pour une augmentation de la concentration en sélénium et en antimoine. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que le mécanisme de diffusion prédominant pour les matériaux contenant peu de Se et de Sb sont les phonons acoustiques. Ainsi, le comportement de la résistivité en

température devrait s'approcher de $T^{1.5}$. Pour les matériaux où Se et Sb sont en plus grande concentration, il faut également considérer la diffusion par effet d'alliage et le comportement s'éloigne alors de $T^{1.5}$.

Il est important de garder à l'esprit que l'erreur sur la mesure de la résistivité électrique ρ est 0,51%. Cette petite erreur n'affecte pas les conclusions sur la conductivité électrique, soit que σ diminue avec l'ajout de sélénium et d'antimoine.

Les résultats affichés aux figures 3.12 et 3.13 sont éloquentes : la conductivité thermique λ diminue quand la concentration en sélénium et en antimoine augmente. Ce résultat est contraire à ce que Shim et Hyun (1990) constatent, c'est-à-dire qu'il n'y a aucun changement de la conductivité thermique en ajoutant Sb_2Se_3 à l'alliage binaire $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$. Pourtant, les résultats des figures 3.12 et 3.13 sont très clairs à ce propos. De plus, il semble que la conductivité thermique λ diminue avec la température. Pour mieux comprendre ces comportements, les deux composantes de la conductivité thermique λ_e et λ_L doivent être étudiées.

La conductivité thermique électronique λ_e est donnée par l'équation {1-26} ($\lambda_e = \sigma LT$) qui met en lien le nombre de Lorenz L , la conductivité électrique σ et la température T . Les tableaux 4.1 et 4.2 présentent les valeurs de L et de σ qui sont utilisées pour le calcul de λ_e pour différentes compositions à 296 K et 240 K

respectivement. Puisque L et T varient peu d'une composition à l'autre, c'est σ qui a une influence déterminante sur λ_e à travers la mobilité μ . Cette dernière affirmation est vérifiée en comparant les figures 3.17 et 4.2 qui affichent respectivement les résultats de la mobilité de Hall et de la conductivité thermique électronique pour différentes compositions à 296 K. Mis à part le fait que les matériaux n'aient pas tous la même concentration de porteurs, les figures 3.17 et 4.2 présentent une allure générale similaire. Ainsi, λ_e diminue avec la température pour les mêmes raisons qui affectent la mobilité des porteurs μ_H , c'est-à-dire l'augmentation de la concentration des phonons avec la température. Les électrons ayant un libre parcours moyen plus court puisqu'ils sont diffusés sur les phonons ne peuvent assurer le même transport de l'énergie thermique en comparaison à lorsque le matériau est à basse température. La mobilité des porteurs explique également le comportement de λ_e avec l'augmentation de la teneur en antimoine et en sélénium au Bi_2Te_3 . Les atomes de sélénium et d'antimoine venant perturber le cristal, ils affectent la mobilité des porteurs en les diffusant. Conséquemment, λ_e diminue avec l'ajout d'antimoine et de sélénium.

Tableau 4.1 : Valeurs de σ , L , λ , λ_e et λ_L pour différents matériaux respectant la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ à 296 K

Antimoine x (%)	Sélénium y (%)	σ ($\times 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	L ($\text{W} \cdot \Omega / \text{K}^2$)	λ ($\text{W} / \text{m} \cdot \text{K}$)	λ_e ($\text{W} / \text{m} \cdot \text{K}$)	λ_L ($\text{W} / \text{m} \cdot \text{K}$)
3	3	8,94	2,17	1,42	0,42	1,00
	5	10,01	2,19	1,43	0,48	0,95
	7	9,06	2,17	1,34	0,43	0,91
5	3	10,52	2,19	1,47	0,51	0,96
	5	9,24	2,17	1,37	0,44	0,93
	7	8,51	2,17	1,32	0,41	0,91
	10	7,73	2,17	1,20	0,37	0,83
7	3	10,21	2,19	1,43	0,49	0,94
	5	9,45	2,21	1,35	0,46	0,89
	7	9,56	2,19	1,33	0,46	0,87
10	5	8,42	2,17	1,29	0,40	0,89
	10	7,72	2,17	1,20	0,37	0,83

Tableau 4.2 : Valeurs de σ , L , λ , λ_e et λ_L pour différents matériaux respectant la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ à 240 K

Antimoine x (%)	Sélénium y (%)	σ ($\times 10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	L ($\text{W} \cdot \Omega / \text{K}^2$)	λ ($\text{W} / \text{m} \cdot \text{K}$)	λ_e ($\text{W} / \text{m} \cdot \text{K}$)	λ_L ($\text{W} / \text{m} \cdot \text{K}$)
3	3	1,21	2,22	1,56	0,48	1,08
	5	1,34	2,23	1,55	0,53	1,02
	7	1,19	2,21	1,45	0,47	0,98
5	3	1,43	2,24	1,61	0,57	1,04
	5	1,23	2,22	1,50	0,49	1,01
	7	1,11	2,21	1,41	0,44	0,97
	10	1,00	2,21	1,30	0,39	0,91
7	3	1,38	2,24	1,56	0,55	1,01
	5	1,25	2,11	1,46	0,47	0,99
	7	1,25	2,23	1,43	0,50	0,93
10	5	1,11	2,21	1,38	0,44	0,94
	10	0,99	2,21	1,29	0,39	0,90

En théorie, la conductivité thermique du réseau λ_L ne tient pas compte de la concentration de porteurs de charge. Ainsi, il devient possible de mieux comparer l'impact de la composition sur les propriétés des matériaux. Pour l'obtenir, il s'agit d'isoler λ_L dans l'équation {4-1}.

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_L = L\sigma T + \lambda_L \quad \{4-1\}$$

où λ : Conductivité thermique mesurée expérimentalement (W/m·K)

σ : Conductivité électrique mesurée expérimentalement ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)

L : Nombre de Lorenz calculé ($\text{W} \cdot \Omega / \text{K}^2$)

T : Température absolue (K)

Les valeurs utiles au calcul de λ_L sont données aux tableaux 4.1 et 4.2 pour plusieurs compositions différentes à 296 K et 240 K respectivement. Le nombre de Lorenz a été calculé à l'aide de l'équation {1-27} avec $r = -1/2$. En effet, puisque λ_L est obtenue pour des températures où le mécanisme de diffusion dominant sont les phonons acoustiques, il est raisonnable de prendre l'exposant de l'énergie r dans l'expression du temps de relaxation égal à $-1/2$.

Les résultats du calcul de λ_L s'approchent de ceux obtenus par Yim, Fitzke et Rosi (1966). En effet, ces derniers obtiennent expérimentalement $\lambda_L \approx 1,0$ W/m·K pour

la composition $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,90}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ tandis que pour la présente étude, $\lambda_L = 0,89 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ pour la même composition. La conductivité thermique du réseau λ_L , tout comme la composante électronique λ_e , sont plus basses à 296 K en comparaison à 240 K comme le prouvent les figures 4.1 à 4.4. Ceci s'explique par le fait que la concentration de phonons augmente avec la température et une diffusion entre les phonons réduit λ_L . Les collisions plus nombreuses entre le nombre croissant de phonons et les porteurs expliquent λ_e qui chute avec la température. De plus, toujours dans la même lignée que λ_e , la conductivité thermique du réseau diminue avec l'ajout de sélénium et d'antimoine au Bi_2Te_3 . Les figures 4.2 et 4.4 présentent très bien ce comportement. C'est en fait le concept d'alliage en solution solide proposé par Ioffe et al. (1956) qui explique ces observations. L'ajout d'atomes de sélénium et d'antimoine augmente le nombre de distorsions dans le réseau, ce qui favorise la diffusion des phonons.

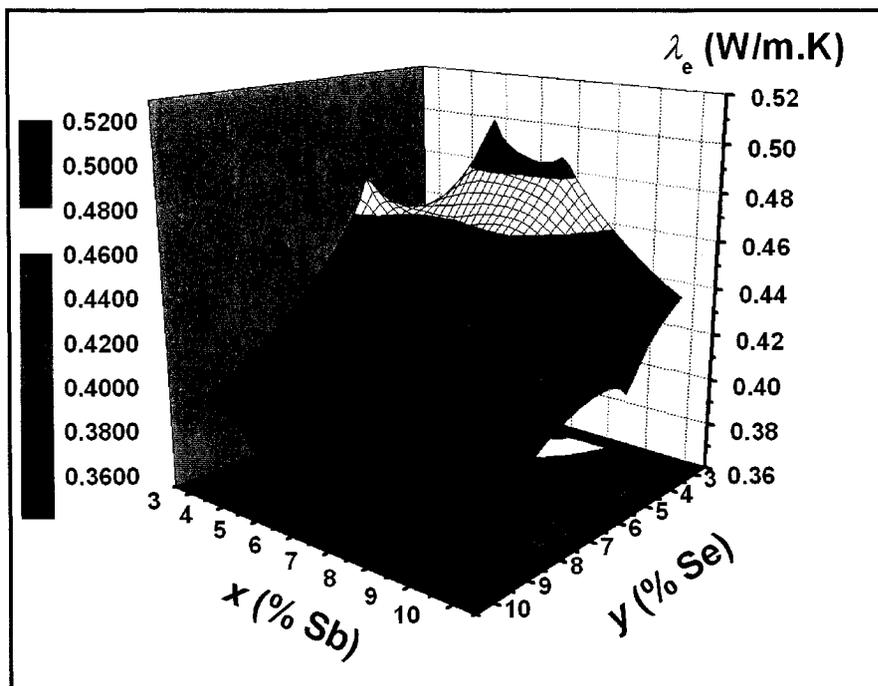


Figure 4.1: Carte tridimensionnelle de la conductivité thermique électronique λ_e (calculée) en fonction de la teneur en sélénium et en antimoine selon la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ à 296 K

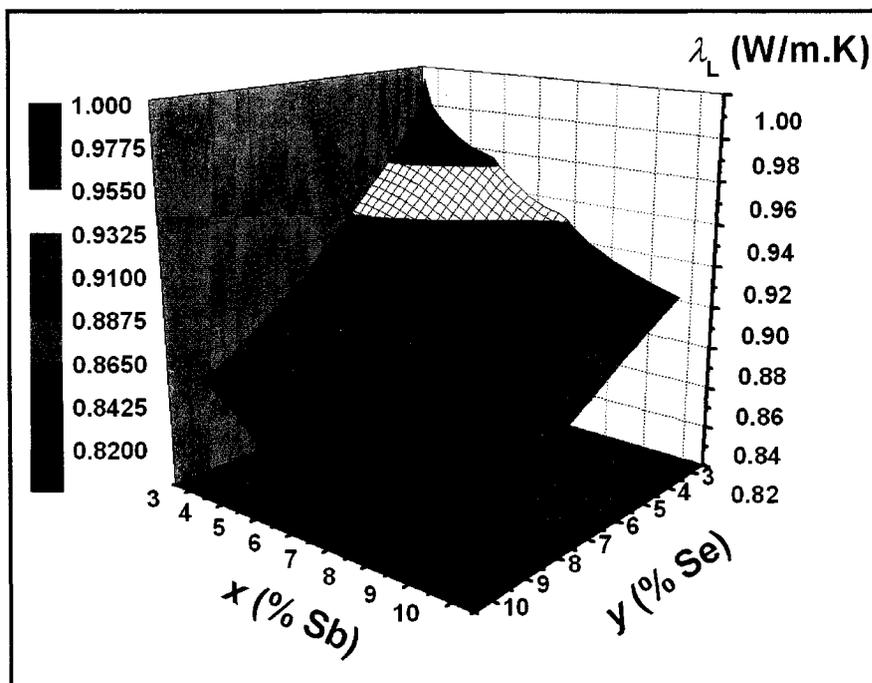


Figure 4.2: Carte tridimensionnelle de la conductivité thermique du réseau λ_L (calculée) en fonction de la teneur en sélénium et en antimoine selon la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ à 296 K

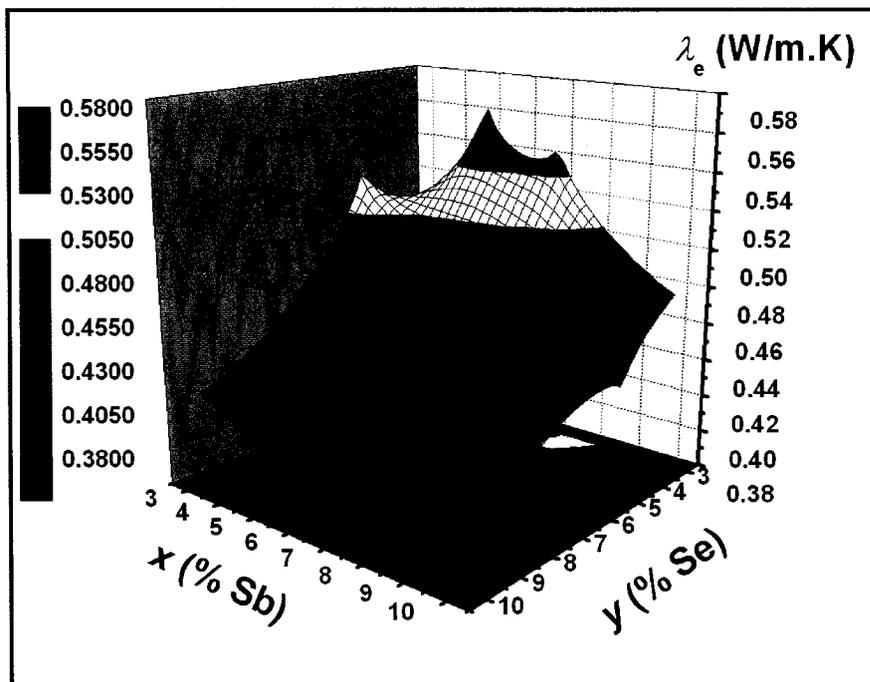


Figure 4.3: Carte tridimensionnelle de la conductivité thermique électronique λ_e (calculée) en fonction de la teneur en sélénium et en antimoine selon la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ à 240 K

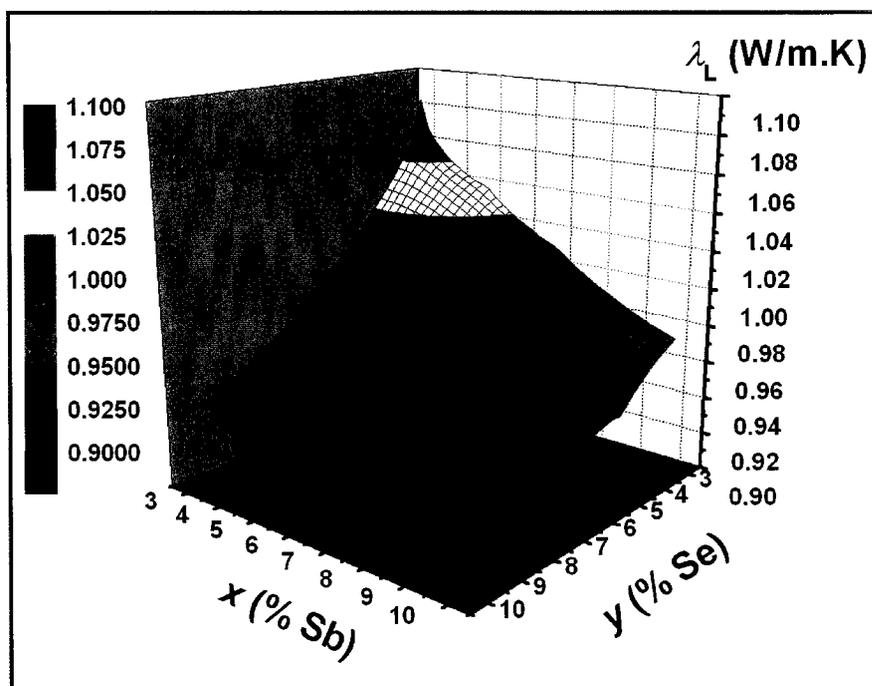


Figure 4.4: Carte tridimensionnelle de la conductivité thermique du réseau λ_L (calculée) en fonction de la teneur en sélénium et en antimoine selon la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ à 240 K

Bien que la différence de température soit faible (240 K à 296 K), la comparaison des figures 4.1 à 4.4 révèle que la conductivité thermique diminue peu avec la température. En effet, l'allure des courbes est quasi identique malgré une température différente et les valeurs elles-mêmes de λ_e et λ_L ne varient que faiblement. Yim, Fitzke et Rosi (1966) résument bien la situation en affirmant que la supériorité des alliages pseudo-ternaires est justement attribuée à leur faible conductivité thermique qui ne dépend que faiblement de la température.

Étant donné que la conductivité thermique est déterminée au moyen des autres paramètres α , σ et Z à l'aide de la relation {2-5}, l'incertitude sur la mesure de λ est légèrement plus élevée que ces derniers. Malgré cette erreur de 1,45%, il demeure sans contredit que λ diminue avec l'ajout de sélénium et d'antimoine.

Un point commun ressort des résultats obtenus au chapitre 3 : l'ajout de sélénium a un impact plus prononcé que l'ajout d'antimoine sur les propriétés thermoélectriques. Ce comportement est relié au fait que la différence d'électronégativité entre le tellure et le sélénium (0,15) est plus grande que la différence entre le bismuth et l'antimoine (0,03). Il faut donc étudier l'impact qu'a le sélénium lorsqu'il se substitue au tellure.

Dans un matériau composé de deux ou plusieurs éléments dont les valeurs d'électronégativité sont différentes, il y a un transfert de charge d'électrons entre les ions. Cette dernière quantité augmente avec la différence d'électronégativité $\overline{\Delta X}$ entre

deux éléments. À une température donnée, les phonons dans un tel réseau produisent des modulations dans le champ électrostatique local, ce qui augmente la diffusion des porteurs de charge [SLA 1995]. L'effet est donc plus notable lorsque le sélénium se substitue au tellure que lorsque l'antimoine se substitue au bismuth.

Il est possible de calculer une valeur moyenne $\overline{\Delta X}$ pour un matériau composé, tel le Bi_2Te_3 , qui tienne compte des différences d'électronégativité $\overline{\Delta X}$ entre les atomes de bismuth et de tellure. Puisque les liaisons entre le bismuth et le tellure représentent 80% des liaisons dans la structure du Bi_2Te_3 comme le présente la figure 1.3 et que 20% des liaisons sont des liaisons entre les atomes de tellure, $\overline{\Delta X}$ peut être évalué selon la relation {4-2}.

$$\overline{\Delta X} = \frac{4}{5}[X(\text{Bi}) - X(\text{Te})] + \frac{1}{5}[X(\text{Te}) - X(\text{Te})] \quad \{4-2\}$$

À l'aide des valeurs du tableau 4.3, la relation {4-2} donne 0,30 pour le Bi_2Te_3 . De même, $\overline{\Delta X}$ peut être calculée pour d'autres composés tels Sb_2Te_3 (0,28), Bi_2Se_3 (0,42) et Sb_2Se_3 (0,40).

Tableau 4.3 : Électronégativité des éléments Bi, Sb, Te et Se [SLA 1995]

Élément	X
Bi	2,02
Sb	2,05
Te	2,40
Se	2,55

Il est de même possible d'évaluer $\overline{\Delta X}$ pour un mélange de composés en utilisant une loi de mélange linéaire. Les valeurs de $\overline{\Delta X}$ sont ainsi calculées pour les compositions à l'étude dans cette recherche et présentées au tableau 4.4. De plus, ces valeurs sont portées sur un graphique en trois dimensions à la figure 4.5 afin de mieux visualiser l'impact de l'ajout du sélénium et de l'antimoine sur $\overline{\Delta X}$.

Tableau 4.4 : $\overline{\Delta X}$ pour différents matériaux respectant la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$

Antimoine x (%)	Sélénium y (%)	$\overline{\Delta X}$
3	3	0,307
	5	0,309
	7	0,312
5	3	0,306
	5	0,309
	7	0,311
	10	0,315
7	3	0,306
	5	0,308
	7	0,311
10	5	0,308
	10	0,314

Dans le but de pouvoir distinguer le changement de $\overline{\Delta X}$ avec la composition au tableau 4.4, il devient nécessaire de prendre trois chiffres significatifs. Cette manœuvre donne certes une précision discutable aux valeurs $\overline{\Delta X}$ du tableau 4.4 mais permet de saisir l'idée de l'importance du sélénium dans le Bi_2Te_3 . Ainsi, la figure 4.5 démontre

que l'effet du sélénium domine la différence d'électronégativité comme il fallait s'y attendre. En conséquence, les porteurs de charge sont davantage diffusés par l'ajout de sélénium au Bi_2Te_3 que par l'ajout d'antimoine. C'est ce qui explique les différences dans la mobilité μ_H des porteurs pour les matériaux contenant plus de sélénium comme le présentent aisément les figures 3.20 et 3.21. Il s'en suit que σ et λ_e sont grandement influencées par cet effet puisqu'ils sont directement proportionnels à μ .

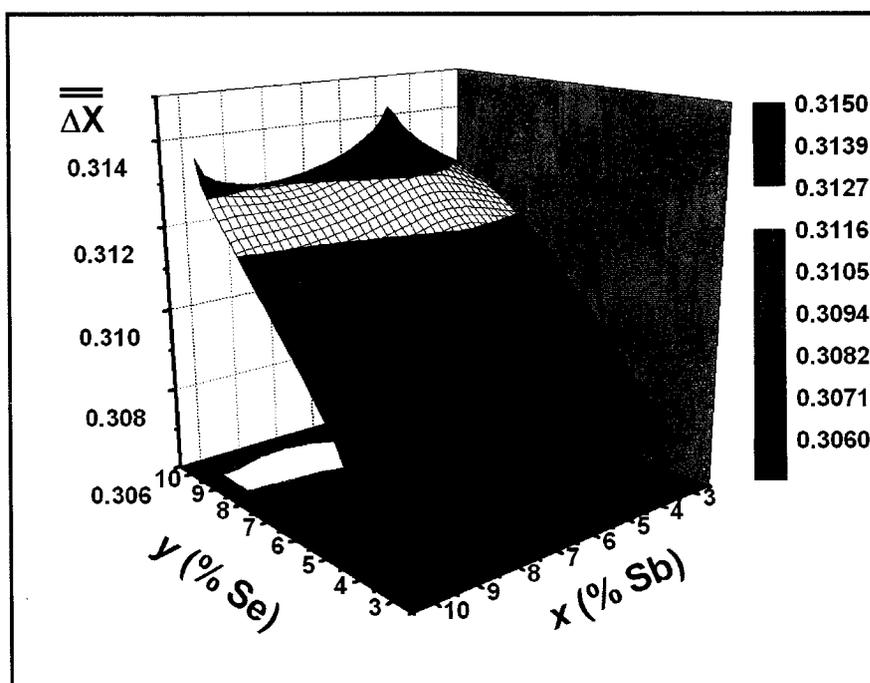


Figure 4.5: Carte tridimensionnelle de $\overline{\Delta X}$ en fonction de la teneur en sélénium et en antimoine selon la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$

Du point de vue des performances thermoélectriques, l'ajout au Bi_2Te_3 de sélénium et d'antimoine a un impact très marqué. En ce qui concerne le coefficient de Seebeck, les plus hautes valeurs de α sont observées pour les matériaux ayant les plus

grandes concentrations d'antimoine et surtout de sélénium. Par contre, la conductivité électrique σ affiche les plus hautes valeurs pour de faibles concentrations d'antimoine et de sélénium. Enfin, plus la teneur en sélénium et en antimoine est élevée, plus la conductivité thermique λ est petite. Puisque la figure de mérite dépend de α , σ et λ selon la relation {1-17}, les plus hautes valeurs de Z se retrouvent chez les matériaux qui contiennent une concentration élevée de sélénium et d'antimoine sans être les plus grandes. Il faut toutefois garder en tête que ces conclusions sont tirées pour des compositions qui renferment entre 0 et 10% de Sb et Se. Ainsi, le matériau $(\text{Bi}_{0,93}\text{Sb}_{0,07})_2(\text{Te}_{0,93}\text{Se}_{0,07})_3$ présente les meilleures performances thermoélectriques. Il faut toutefois souligner que selon la figure 3.1, c'est le matériau $(\text{Bi}_{0,97}\text{Sb}_{0,03})_2(\text{Te}_{0,93}\text{Se}_{0,07})_3$ qui offre un meilleur Z . Ce résultat va à l'encontre des conclusions tirées jusqu'à présent en ce qui concerne l'impact de l'ajout de sélénium et d'antimoine au Bi_2Te_3 . Cependant, en tenant compte de la variabilité du procédé d'élaboration qui introduit une incertitude de 1,8%, il se peut fort bien qu'une série d'extrusions de ce dernier matériau présente en réalité un Z inférieur à la valeur obtenue lors de cette étude.

4.2 Action des mécanismes de diffusion

Les matériaux possèdent en réalité des conductivités thermique et électrique finies puisque les porteurs de charge sont constamment déviés de leur trajectoire par de multiples mécanismes de diffusion. Une étude de ces mécanismes de diffusion permet de mieux comprendre le comportement des porteurs de charge et favorise ainsi une éventuelle amélioration des propriétés thermoélectriques du matériau.

Dans le but de simplifier l'étude des mécanismes de diffusion, seulement les mécanismes essentiels sont retenus, c'est-à-dire ceux dont la présence ne fait aucun doute. Les données sur la mobilité sont obtenues au moyen de mesures effet Hall sur un intervalle de températures allant de 15 K à 296 K. La diffusion des porteurs de charge par les impuretés ionisées devrait être dominante aux plus basses températures. La diffusion par les phonons acoustiques devrait plutôt être dominante aux plus hautes températures. Tandis que la diffusion par effet d'alliage devrait être présente sur tout l'intervalle de température puisqu'elle ne dépend que faiblement de la température.

Partant de la loi de Mathiessen (Éq. 1-33) qui mène par la suite à l'équation {1-35}, il est possible de soustraire des données expérimentales de la mobilité, les composantes de la mobilité dues à la diffusion sur les impuretés ionisées et la diffusion par effet d'alliage. De cette façon, la composante de la mobilité des porteurs rattachée à la diffusion sur les phonons acoustiques est obtenue (Éq. 4-3).

$$\frac{1}{\mu_{phonon}} = \frac{1}{\mu} - \left(\frac{1}{\mu_{ion}} + \frac{1}{\mu_{alliage}} \right) \quad \{4-3\}$$

Les valeurs de μ_{ion} et de $\mu_{alliage}$ sont obtenues à l'aide des formules {1-36} et {1-38} respectivement. La pente de la courbe de la mobilité en fonction de la température sur des échelles logarithmiques renseigne sur le type de mécanisme de diffusion présent dans un intervalle de température donné. Cette pente devrait être de $-3/2$ dans le cas des phonons acoustiques. Ainsi, si la pente de la courbe μ_{phonon} aux hautes températures obtenue par l'équation {4-3} s'approche de $-3/2$, il se peut fort bien que l'hypothèse d'utiliser seulement trois mécanismes de diffusion soit acceptable.

Pour la présente étude, les matériaux élaborés ont des concentrations de porteurs de charge du même ordre. En conséquence, le facteur d'écrantage K_s est égal à 0,11 pour toutes les compositions. Ce facteur, retrouvé dans l'équation {1-36}, tient compte de la réduction de la section efficace de diffusion due à l'écrantage des ions par les électrons environnants. En fait, le facteur K_s revoit à la hausse la mobilité des porteurs de charge due à la diffusion sur les impuretés ionisées puisque les charges qui pourraient diffuser les porteurs sont camouflées par la grande quantité d'électrons. La valeur de K_s est trouvée à l'aide du matériau Bi_2Te_3 , lequel ne contient aucun sélénium ni antimoine. Ce matériau est choisi afin que K_s tiennent seulement compte de l'impact de la grande concentration d'électrons et non des perturbations du réseau que cause l'ajout de sélénium et d'antimoine. Il s'en suit que la diffusion par effet d'alliage n'est pas présente

dans un tel matériau, ce qui ne laisse que la diffusion sur les impuretés ionisées et sur les phonons acoustiques. Le facteur K_s est ajusté dans l'équation {1-36} de telle façon que la courbe de la mobilité due à la diffusion sur les phonons acoustiques s'approche d'une droite autant que possible (voir figure 4.6). Par le fait même, cet ajustement à l'aide de K_s accentue le fait que la diffusion sur les impuretés ionisées soit prédominante aux basses températures. À titre d'exemple, la figure 4.6 compare les courbes obtenues pour des coefficients d'écrantage K_s différents. La valeur trouvée de K_s pour laquelle la droite obtenue est la courbe de tendance passant par les points calculés des phonons acoustiques est 0,11.

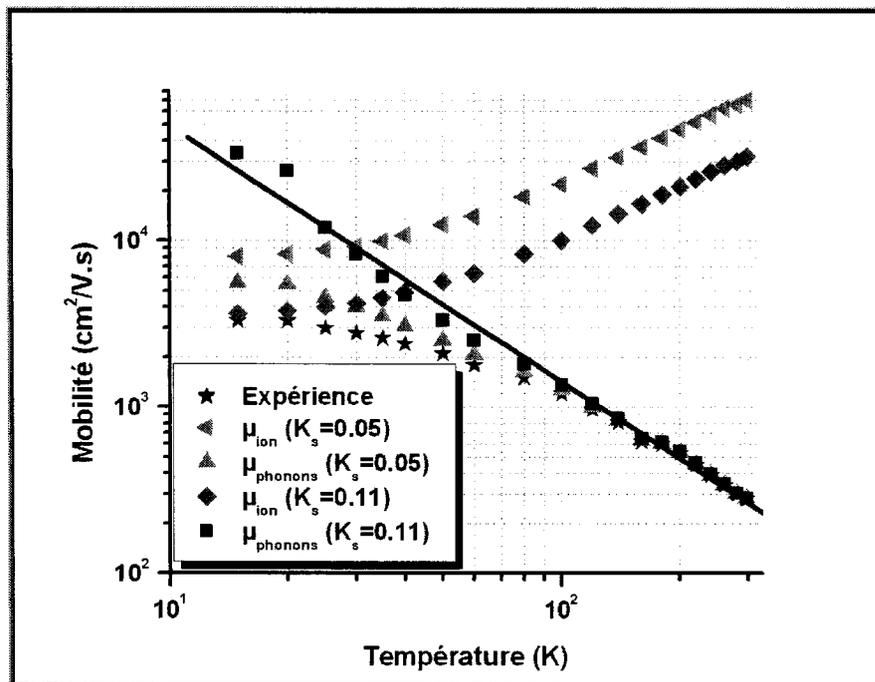


Figure 4.6: Mobilités en fonction de la température sur une échelle logarithmique pour le matériau Bi₂Te₃ pour $K_s = 0,05$ et $K_s = 0,11$

L'équation {1-36} tient également compte de N_I , un terme qui représente la concentration de centres ionisés. Étant donné que N_I est difficile à mesurer, l'approximation suivante est faite $N_I \approx n$ telle que décrite à la section 1.7.5. Toutefois, l'ajout de sélénium et d'antimoine contribue aussi à augmenter le nombre de centres diffuseurs. Puisque ces derniers sont présents en grande concentration ($x, y \geq 3\%$) par rapport au dopage, Sb et Se ne sont plus considérés comme des défauts dans le matériau mais contribuent à former un alliage homogène où les atomes de sélénium et d'antimoine sont distribués aléatoirement. Cependant, à ces hautes concentrations, les atomes de Se et Sb peuvent interagir entre eux de façon à créer des défauts complexes puisque les distances qui les séparent sont faibles (< 50 distances interatomiques). De cette façon, l'ajout de sélénium et d'antimoine au Bi_2Te_3 peut engendrer des défauts complexes qui deviennent des centres diffuseurs et qui peuvent entrer en ligne de compte dans la diffusion sur les impuretés ionisées par le biais de N_I .

Un autre type de défaut qui peut survenir est un centre anti-site. Dans le cas précis de cette étude, il s'agirait qu'un atome de sélénium substitue un atome de bismuth ou bien qu'un atome d'antimoine substitue un atome de tellure. Dans le premier cas, le sélénium possède un électron de valence de plus que le bismuth et il en résulte un atome donneur. Dans le second cas, la situation inverse se produit et l'antimoine se retrouve à être un atome accepteur. La faible polarité des liens Sb-Te, Bi-Te ou Bi-Se favorise la formation des défauts anti-sites, ce qui fait en sorte que leur présence devient hautement probable dans le matériau [HOR 1992, STA 1988]. Dans le but d'établir un estimé de

leur concentration dans les matériaux à l'étude, il faudrait tout d'abord calculer leur énergie. Puisque cette tâche est complexe, seulement une description de cette catégorie de défauts est présentée. Le lecteur désirant toutefois approfondir cet aspect peut consulter l'ouvrage de Yu et Cardona [YU 2001].

Les valeurs de N_I sont ajustées pour chaque composition dans l'équation {1-36} afin que la courbe de la mobilité due à la diffusion sur les phonons acoustiques tende une fois de plus vers une droite. Cette opération est faite en gardant constante la valeur du coefficient d'écrantage K_s , égale à 0,11. Cet ajustement de N_I , supplémentaire à l'ajustement de K_s , se justifie par le fait que le sélénium et l'antimoine augmentent la quantité des centres diffuseurs dont il faut tenir compte. Ces derniers sont plus nombreux avec l'ajout de sélénium et d'antimoine. Ainsi, N_I doit être plus grand pour refléter que la composante μ_{ion} prend de l'importance aux dépens de μ_{phonon} . Les figures 4.7 et 4.8 présentent en exemple les résultats du changement de la valeur de N_I pour les deux compositions $(Bi_{0,97}Sb_{0,03})_2(Te_{0,97}Se_{0,03})_3$ et $(Bi_{0,90}Sb_{0,10})_2(Te_{0,90}Se_{0,10})_3$. Pour le matériau contenant la plus faible concentration de sélénium et d'antimoine, la valeur de N_I n'a pas à être modifiée pour que les points décrivant les phonons acoustiques forment une droite dont la pente est égale à -1,65. Toutefois, pour le second matériau, N_I doit être augmenté de $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ afin d'obtenir une droite de pente -1,53.

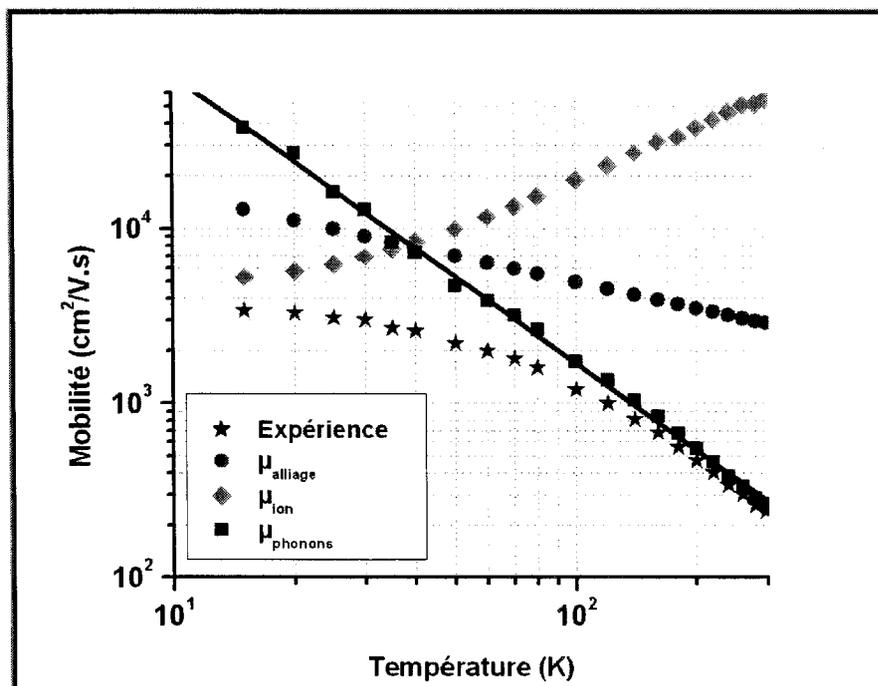


Figure 4.7: Mobilités en fonction de la température sur une échelle logarithmique pour le matériau $(\text{Bi}_{0.97}\text{Sb}_{0.03})_2(\text{Te}_{0.97}\text{Se}_{0.03})_3$ où $N_I = n = 1,2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

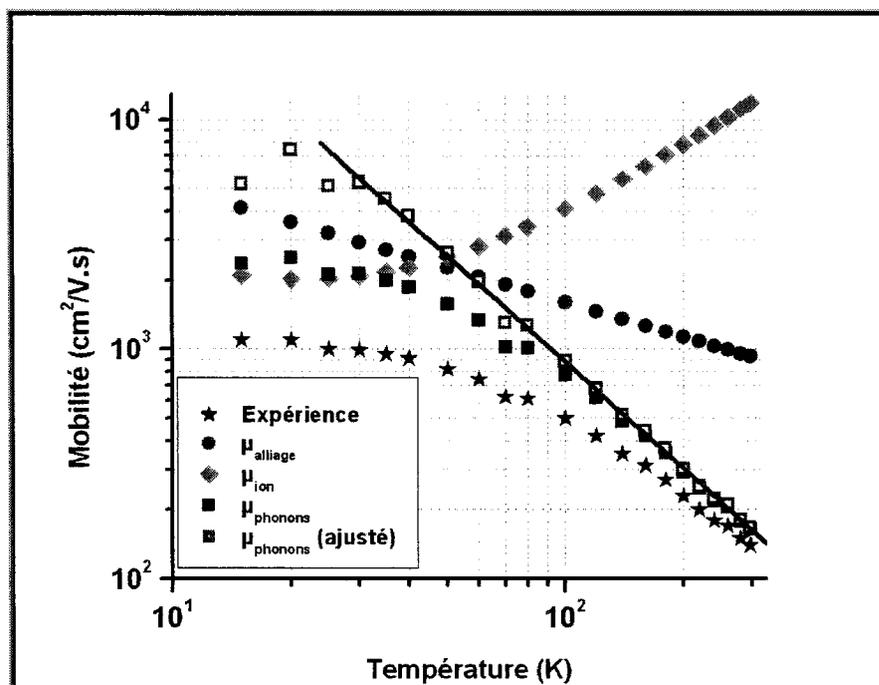


Figure 4.8: Mobilités en fonction de la température sur une échelle logarithmique pour le matériau $(\text{Bi}_{0.90}\text{Sb}_{0.10})_2(\text{Te}_{0.90}\text{Se}_{0.10})_3$ où $N_I = 7,9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et $n = 1,9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

L'ensemble des valeurs calculées de N_I et de la pente des droites formées des points dus aux phonons acoustiques sont présentées au tableau 4.5. La quantité $N_I - n$ représente la portion des centres diffuseurs dus à l'ajout de sélénium et d'antimoine. Il est clair que l'augmentation de $N_I - n$ est d'autant plus grande lorsque la concentration en sélénium et en antimoine augmente.

Tableau 4.5 : Valeurs de N_I , n et de la pente de la courbe modifiée des phonons acoustiques pour différentes compositions respectant la stoechiométrie $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$

Antimoine x (%)	Sélénium y (%)	N_I ($\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$)	n ($\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$)	$N_I - n$ ($\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$)	Pente
0	0	2,4	2,4	0	-1,44
3	3	1,2	1,2	0	-1,65
	5	1,6	1,4	0,2	-1,76
	7	1,8	1,5	0,3	-1,81
5	3	1,7	1,6	0,1	-1,69
	5	2,0	1,6	0,4	-1,80
	7	2,5	1,5	1,0	-1,55
	10	3,9	1,9	2,0	-1,58
7	3	2,2	1,7	0,3	-1,71
	5	2,5	1,7	0,8	-1,75
	7	5,0	2,0	3,0	-1,59
10	5	3,7	1,7	2,0	-1,53
	10	7,9	1,9	6,0	-1,53

Malgré que la valeur de N_I augmente considérablement avec la concentration en sélénium et en antimoine, n demeure somme toute constante. Il faut alors constater que l'ajout de sélénium et d'antimoine au Bi_2Te_3 n'affecte pas la concentration de porteurs. Il s'en suit donc que les défauts engendrés par l'ajout de sélénium et d'antimoine se compensent, c'est-à-dire que le nombre d'accepteurs est semblable au nombre de

donneurs. Les valeurs de la pente présentées au tableau 4.5 pour chaque composition s'approchent de $-3/2$. La méthode utilisée pour déterminer K_s et N_I demeure approximative, ce qui explique que certaines valeurs de la pente s'éloignent de $-3/2$.

Il serait intéressant de trouver une relation entre N_I , n et les concentrations en sélénium et en antimoine. En s'inspirant de la chimie et du concept d'équilibre d'une réaction chimique, $N_I - n$ pourrait être décrit en première approximation comme le produit des concentrations d'antimoine et de sélénium. La figure 4.9 présente alors un graphique sur des échelles logarithmiques de $N_I - n$ en fonction du produit des concentrations d'antimoine et de sélénium. La courbe de tendance affiche une pente égale à 2,05.

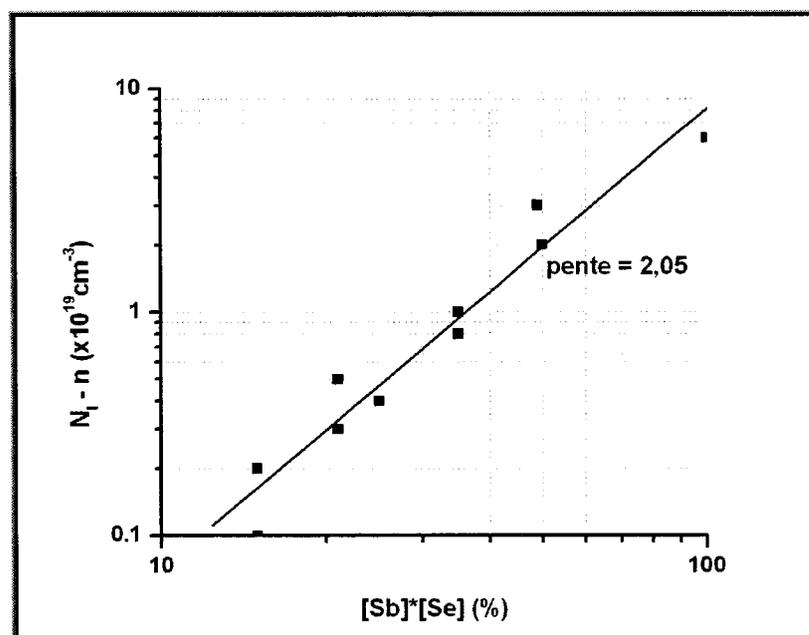


Figure 4.9: Courbe de tendance tracée à partir des points expérimentaux de $N_I - n$ en fonction du produit des concentrations du sélénium et de l'antimoine

Suite au graphique présenté à la figure 4.9, le lien entre N_I , n et les concentrations en sélénium et en antimoine pourrait s'écrire selon la relation {4-4}.

$$N_I = n + 8 \times 10^{15} [Se]^2 [Sb]^2 \text{ cm}^{-3} \quad \{4-4\}$$

où $[Se]$: Concentration de sélénium dans le Bi_2Te_3 (%)

$[Sb]$: Concentration d'antimoine dans le Bi_2Te_3 (%)

Dans la relation {4-4}, les concentrations de sélénium et d'antimoine apparaissent au carrée. Ces résultats sont les derniers à avoir été obtenus et la formulation d'explications à leur sujet n'est que primaire. Ainsi, ce comportement non linéaire pourrait être dû à la grande concentration de défauts anti-sites probables dans le matériau et à l'apparition de défauts complexes. Starý et al. (1988) ont trouvé la présence de défauts anti-sites dans le Bi_2Te_3 à des concentrations aussi élevées que 10^{19} cm^{-3} . Il est alors possible de penser que davantage de défauts anti-sites peuvent être présents dans les matériaux à l'étude qui contiennent du sélénium et de l'antimoine ajoutés au Bi_2Te_3 . Les défauts anti-sites représentent eux-mêmes des centres diffuseurs. De plus, l'interaction entre ces centres diffuseurs présents en très grande concentration peut engendrer des défauts complexes qui deviennent d'autres centres diffuseurs. Ainsi, le comportement non linéaire de la relation {4-4} pourrait être dû à ces défauts complexes. Malgré tout, il faut poursuivre les recherches afin de mieux comprendre le comportement des impuretés ionisées avec l'ajout de sélénium et d'antimoine au Bi_2Te_3 .

La constante qui apparaît dans la relation {4-4} est tirée des résultats présentés à la figure 4.9. Puisque la courbe de tendance ne relie pas exactement tous les points, cette constante se veut en quelque sorte une moyenne faite sur l'ensemble des compositions. De futures recherches apporteront sans doute davantage de précision.

Néanmoins, l'étude de la mobilité et des mécanismes de diffusion apporte des informations utiles. Les phonons acoustiques représentent le mécanisme de diffusion qui prédomine pour des températures supérieures à 100 K. C'est ce qui explique les grands écarts de la conductivité thermique selon les différentes compositions. De plus, il est nécessaire de tenir compte de la diffusion par effet d'alliage surtout pour des températures inférieures à 100 K. Le fait que la diffusion sur les impuretés ionisées soit importante mais non fortement dominante aux basses températures indique que le nombre élevé de défauts ionisés n'a pas une influence néfaste sur la mobilité des porteurs. De plus, l'extrusion de matériaux polycristallins engendre la création d'une grande concentration de défauts (joints de grains, dislocations, défauts ponctuels) qui affectent généralement leur performance électrique. Cependant, la diffusion sur les joints de grains ne semble pas être un mécanisme de diffusion limitant. En effet, la barrière de potentiel aux joints de grains est faible et les porteurs doivent la franchir facilement. C'est ce que les résultats affirment pour les matériaux thermoélectriques puisque l'hypothèse d'utiliser seulement trois mécanismes de diffusion est vérifiée. Autrement dit, ces trois principaux mécanismes sont les mêmes que ceux utilisés pour décrire les matériaux monocristallins. Il se peut que la faible diffusion sur les impuretés ionisées

soit due au fait que la grande quantité d'électrons produise un écrantage effectif qui rende inefficace ce mécanisme de diffusion. De cette façon, le facteur $K_s = 0,11$ réduit en fait la diffusion sur les impuretés ionisées d'un facteur $K_s \approx 1/9$. La diffusion par effet d'alliage et la diffusion par les phonons acoustiques sont alors les principaux mécanismes de diffusion dès que la température dépasse 40 K.

CONCLUSION

L'étude des performances thermoélectriques sur un ensemble de matériaux à base de tellure de bismuth élaborés par métallurgie des poudres s'est avérée concluante. En effet, la figure de mérite Z , pour les compositions $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ où x et y varient entre 0 et 10%, atteint sa valeur optimale alors que 7% de Sb_2Se_3 sont ajoutés au Bi_2Te_3 . En effet, cette concentration de sélénium et d'antimoine conjugue un coefficient de Seebeck élevé (valeur de la bande interdite augmentée due à l'ajout de Sb_2Se_3) à une faible conductivité thermique (la distribution aléatoire de Sb et de Se diffusent les phonons acoustiques). Ainsi, une figure de mérite de $2,85 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ a pu être atteinte pour le matériau de type n $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,93}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,07}$ à 296 K. Il faut cependant garder à l'esprit que les valeurs de Z obtenues sont sujettes à une incertitude de 1,8% due à la reproductibilité du procédé d'élaboration. Il en découle que le matériau contenant 7% de Sb_2Se_3 n'est pas l'unique candidat présentant les meilleures performances thermoélectriques puisque la plus faible valeur de Z mesurée est de $2,69 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ à 296 K. Il est toutefois rassurant lors d'un procédé industriel de savoir que la composition du matériau peut varier légèrement sans qu'il n'y ait de baisse drastique des performances du matériau. De plus, du point de vue mécanique, il est possible que $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,93}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,07}$ n'offre pas les meilleures caractéristiques. Cependant, étant donné que les performances thermoélectriques varient lentement avec la composition, un compromis entre un bon matériau mécanique et thermoélectrique pourrait être trouvé.

L'étude des phénomènes de diffusion est rassurante sur le propos des matériaux thermoélectriques. En effet, malgré un grand nombre de défauts causés par le procédé de mise en forme et un bon nombre d'impuretés ionisées, la mobilité des porteurs de charge est bien décrite par un minimum de trois mécanismes de diffusion : diffusion sur les impuretés ionisées, diffusion par effet d'alliage et diffusion sur les phonons acoustiques. La diffusion sur les joints de grains n'est alors pas un mécanisme de diffusion limitant. Pour une température supérieure à 100 K, les principaux mécanismes de diffusion à tenir en compte sont surtout la diffusion par les phonons acoustiques mais également la diffusion par effet d'alliage. C'est ce qui explique que la composition optimale $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,93}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,07}$ renferme 7% de Sb_2Se_3 pour notamment atténuer la propagation des phonons. La grande concentration d'électrons dans le matériau produit un écrantage effectif qui ainsi dissimule les défauts du matériau aux porteurs de charge. En fait, la diffusion sur les impuretés ionisées est réduite d'un facteur $K_s \approx 1/9$. La quantité des centres diffuseurs est en lien avec la concentration de sélénium et d'antimoine ajoutée au Bi_2Te_3 . Il faut toutefois approfondir les recherches à ce sujet. Finalement, il faut retenir que la production de matériaux thermoélectriques par métallurgie des poudres offre de nets avantages au niveau des coûts de production tout en étant que légèrement moins performants au niveau thermoélectrique que les matériaux obtenus par solidification dirigée.

RÉFÉRENCES

- [ASH 1976] ASHCROFT, N.W., MERMIN, N.D. 1976. *Solid Physics State*, USA: Thomson Learning Inc. 826 p.
- [ASH 1971] ASHWORTH, A.H., RAYNE, J.A., URE, R.W. 1971. « Transport Properties of Bi_2Te_3 ». *Phys. Rev. B*. 3:8. 2646-2661.
- [AUS 1957] AUSTIN, I.G. SHEARD, A.R. 1957. *J. Electron. Control* 3:236.
- [BÉL 2001] BÉLANGER, F. 2001. « Étude d'alliages thermoélectriques Bi-Te-Se élaborés par métallurgie des poudres ». 173 p. Mémoire de maîtrise en génie métallurgique. École Polytechnique de Montréal.
- [BER 1962] BERGVALL, P., BECKMAN, O. 1963. « Thermoelectric Properties of non-stoichiometric Bismuth-Antimony-Telluride Alloys ». *Solid-State Electronics*. 6. 133-136.
- [BER 2003] BERNIER, F. 2003. « Extrusion d'alliages thermoélectriques: production et caractérisation ». 110 p. Mémoire de maîtrise en génie métallurgique. École Polytechnique de Montréal.
- [BHA 1995] BHANDARI, C.M., ROWE, D.M. 1995. « Optimization of Carrier Concentration ». *CRC Handbook of Thermoelectrics*. Boca Raton: CRC Press, Inc. 43-53.
- [BLA 1986] BLATTER, G., GREUTER, F. 1986. « Carrier transport through grain boundaries in semiconductors ». *Phys. Rev. B*. 33: 6. 3952-3966.

- [BOË 2002] BOËR, K. W. 2002. *Survey of Semiconductor Physics*. 2nd edition, New York: John Wiley & Sons Inc. 1169 p.
- [BUR 1990] BURTON, D.P., DILLON, P.A., ISSI, J.P. 1990. « Prospects for Future Research in Thermoelectrics Coolers ». Proceedings of the IX^e International Conference on Thermoelectrics. 109-123.
- [CAD 1960] CADOFF, B.I., MILLER, E. 1960. *Thermoelectric Materials and Devices*. New York: Reinhold Publishing Corporation. 344 p.
- [CAI 1992] CAILLAT, T., et al. « Thermoelectric Properties of $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ Single Crystal Solid Solutions Grown by the T.H.M. Method ». J. Phys. Chem. Solids. 53: 8. 1121-1129.
- [CON 1950] CONWELL, E., WEISSKOPFT, V.F. 1950. « Theory of Impurity Scattering in Semiconductors ». Phys. Rev. 77: 3. 388-390.
- [DRA 1956] DRABBLE, J.R., WOLFE, R. 1956. « Anisotropic galvanomagnetic effects in semiconductors ». Physical Society. 69: 11. 1101-1108.
- [DRA 1958] DRABBLE, J.R., GROVES, R.D., WOLFE, R. 1958. « Galvanomagnetic Effects in n-Type Bismuth Telluride ». Phys. Soc. 71. 430- 443.
- [ELI 2000] ELIOTT, Stephen. 2000. *The Physics and Chemistry of Solids*. Chichester: John Wiley & Sons. 770 p.

- [ETT 1996] ETTENBERG, M.H., ROSI, F.D. 1996. « A New n-type and Improved p-type Pseudo-ternary $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)(\text{Sb}_2\text{Te}_3)(\text{Sb}_2\text{Se}_3)$ Alloy for Peltier Cooling ». Proceedings of the XV^e International Conference on Thermoelectrics. 52-56.
- [FIS 1969] FISTUL, V.I. 1969. *Heavily Doped Semiconductor*. New York: Plenum Press. 418 p.
- [GOL 1955] GOLDSMID, H.J. 1955. « The Thermal Conductivity of Bismuth Telluride ». Proc. Phys. Soc. B. 26:2. 203-209.
- [GOL 1986] GOLDSMID, H.J. 1986. *Electronic Refrigeration*. London: Pion Ltd. 227 p.
- [HAR 1959] HARMAN, T.C., CAHN, J.H., LOGAN, M.J. 1959. « Measurement of Thermal Conductivity by Utilization of the Peltier Effect ». Journal of Applied Physics. 30: 9. 1351-1359.
- [HOR 1992] HORÁK, J., NAVRÁTIL, J., STARÝ, Z. 1992. « Lattice Point Defects and Free-Carrier Concentration in $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_3$ and $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$ Crystals ». J. Phys. Chem. Solids. 53: 8. 1067-1072.
- [HON 2003] HONG, S-J., CHUN, B-S. 2003. « Microstructure and Thermoelectric Properties of n-Type 95% Bi_2Te_3 -5% Bi_2Se_3 Alloy Produced by Rapid Solidification and Hot Extrusion ». Materials Research Bulletin. 38. 599-608.
- [IOF 1957] IOFFE, A. F. 1957. *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*. London: Infosearch Ltd. 184 p.

- [KAT 1969] KATSUKI, Shin-ichi. 1969. « The Band Structure of Bismuth Telluride ». *Journal of the Physical Society of Japan*, 26:1. 58- 64.
- [KIT 1998] KITTEL, C. 1988. *Physique de l'état solide*. 7^e édition. Paris: Dunod. 610 p.
- [KUT 1984] KUTASOV, V.A., LUK'YANOVA, L.N. 1984. « Carrier Density Dependence of the Effective Scattering Parameter of Solid Solutions Based on Bismuth Telluride ». *Fiz. Tverd. Tela*. 26, 2501-2504.
- [MAL 1968] MALLINSON, R.B., RAYNE, J.A., URE, R.W. 1968. « de Haas-van Alphen Effect in n-Type Bi₂Te₃ ». *Phys. Rev.* 175. 1049-1056.
- [MAS 1990] MASUT, A.R. « Effet Hall et mesure de la mobilité d'un semi-conducteur ». Notes de laboratoire pour le cours 8.537 Fabrication de dispositifs à semi-conducteurs.
- [MAT 2001] MATHIEU, H. 2001. *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*, 5^e édition. Paris : Dunod. 826 p.
- [NGÔ 1995] NGÔ, C., NGÔ, H. 1995. *Physique Statistique à l'équilibre et hors d'équilibre*. 2^e édition. Paris : Masson. 358 p.
- [NIS 1995] NISHIDA, I.A. 1995. « Measurements of Electrical Properties ». *CRC Handbook of Thermoelectrics*. Boca Raton: CRC Press, Inc. 157-164.
- [OLE 1985] OLESHKO, E.V., KOROLYSHIN, V.N. 1985. « Quasirelastivistic Band Structure of Bismuth Telluride ». *Sov. Phys. Solid State*. 27:9. 1723-1724.

- [ROS 1959] ROSI, F.D., ABELES, B., JENSEN, R.V. 1959. « Materials for Thermoelectric Refrigeration ». *J. Phys. Chem. Solids*. 10. 191-200.
- [SAM 2001] SAMI, A. 2001. « Étude des phénomènes de transport et de performance thermoélectrique dans les alliages à base de Bi-Te-Se élaborés par extrusion ». 128 p. Mémoire de maîtrise en génie métallurgique. École Polytechnique de Montréal.
- [SCH 1995] SCHERRER, H., SCHERRER, S. 1995. « Bismuth Telluride, Antimony Telluride, and Their Solid Solutions ». *CRC Handbook of Thermoelectrics*. Boca Raton: CRC Press, Inc. 211-237.
- [SEE 1989] SEEGER, K. 1989. *Semiconductor Physics*. 4^e edition. New York: Springer-Verlag. 480 p.
- [SEO 1998] SEO, J., LEE, C., PARK, K. 1998. « Effect of Extrusion and Dopant on Thermoelectric Properties for Hot-Extruded p-Type Te-Doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ and n-Type SbI_3 -Doped $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ ». *Materials Science and Engineering B*. 54. 135-140.
- [SLA 1995] SLACK, G.A. 1995. « New Materials and Performance Limits for Thermoelectrics Cooling ». *CRC Handbook of Thermoelectrics*. Boca Raton: CRC Press, Inc. 407-440.
- [SHI 1990] SHIM, J.-D., HYUN, D.-B. 1990. « Thermoelectric Properties of Bi-Sb-Te Ternary Single Crystals ». *Proceedings of the IX^e International Conference on Thermoelectrics*. 27-35.

- [SOB 1989] SOBOLEV, V.V., KRAMAR, V.M. 1989, « Energy Band Structure and Optical Spectra of Bismuth Telluride ». Sov. Phys. Solid State. 31:10. 1805-1806.
- [STA 1988] STARÝ, Z., HORÁK, J. , STORDEUR, M. STÖLZER, M. 1988. « Antisite Defects in $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$ Mixed Crystals ». J. Phys. Chem. Solids. 49: 1. 29-34.
- [STO 1995] STORDEUR, M. 1995. « Valence Band Structure and the Thermoelectric Figure-of-Merit of $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ Crystals ». CRC Handbook of Thermoelectrics. Boca Raton: CRC Press, Inc. 239-255.
- [VAS 2002] VASILEVSKIY, D. et al. 2002. « Influence of Se on the Electron Mobility in Extruded $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$ ($x \leq 0.125$) Thermoelectrics Alloys ». J. App. Phys. 92:5.2610-2613.
- [VAS 2002-1] VASILEVSKIY, D. et al. 2002. « Texture Formation in Extruded Rods of $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$ Thermoelectrics Alloys ». Proceedings of the XXI^e International Conference on Thermoelectrics. 24-27.
- [VIN 1993] VINING, C.B. 1993. « Thermoelectric Materials of the Future ». Proceedings of the XII^e International Conference on Thermoelectrics. 126-131.
- [YIM 1972] YIM, W.M., ROSI, F.D. 1972. « Compound Tellurides and their Alloys for Peltier Cooling – A Review ». Solid-State Electronics. 15. 1121-1140.

- [YIM 1966] YIM, W.M., FITZKE, E.V., ROSI, F.D. 1966. « Thermoelectric Properties of Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 - Sb_2Se_3 Pseudo-Ternary Alloys in the Temperature Range 77 to 300 K ». J. Mat. Sc. 1. 52-65.
- [YU 2001] YU, Peter Y., CARDONA, Manuel. 2001. *Fundamentals of Semiconductors*. 3rd edition. New York: Springer-Verlag. 639 p.
- [ZIM 1960] ZIMAN, J.M. 1960. *Electrons and Phonons*. London: Oxford University Press. 554 p.

ANNEXE

Calcul de la force thermoélectrique (coefficient de Seebeck)

À l'intérieur d'un matériau non dégénéré, la condition d'équilibre pour les porteurs d'un seul type s'écrit

$$E\mu n = D \frac{dn}{dx} + n \frac{dD}{dx} \quad \{A-1\}$$

En premier lieu, l'impact de la variation de D est considéré en laissant n constante. Dans ce cas, l'équation d'équilibre {A-1} peut se récrire selon {A-2} en prenant dans ce cas E_D comme champ électrique et α_D , la force thermoélectrique associée.

$$E_D \mu n = n \frac{dD}{dx} = n \frac{dD}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{dx} \quad \{A-2\}$$

À l'aide de la relation d'Einstein $\frac{D}{\mu} = \frac{k_B T}{q}$, l'équation {A-2} devient

$$E_D \frac{dx}{d\varepsilon} = \frac{k_B T}{q} \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial \varepsilon} \quad \{A-3\}$$

Puisque la mobilité μ est proportionnelle au temps de relaxation τ_n que prend un porteur pour parcourir un libre parcours moyen \bar{l} , il s'en suit

$$\tau_n = \frac{\bar{l}}{v} \propto \frac{\bar{l}}{\sqrt{\mathcal{E}}} \quad \{\text{A-4}\}$$

où v : Vitesse d'entraînement

\mathcal{E} : Énergie des porteurs

La relation qui existe entre \bar{l} et \mathcal{E} dépend des mécanismes de diffusion des porteurs de charge et s'exprime généralement sous la forme suivante

$$\bar{l} \propto \mathcal{E}^r \quad \{\text{A-5}\}$$

où r : Exposant de l'énergie qui varie de $-1/2$ (potentiel de déformation) à $+3/2$ (impuretés ionisées)

En conséquence,

$$\mu(\mathcal{E}) \propto \tau_n \propto \mathcal{E}^{(r-1/2)} \quad \{\text{A-6}\}$$

De la relation d'Einstein et du fait que $\tau_n \propto \mathcal{E}$, les relations {A-7} et {A-8} en découlent

$$D \propto \mu T \propto \mathcal{E}^{\left(r+\frac{1}{2}\right)} \quad \{\text{A-7}\}$$

$$\frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon} \left(r + \frac{1}{2} \right) \quad \{\text{A-8}\}$$

En substituant dans l'équation d'équilibre, α_D est obtenu (en sachant $\alpha = \frac{dV}{dT}$)

$$\alpha_D = E_D \frac{dx}{dT} = \frac{k_B}{q} \left(r + \frac{1}{2} \right) \quad \{\text{A-9}\}$$

En considérant maintenant que $n = f(T)$ et D demeure constant, l'équation d'équilibre devient {A-10} avec E_n le champ électrique associé.

$$E_n \mu_n = D \frac{\partial n}{\partial x} = D \frac{\partial n}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \quad \{\text{A-10}\}$$

Et ainsi, la composante α_n est obtenue à {A-11}

$$\alpha_n = E_n \frac{dx}{dT} = \frac{k_B T}{q} \frac{\partial \ln n}{\partial T} \quad \{\text{A-11}\}$$

En dernier lieu, l'effet de la dépendance en température du potentiel de contact ϕ est considéré. Cette dépendance passe par le potentiel chimique u (Éq. A-13) et s'écrit

$$\frac{\partial q\phi}{\partial T} = -\frac{\partial u}{\partial T} \quad \{\text{A-12}\}$$

$$u = k_B T \ln \left\{ \frac{nh^3}{2(2\pi mk_B T)^{3/2}} \right\} \quad \{\text{A-13}\}$$

La dérivée partielle de u par rapport à T est donnée par {A-14}

$$\frac{\partial u}{\partial T} = -k_B \left(\frac{3}{2} + \frac{u}{k_B T} - T \frac{\partial \ln n}{\partial T} \right) \quad \{\text{A-14}\}$$

La composante α_ϕ s'obtient alors selon {A-15}

$$\alpha_\phi = \frac{\partial \phi}{\partial T} = +\frac{k_B}{q} \left(\frac{3}{2} + \frac{u}{k_B T} - T \frac{\partial \ln n}{\partial T} \right) \quad \{\text{A-15}\}$$

L'expression pour la force thermoélectrique totale s'écrit selon {A-16}, où les termes qui contiennent la dépendance en température de n s'annulent. Ainsi, la différence de potentiel produite par le gradient de concentration dans le matériau est balancée par la différence du potentiel de contact aux frontières.

$$\alpha = \alpha_D + \alpha_n + \alpha_\phi = \frac{k_B}{q} \left(r + 2 + \frac{u}{k_B T} \right) \quad \{\text{A-16}\}$$