



Thèse

présentée au

Laboratoire de Cristallographie et des Matériaux

pour obtenir le grade de

Docteur en Science des Matériaux

Par

Quentin Lognoné

Optimisation des propriétés thermoélectriques des matériaux de la famille $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ pour applications en pompe à chaleur à température ambiante

Thèse soutenue le 16 Septembre 2014 à Caen

Membres du Jury :

Pr. Bertrand Lenoir	Professeur des Universités, IJL	Examineur
Dr. Thierry Caillat	Senior Member, NASA-JPL	Rapporteur
Dr. Stéphane Gorsse	Maitre de Conférences, ICMCB	Rapporteur
Mr. Mehdi Aït-Ameur	Responsable Pôle Thermique, ACOME R&D	Examineur
Dr. Phillipe Baranek	Ingénieur-Chercheur, EDF R&D	Examineur
Dr. Franck Gascoin	Maitre de Conférences, UCBN	Directeur de thèse
Mr. Pascal Dalicieux	Chef de Projet, EDF R&D	Invité



Thèse

présentée au

Laboratoire de Cristallographie et des Matériaux

pour obtenir le grade de

Docteur en Science des Matériaux

Par

Quentin Lognoné

Optimisation des propriétés thermoélectriques des matériaux de la famille $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ pour applications en pompe à chaleur à température ambiante

Thèse soutenue le 16 Septembre 2014 à Caen

Membres du Jury :

Pr. Bertrand Lenoir	Professeur des Universités, IJL	Examineur
Dr. Thierry Caillat	Senior Member, NASA-JPL	Rapporteur
Dr. Stéphane Gorsse	Maitre de Conférences, ICMCB	Rapporteur
Mr. Mehdi Aït-Ameur	Responsable Pôle Thermique, ACOME R&D	Examineur
Dr. Phillipe Baranek	Ingénieur-Chercheur, EDF R&D	Examineur
Dr. Franck Gascoin	Maitre de Conférences, UCBN	Directeur de thèse
Mr. Pascal Dalicieux	Chef de Projet, EDF R&D	Invité

Remerciements

Une thèse, c'est trois ans de travail mais aussi de rencontres diverses qui dans mon cas ont rendues son déroulement très agréable.

Tout d'abord, je tiens à remercier messieurs Thierry Caillat et Stéphane Gorsse pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire, ainsi que tous les autres membres du jury, messieurs Mehdi Aït-Ameur, Bertrand Lenoir, Phillipe Baranek, Pascal Dalicieux et bien sûr Franck Gascoin, directeur de cette thèse.

Je remercie plus particulièrement monsieur Mehdi Aït-Ameur, qui fut mon responsable entreprise durant ces trois années, représentant la société ACOME, et qui a toujours tout fait pour que les travaux se déroulent de la meilleure des manières.

Afin qu'une thèse se déroule bien, il y a bien évidemment plusieurs facteurs, mais s'il en est un qui prime certainement sur tous les autres, c'est la qualité du directeur de thèse et l'entente qui règne entre lui et le doctorant. A ce titre, je tiens à remercier chaleureusement Franck Gascoin, d'avoir su me guider tout au long des travaux, de m'avoir offert l'opportunité de rencontrer des chercheurs venant des quatre coins du monde lors des conférences, et d'avoir toujours été disponible et à l'écoute pour la moindre question ou idée farfelue. J'espère que nous aurons également l'occasion de retourner taper la balle un jour prochain !

Merci à monsieur Antoine Maignan, directeur du laboratoire CRISMAT, de m'avoir accueilli au sein de ses locaux, mais aussi pour avoir trouvé les mots justes, ou plutôt les verres justes !, pour m'aider à affronter ma première présentation orale en conférence internationale.

Trois ans de thèse, ça représente quelques heures passées en salle de manip'. Et par conséquent de nombreuses discussions avec les autres thésards, les techniciens, les ingés et les chercheurs. Je remercie donc Marie, Sylvie, Muriel, Laurence, Guillaume, Sophie, Fabien, Jérôme, François-Xavier, et Xavier pour leur aide ou simplement les moments passés ensemble à peser des poudres au dix-millième de gramme. Je souhaite également une bonne thèse à ceux qui viennent de commencer ou qui vont commencer, en commençant par Robin, mon « successeur » (merci pour ces manip's lors de ton stage de M1), Rodolphe, Cédric, Bruno, Mélanie, Sara, Flora. Pour ceux qui abordent la dernière ligne droite, je souhaite plutôt bon courage ! Bonne dernière année donc à Joris, Charlène, Marion, les Morgane, Alexis et Jacki... Fabien pardon ! Chef ! Merci de m'avoir fait découvrir les joies de ta coloc' ! Et enfin il y a ceux qui comme moi ont presque atteint la fin de cette ligne droite, bonne chance à Aline et Romain, et grosses grosses pensées

pour Antoine, Thibault et Clément. Ça fait 8 ans qu'on se connaît les gars... DUT, Ensi et thèse... Ça représente quelques soirées et quelques bons moments passés ensemble (quelques exams aussi...). Merci pour tous ces moments passés en votre compagnie. On a repoussé l'échéance à chaque fois, mais là je crois bien qu'on va finalement partir un peu tous à droite à gauche. Mais ce sera pour mieux se retrouver j'en suis sûr ! Je voudrais également remercier Romuald, pour toutes ces randos faites ensemble à arpenter la région et à chercher des balisages parfois introuvables. Je pense que sans toi je serai encore perdu dans un champ à l'heure qu'il est, en train de manger des graines pour survivre même si « je, ne mange pas, de graines !! » (dédicace Kaamelott oblige !). Et puis il y a aussi Nhi et David, la Bertoche, l'éternel post-doc (du moins dans nos cœurs à tous). On a tous les trois commencé le même jour pour former la Franck's team... Que de bons souvenirs... Les caïpis vont me manquer... On ira s'en faire quelques-unes à Sercq un jour prochain ! Merci d'avoir fait de chez toi un peu le QG de toutes les brebis égarées que nous sommes afin de faire nos soirées foot-pizzas-bières!

Je remercie également les différentes personnes dont les discussions et les apports ont été indispensables pour enrichir le contenu de cette thèse. Je pense notamment à Daniel C., Stéphanie G., Luca L., Oleg L., Yohann T., Christophe G., Aurélie M. et Emmanuel G. De plus merci Manu pour m'avoir fait découvrir avec Jacques N. ce domaine de la thermoélectricité il y a maintenant 5 ans de cela ! Merci également à Pierric L., Tristan B., Pablo D., Alex B., Sabrina M., Loïc L. P., Gaëlle L., Etienne S., Emmanuel C., pour les diverses discussions que nous avons pu avoir ensemble. Je tiens également à remercier les collègues thésards ou maintenant post-doc que j'ai eu l'occasion de rencontrer lors des différentes confs' ou écoles thématiques. Je pense à Céline, merci pour les bons moments et aussi pour m'avoir appris à jouer à la belote !, Philippe, Jean-Baptiste, Laetitia et Viktoriia, mon « homologue type p » ! Bon courage pour la fin de thèse et les post-doc à venir.

Bon, et je sais que tu ne vas pas aimer, mais merci Solenne, simplement pour le fait d'être là dans ma vie, de me supporter moi et mes (quelques) sautes d'humeur, de faire en sorte que je me détende (il y a encore du boulot hein ?!) quand je suis bougon ou stressé. Sincèrement, merci beaucoup pour ton soutien, qu'il soit direct ou indirect.

Pour finir, je tiens à remercier ma famille sans qui je ne serai certainement pas là aujourd'hui. Merci à mes parents, grands-parents, mon frère et ma sœur, qui m'ont supporté pendant toute la durée de mes études, avec les hauts et les bas. Je vous suis à tous très reconnaissant.

Sommaire

Introduction Générale.....	2
Chapitre I : Généralités et état de l'art.....	5
Rappels Historiques.....	5
Equations fondamentales de la thermoélectricité.....	6
Conversion d'énergie	8
Définition d'un bon matériau thermoélectrique.....	10
Coefficient Seebeck ou Pouvoir Thermoélectrique.....	12
Résistivité électrique	13
Conductivité thermique	14
Conductivité thermique électronique :.....	14
Conductivité thermique de réseau :.....	15
Conductivité thermique ambipolaire	16
Approches pour augmenter le facteur de mérite	17
Les matériaux types-n de la famille des tellures de bismuth n-Bi ₂ Te ₃ , état de l'art.....	17
Cristallographie des solutions solides Bi ₂ Te _{3-x} Se _x	18
Sensibilité du composé, défauts et anisotropie	21
Quel « x » pour Bi ₂ Te _{3-x} Se _x ? Importance des méthodes de synthèse et mise en forme.....	26
Affiner la concentration de porteurs : revue des dopages communs.....	31
Le cas controversé du dopage au cuivre	33
Nanostructuration : la panacée ?	34
Conclusion	39
Chapitre II : Techniques de synthèse, mise en forme, et caractérisation	42
Synthèse des matériaux	42
Mécano-synthèse	42
Synthèse par fusion des éléments.....	47
Melt-Spinning	49
Mise en forme de la poudre	50
Frittage par Spark Plasma Sintering SPS.....	50

Texturation des échantillons par double pressage	51
Techniques de caractérisation	52
Propriétés de transport	52
Résistivité électrique et Coefficient Seebeck	52
Diffusivité thermique.....	54
Capacité calorifique.....	55
Taux de porteurs de charge.....	56
Microstructure et composition des échantillons	57
Diffractomètre X.....	57
Microscope Electronique à Balayage(MEB)	58
Microscope Electronique à Transmission (TEM).....	59
Analyse de texture – Principe et application.....	59
Diagrammes θ - 2θ	60
ω -scans	61
Figure de pôle et fonction de distribution d'orientations.....	62
Procédé expérimental	65
Analyse combinée et formalismes	66
Chapitre III :	73
Synthèse des phases $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$	73
Conditions de mécano-synthèse	73
Synthèse « sèche »	73
Broyage « liquide ».....	77
Conditions de procédé de melt-spinning	78
Frittage SPS.....	79
Premier cycle de frittage	79
Second cycle de frittage	80
Propriétés thermoélectriques	82
Influence des différents traitements sur les propriétés.....	83
Influence de la stœchiométrie	87
Anisotropie des propriétés.....	93
Quelle composition pour optimiser le fluage?	98
Quantification de la texture et compréhension de l'évolution des propriétés	101
Analyse Combinée et figures de pôles : désaccord avec l'opinion commune	101

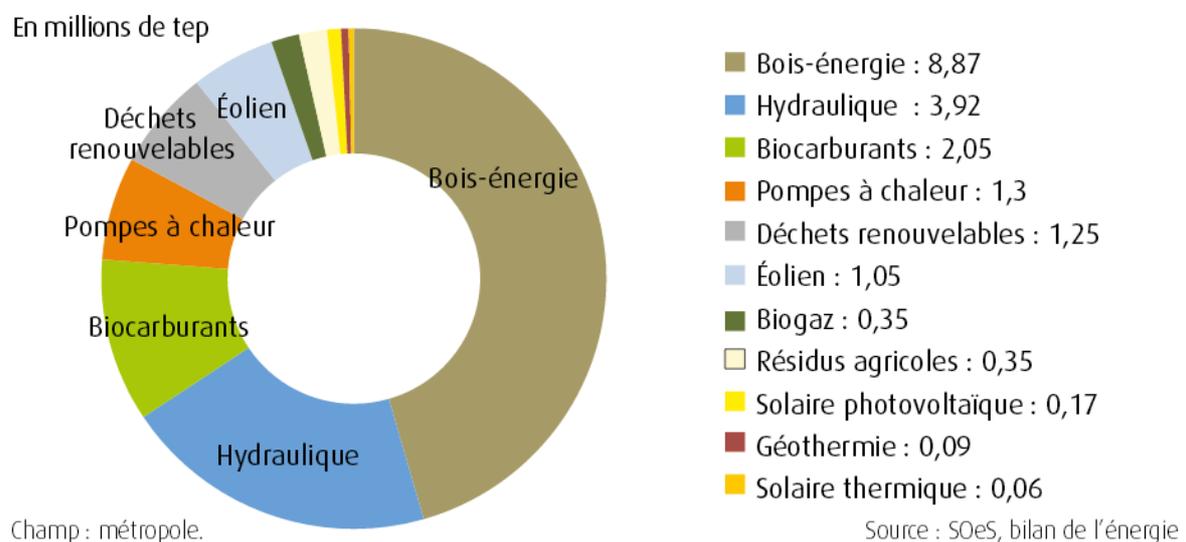
Décroissance de $\kappa_{rés}$	105
Bilan des analyses.....	106
Conclusion	107
Chapitre IV : Dopages du matériau	109
Dopage par halogénure.....	109
Dopage par éléments simples	110
Le cas du Cuivre	110
Evolution des propriétés en fonction du taux de cuivre	110
Stabilité des matériaux.....	118
Vers un double-pressage ?	122
Le cas du Nickel	123
Evolution des propriétés en fonction du taux de nickel.....	124
Stabilité et diffusion du nickel	126
Conclusion	127
Chapitre V : Apporter la dimension « nano ».....	130
Nanostructuration des poudres $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$	130
Procédé expérimental	130
Résultats préliminaires.....	131
Influence et élimination du solvant ? Stratégies pour réduire la porosité.....	133
Limiter la réduction de taille des particules	133
Hautes Pressions	134
Mélange de porosités.....	134
Ajout de nanoparticules : les nanotubes de carbone (CNT).....	135
Influence de la quantité de MWCNT	136
Influence du procédé expérimental	141
Effet des MWCNT sur la conductivité thermique.....	142
Conclusion	144
Conclusion générale	147
Bibliographie.....	150

Introduction

Introduction Générale

Le cadre de ces travaux de thèse qui vont être présentés ici est directement en rapport avec l'émergence des énergies renouvelables dans nos sociétés. Comme chacun le sait désormais, les ressources d'énergies fossiles non renouvelables seront épuisées, selon les estimations les plus pessimistes d'ici plusieurs décennies, que ce soit pour les hydrocarbures ou le charbon. Il en va de même pour les réserves d'uranium et son utilisation dans le nucléaire, bien qu'une plus longue espérance de vie soit estimée pour l'utilisation de ce mode d'énergie. Néanmoins, l'utilisation du nucléaire fait peur, a plus ou moins juste raison. Malgré la rareté des accidents dans le nucléaire, ceux qui se sont produits à Tchernobyl ou bien plus récemment à Fukushima en mars 2011 ont immédiatement des répercussions néfastes à l'échelle planétaire. Il est donc primordial de trouver des alternatives à ces sources d'énergie avec lesquelles nous avons pris l'habitude de vivre depuis maintenant plusieurs décennies.

Les énergies renouvelables sont, comme leur nom l'indique, des sources d'énergie inépuisables, d'où l'intérêt qui leur est porté. Parmi elles nous pouvons citer l'énergie venant du soleil, du vent, des marées et de l'eau en général, la géothermie et la biomasse. Nous voyons la répartition de ces diverses sources à travers la figure ci-dessous. En 2011 en France, la part des énergies renouvelables représente environ 14% de la consommation finale brute d'énergie, contre à peine 10% en 2005. L'objectif fixé par la directive 2009/28/CE à propos des énergies renouvelables est d'atteindre 23% en 2020. On note ainsi que malgré une amélioration claire, des progrès restent à faire, et chacun des différents domaines peut être amélioré.



Production primaire d'énergies renouvelables en France métropolitaine, 2011 (depuis [Chiffres clés des Energies Renouvelables](#), Commissariat Général au Développement Durable, Edition 2013)

S'affranchir des énergies non renouvelables est cependant un problème délicat et peu envisageable à l'heure actuelle. D'une part car malgré les nombreux avantages que procurent les énergies renouvelables, celles-ci restent coûteuses et de faible rentabilité. D'autre part car au-

delà du fait que chacun d'entre nous peut raisonner son mode de vie et réduire ses dépenses énergétiques personnelles (ce qui ferait plus ici un sujet de thèse de sociologie), un Etat se doit de pouvoir rester en concurrence énergétique avec le Monde entier. Alimenter l'ensemble de l'industrie du pays et concurrencer les économies de pays tels que la Chine ou l'Inde, en plein essors et moins regardants quant à l'utilisation des énergies renouvelables, ne peut se faire qu'avec des éoliennes. De plus, il est à souligner que paradoxalement, l'implantation de systèmes à énergie renouvelable est souvent sujette à controverse. On notera par exemple les parcs éoliens refusés car endommageant les paysages, comme le cas fut rencontré en Meurthe et Moselle en 2008, ou bien les hydroliennes qui pourraient "nuire" aux pêcheurs comme en ont attesté ceux de Cherbourg en 2013. Les énergies renouvelables doivent donc être prises, au jour d'aujourd'hui du moins, comme des sources d'énergie « annexes », pouvant être utilisée localement mais ne pouvant satisfaire la demande totale d'un Etat entier. C'est effectivement dans ce contexte que s'inscrit cette thèse CIFRE en collaboration entre la société ACOME et le laboratoire CRISMAT.

Bien consciente de l'enjeu énergétique de notre temps, la société ACOME développe depuis maintenant un certain temps des systèmes de planchers hydrauliques chauffants et/ou rafraichissants pour le bâtiment (Vivracome®, Thermacome®). Afin de constituer la source d'énergie, le système imaginé est basé sur le principe de la pompe à chaleur en utilisant des matériaux thermoélectriques dont le fonctionnement sera expliqué au cours du premier chapitre de cette thèse. L'enjeu d'un tel système est de fournir à faible coût l'énergie nécessaire à un bâtiment pour sa régulation thermique.

L'implantation des pompes à chaleur thermoélectriques dans le bâtiment est un sujet étudié par ACOME depuis maintenant environ 10 ans. De nombreuses thèses ont été effectuées et financées par la société quant à la modélisation des pompes, autant d'un point de vue géométrie des échangeurs ou du système à utiliser (eau-eau, air-eau, air-air). Celle-ci s'inscrit dans la continuité où nous allons chercher à optimiser les propriétés, ou l'efficacité, de notre matériau thermoélectrique, en essayant d'approcher un facteur de mérite de 1 à 300 K. Le matériau utilisé est le tellure de bismuth Bi_2Te_3 dopé de type n. Ce matériau, largement étudié par la communauté scientifique, est à ce jour le matériau thermoélectrique présentant les meilleures performances à la température ambiante, température à laquelle sont censées fonctionner les pompes à chaleur. Le matériau Bi_2Te_3 de type p, nécessaire au couplage avec le matériau de type n, sera lui étudié par M^{elle} Viktoria Ohorodniichuk, de l'institut Jean Lamour (IJL) de Nancy et financée par EDF, formant ainsi un consortium ACOME - CRISMAT- EDF - IJL.

Cette thèse sera composée de cinq chapitres. Le premier servira de base en expliquant à la fois les grands principes de la thermoélectricité et présentera également l'état de l'art de notre matériau. Les différentes techniques expérimentales et d'analyse seront ensuite abordées au cours du second chapitre. Les trois chapitres suivants exposeront les résultats obtenus en suivant trois axes distincts. Le premier axe abordé sera en relation avec la structure même du matériau et comment utiliser celle-ci pour améliorer ses propriétés. Le second axe traitera du dopage du matériau, où l'on essaiera d'ajuster sa concentration en porteurs de charge. Finalement, le dernier axe sera orienté vers la nanostructuration du matériau, voie d'actualité dans le domaine de la thermoélectricité pour conférer d'ordre général des propriétés intéressantes aux matériaux.

Chapitre 1

Généralités et état de l'art

Chapitre I : Généralités et état de l'art

Rappels Historiques

C'est en 1821 que sont observés pour la première fois les effets qui seront par la suite appelés effets thermoélectriques. Le physicien allemand Thomas Johann Seebeck constate l'apparition d'un champ magnétique via la déviation de l'aiguille d'une boussole, lorsque celle-ci est placée entre deux conducteurs de nature différente et à des températures également différentes. Seebeck pense alors avoir mis en évidence le champ magnétique terrestre mais la réalité est autre et sera comprise plusieurs années plus tard. En effet, le gradient de température à l'interface des deux conducteurs va provoquer une différence de potentiel, qui va elle-même engendrer le faible champ magnétique observé par Seebeck. Le nom donné à ce phénomène physique portera son nom en son hommage, l'effet Seebeck.

Treize années plus tard, en 1834, c'est le physicien Jean-Charles Peltier qui découvre l'effet réciproque à l'effet Seebeck. Il y a déplacement de chaleur à la jonction de deux conducteurs lorsque ceux-ci sont traversés par un courant. Une jonction se refroidit pendant que l'autre se réchauffe. C'est l'effet Peltier.

Puis en 1851, William Thomson qui sera par la suite connu sous le nom de Lord Kelvin, établira la relation thermodynamique liant les deux effets. Cependant, il sera confronté à des désaccords entre résultats théoriques et expérimentaux, ce qui l'amène à la conclusion qu'il y a un troisième effet thermoélectrique. Celui-ci porte le nom d'effet Thomson. Il se manifeste lorsque le matériau est soumis à un gradient thermique tout en étant parcouru par un courant. Il y a alors un échange de chaleur avec le milieu extérieur.

Cependant, les connaissances de l'époque ne permettent pas l'application à grande échelle de ces observations en conversion d'énergie, les courants générés étant bien trop faibles. En effet, comme nous le verrons dans la prochaine section, un bon matériau thermoélectrique doit avoir des propriétés de transport bien précises, s'approchant d'une classe de matériau qui ne sera découverte et comprise qu'au milieu du XX^{ème} siècle : les semi-conducteurs. Le regain d'intérêt pour la thermoélectricité est alors important et c'est Ioffe ^{IOF 1957} qui en étudiant les propriétés des semi-conducteurs, en initiera l'engouement sans précédent.

L'un des premiers matériaux à intéresser la communauté scientifique est le tellurure de bismuth Bi_2Te_3 , composé intermétallique. L'intérêt particulier porté à ce matériau vient principalement du fait que sa température de fonctionnement optimale est située aux alentours de la température ambiante, ouvrant ainsi une large gamme d'utilisations possibles. C'est dans un premier temps pour les applications en refroidissement que l'utilisation des composés à base de Bi_2Te_3 est pressentie, le but étant de pouvoir remplacer les systèmes de refroidissement compressifs. Ainsi, grâce aux systèmes thermoélectriques, on peut s'affranchir des fluides de refroidissement et des compresseurs, rendant un produit fini moins encombrant, silencieux, et ne demandant aucune maintenance.

Cependant, malgré les avancées remarquables de ces dernières décennies, la thermoélectricité peine à s'imposer sur le marché de l'énergie renouvelable à grande échelle et pour tous. Les performances toujours trop peu compétitives et le coût trop important freinent son

développement, d'où l'intérêt de nos jours à continuer à améliorer les performances des matériaux.

Equations fondamentales de la thermoélectricité

La première équation fondamentale de la thermoélectricité résulte directement des observations de Seebeck. Le matériau soumis à un gradient de température est capable de générer un champ électrique. On a alors la relation :

$$\alpha = \frac{dV}{dT}$$

Ainsi, pour une température donnée, plus la différence de potentielle créée sera importante, plus le coefficient Seebeck α (aussi appelé pouvoir thermoélectrique) sera élevé. Ce dernier peut être positif ou négatif, selon la nature des porteurs de charge majoritaires. De manière générale, on aura un coefficient Seebeck positif lorsque ceux-ci sont des trous, et négatif pour les électrons. Le pouvoir thermoélectrique semble d'après cette définition une grandeur physique assez facile à caractériser. Néanmoins dans la pratique, une subtilité est à prendre en compte. En effet, lorsqu'on va mesurer la différence de potentielle via un appareil de mesure, celui-ci est connecté au matériau grâce à des fils qui ont eux-mêmes leur coefficient Seebeck propre, comme le montre la figure 1. Si on note α_m le coefficient Seebeck du matériau, et α_{fils} le coefficient Seebeck des fils de connexion, on a alors la relation :

$$dV = (\alpha_m - \alpha_{fils}) \cdot dT$$

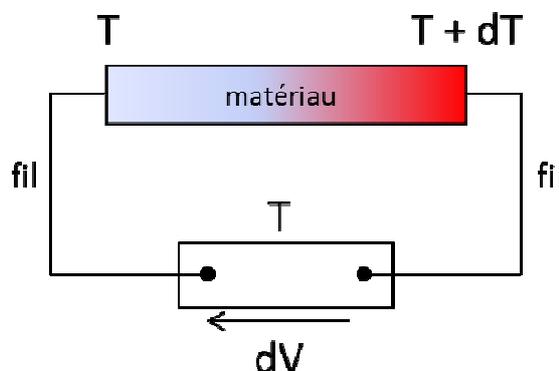


Figure 1 - Principe de l'effet Seebeck

La connaissance du pouvoir thermoélectrique des fils est donc primordiale si on veut avoir accès à celui du matériau mesuré.

La seconde équation concerne l'effet antagoniste à l'effet Seebeck. Le passage d'un courant à travers une jonction de deux matériaux A et B s'accompagne par une libération ou absorption de chaleur Q (selon le sens du courant) comme schématisé sur la figure 2. Le coefficient Peltier noté π_{ab} est donc défini par la relation :

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

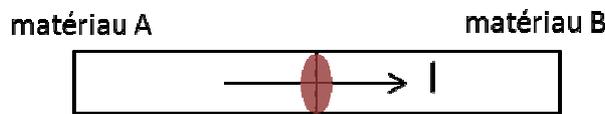


Figure 2 - Principe de l'effet Peltier

Enfin, il est possible de relier les différentes équations grâce à l'effet Thomson qui lui se manifeste lorsque le matériau est soumis à la fois à un gradient thermique et à un courant (figure 3). S'ensuit génération ou absorption de chaleur au sein du barreau. On a alors l'équation du gradient thermique qui prend la forme :

$$\frac{dQ}{dx} = \tau \cdot I \cdot \frac{dT}{dx}$$

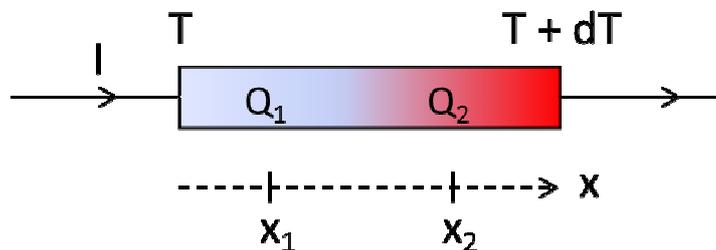


Figure 3 - Représentation de l'effet Thomson

avec τ le coefficient de Thomson du matériau et x la coordonnée spatiale.

Ainsi, à partir des relations de réciprocité d'Onsager ^{ONS 1931, ONS 1931} et de la conservation de l'énergie, il est possible de relier les trois paramètres α , π et τ entre eux. Ce sont les équations de Kelvin :

$$\pi = \alpha \cdot T$$

$$\tau = T \cdot \frac{d\alpha}{dT}$$

On remarque donc qu'à partir de la connaissance d'un seul paramètre on peut remonter aux deux autres. La mesure du coefficient Seebeck étant la plus aisée, c'est alors celle-ci qui est fréquemment utilisée.

Conversion d'énergie

Les applications et applications potentielles thermoélectriques sont basées sur la conversion de chaleur en électricité et vice versa. La réfrigération est un domaine où la thermoélectricité peut avoir son rôle à jouer. En effet le matériau soumis à un courant voit apparaître un gradient de température et cela permet l'établissement d'un flux de chaleur. La conversion étant directe et ne demandant aucun intermédiaire, on peut alors s'affranchir de toutes pièces mobiles car il n'y a plus de cycle de compression-détente, mais également des gaz ou fluides caloporteurs parfois nocifs. De plus, un système thermoélectrique étant fixe, il permet de s'affranchir de tout bruit et toute vibration, le rendant très intéressant dans des applications de pointe tels des systèmes de guidage laser qui demandent une grande précision.

Inversement, on peut également trouver des systèmes où la chaleur perdue va être utilisée pour générer un courant. On pense principalement à des applications pour des pots d'échappement de voiture, pour les hauts fourneaux ou encore des applications pour l'espace. Dans ce dernier cas, la thermoélectricité est utilisée pour alimenter les sondes spatiales grâce à une source de radio-isotope type plutonium 238. La source de chaleur vient de la décomposition radioactive du radio-isotope générant une forte chaleur. Celle-ci est directement convertie en électricité par le module thermoélectrique, et ce depuis plusieurs décennies pour les plus vieilles sondes envoyées dans l'espace. Pour de telles sondes, les dispositifs thermoélectriques sont capitaux. En effet, lorsque les sondes spatiales s'éloignent du Soleil, des dispositifs de panneaux solaires ne seraient alors plus assez efficaces.

Toutefois, qu'ils soient destinés à la production d'électricité ou au transport de flux de chaleur, les dispositifs thermoélectriques possèdent le même type d'architecture. On appelle plus généralement ces dispositifs des « modules » thermoélectriques. Ils consistent en fait en une succession de couples de matériaux, connectés thermiquement en parallèle, et électriquement en série. Un couple est un ensemble de deux matériaux, l'un type n, l'autre type p. On les appelle les « jambes » du couple et ils sont reliés entre eux par un troisième matériau conducteur possédant un pouvoir thermoélectrique supposé nul. La figure 4 représente les principes de

fonctionnement en mode génération d'électricité (à gauche) et en mode réfrigération d'un couple thermoélectrique (un module pouvant posséder plusieurs centaines de couples).

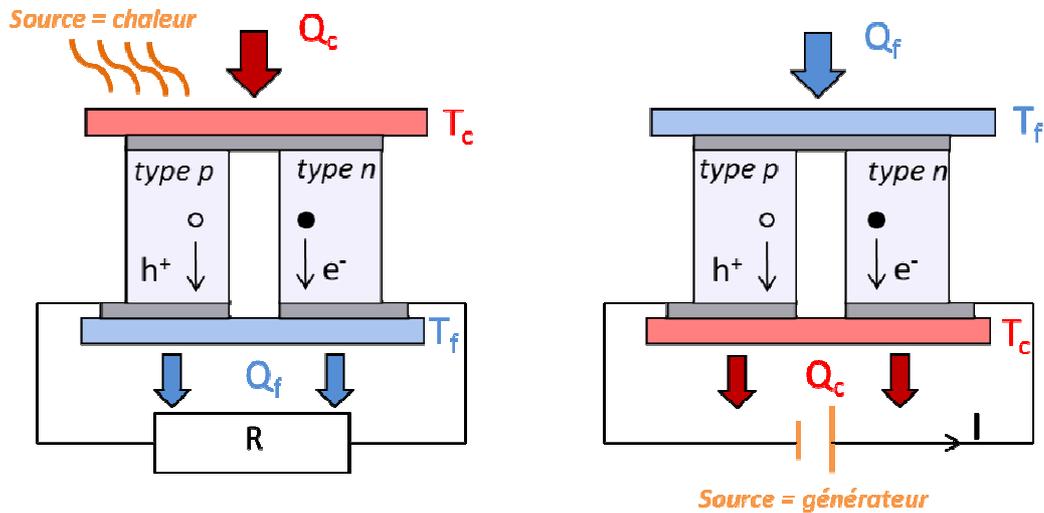


Figure 4 - Les 2 modes de fonctionnement des modules thermoélectriques

Dans le cas de la génération d'électricité, les extrémités des matériaux types n et p sont mises en contact avec une source chaude (la source) et une relativement froide. Les porteurs de charge en contact avec la partie chaude du module vont être excités et migrer vers la source froide pour regagner l'équilibre. Il y a donc déplacement de ces porteurs de charge de la source chaude vers la source froide, engendrant un courant électrique dans le circuit. Une puissance électrique est ainsi dissipée dans la résistance de charge.

Dans le mode réfrigération, on va cette fois forcer les porteurs de charge à se déplacer en appliquant un courant au circuit. Un flux de porteurs va être ainsi déclenché de la source froide jusque la source chaude. Il y a donc transfert d'entropie entre les deux faces, créant un flux thermique. La chaleur est pompée depuis le côté froid et est évacuée par le côté chaud. La température T_f est donc diminuée et cela permet, si un objet est en contact avec ce côté froid, de le refroidir.

Un module thermoélectrique peut être assimilable à une machine ditherme, et est donc régi par les lois de la thermodynamique. Les performances resteront donc toujours inférieures à celles obtenues avec une machine idéale de Carnot. Lorsque le module thermoélectrique est utilisé en mode réfrigération, il est possible d'établir son coefficient de performance, noté C.O.P. Ce dernier est le rapport entre la quantité de chaleur absorbée du côté froid Q_f sur la puissance P fournie par la source de courant :

$$COP_{max} = \frac{Q_f}{P} = \left(\frac{T_c}{T_c - T_f} \right) \frac{(\sqrt{1 + Z_{pn} T_M}) - \frac{T_c}{T_f}}{1 + (\sqrt{1 + Z_{pn} T_M})}$$

Si le module est utilisé en génération d'électricité, le facteur servant à caractériser l'efficacité maximale est cette fois noté η_{max} et il correspond au rapport de la puissance électrique utile P_u récupérée sur le flux thermique Q_c traversant le matériau :

$$\eta_{max} = \frac{P_u}{Q_c} = \left(\frac{T_c - T_f}{T_c} \right) \frac{(\sqrt{1 + Z_{pn} T_M}) - 1}{(\sqrt{1 + Z_{pn} T_M}) + \frac{T_f}{T_c}}$$

L'expression de ces deux rendements de conversion montre qu'ils ne dépendent que des températures froide et chaude du module (T_f et T_c) ainsi que du facteur de mérite adimensionnel de ce dernier, noté $Z_{pn} T_M$. On considère que la température de fonctionnement vue par le module est égale à $T_M = (T_c + T_f)/2$. Le facteur adimensionnel du couple dépend des propriétés intrinsèques des matériaux n et p, tel que :

$$Z_{pn} = \frac{(S_p - S_n)^2}{(\sqrt{\kappa_p \rho_p} + \sqrt{\kappa_n \rho_n})^2}$$

avec S , κ et ρ étant respectivement le pouvoir thermoélectrique, la conductivité thermique et la résistivité électrique des matériaux p ou n. Z_{pn} est lui le facteur de mérite du couple. Pour avoir un rendement maximum, il convient donc de choisir les matériaux présentant les meilleures caractéristiques possibles, et que les propriétés soient les plus similaires possibles entre le matériau de type n et celui de type p. Pour pouvoir comparer aisément deux matériaux thermoélectriques, un facteur adimensionnel ZT individuel est défini et sera défini dans la prochaine section.

Définition d'un bon matériau thermoélectrique

Comme précédemment énoncé, n'est pas bon matériau thermoélectrique qui veut. Afin d'avoir des performances remarquables, le matériau doit coupler une conductivité électrique suffisamment élevée avec une conductivité thermique faible, dans un premier temps pour pouvoir conduire le courant sans trop de pertes et dans un second temps pour garder un gradient thermique élevé. En effet, si par exemple un matériau conduit la chaleur de façon trop importante, le gradient thermique générant la différence de potentiel sera néant et si un matériau est trop bon conducteur électrique, c'est cette fois la différence de potentiel générée qui sera négligeable. Il apparait alors un concept énoncé par Slack ^{SLA 1995} de Phonon Glass Electron Crystal (PGEC). L'idée est que pour avoir un matériau thermoélectrique efficace, il faut

que ce dernier ait une structure complexe ou désordonnée (verre) afin de perturber au maximum la propagation des phonons et ainsi limiter la conduction thermique, mais tout en conduisant le courant comme dans un cristal parfait. Clairement, ces deux faits sont antagonistes et ce cas parfait n'est pas réalisable. Cependant, le but va être de se rapprocher le plus possible de cet idéal.

Depuis maintenant de nombreuses années, un facteur de mérite adimensionnel appelé ZT a été défini afin de pouvoir comparer les performances des différents matériaux. Ce facteur de mérite fait intervenir le coefficient Seebeck du matériau, sa résistivité électrique, sa conductivité thermique et enfin la température. En effet, les propriétés de transport variant avec la température, il est donc logique que le facteur de mérite soit lui aussi dépendant de la température. L'expression du ZT est la suivante :

$$ZT = \frac{\alpha^2 T}{\rho \kappa}$$

Augmenter les performances d'un matériau thermoélectrique va être une démarche dans laquelle des compromis sont à faire. La figure 5 représente l'évolution de la conductivité électrique, du coefficient Seebeck et de la conductivité thermique en fonction du nombre de porteurs de charge dans le matériau. Dans le cas des matériaux ayant peu de porteurs de charge, ceux-ci sont alors isolants et la conductivité électrique sera très faible, les rendant inutilisables pour les applications thermoélectriques. Ils auront cependant des coefficients Seebeck très grands. Si un matériau a cette fois un nombre de porteurs de charge élevé, cas des métaux, la conductivité électrique est trop importante pour pouvoir conserver une différence de potentielle au sein du matériau, d'où les valeurs de Seebeck proche de 0. Il apparait clairement l'interdépendance des propriétés de transport. Les matériaux présentant les meilleurs compromis se trouvent être ceux ayant des nombres de porteurs de charge de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} , correspondant aux semi-conducteurs et semi-métaux. De plus, comme il sera expliqué plus en détails dans la partie « Conductivité Thermique », deux autres paramètres sont liés. Il s'agit de la conductivité électrique et d'une composante de la conductivité thermique. En effet, la conductivité thermique peut-être décomposée en deux principales composantes : une composante phononique, correspondant à la chaleur transférée par les vibrations du réseau, et une composante électronique. Cette dernière traduit le fait que la chaleur est également transportée via les porteurs de charge. On comprend vite que plus le nombre de porteurs de charge va être élevé (matériau conducteur), plus cette composante électronique de conduction thermique le sera également.

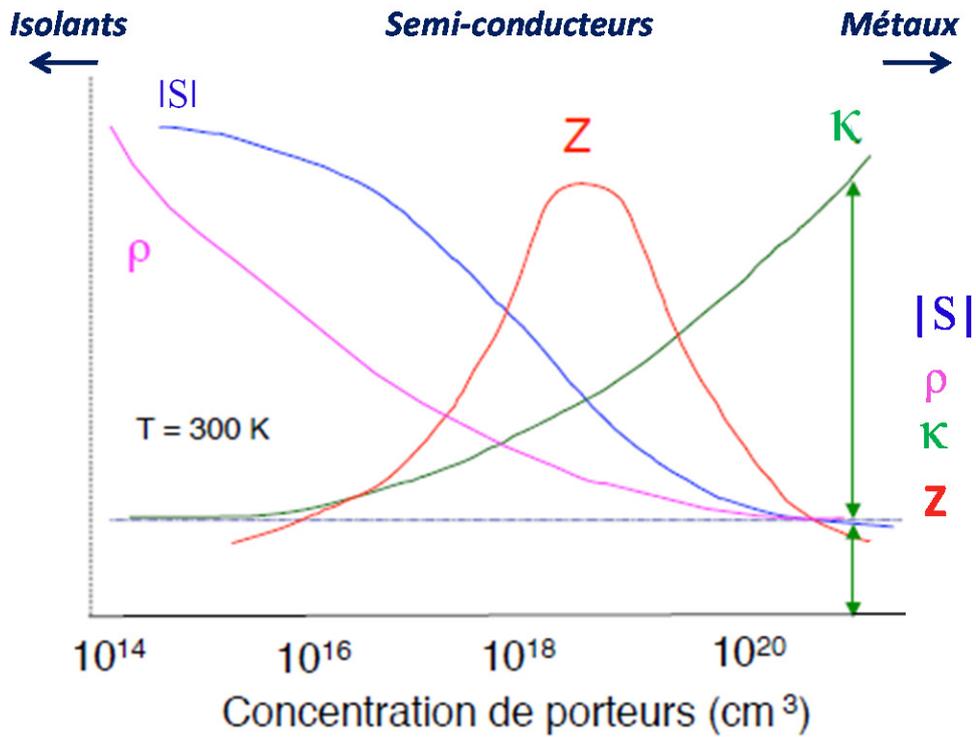


Figure 5 - Evolution des propriétés de transport en fonction du nombre de porteurs de charge

Coefficient Seebeck ou Pouvoir Thermoélectrique

Le coefficient Seebeck peut s'exprimer en fonction du niveau de Fermi. En effet, on peut utiliser la statistique classique en considérant certaines hypothèses :

Le semi-conducteur est extrinsèque et ne possède qu'un seul type de porteurs de charges (concentration de porteurs de charge minoritaires négligeable)

Le temps de relaxation τ des porteurs ne dépend que de leur énergie et s'écrit de la façon suivante $\tau = \tau_0 E^s$ avec τ_0 et s des constantes dépendant des processus de diffusion des porteurs de charge.

On a alors l'expression suivante :

$$\alpha = \pm \frac{k}{e} \left(\frac{5}{2} + s - \frac{E_F}{kT} \right)$$

avec E_f le niveau de Fermi, k la constante de Boltzmann, e la charge élémentaire et un signe positif semi-conducteurs de type p, puis négatif pour les types n.

Le développement de cette relation met en évidence que α décroît comme le logarithme de la concentration de porteurs de charges. En effet, lorsque le niveau de Fermi remonte vers le bas de la bande de conduction (autrement dit lorsque le nombre de porteurs de charge augmente), alors le pouvoir thermoélectrique décroît en valeur absolue. Bien que cette relation, obtenue à partir d'approximations, soit valable pour des cas très particuliers, les conclusions qui en découlent peuvent être étendues à de nombreux matériaux.

On peut également définir le coefficient Seebeck des métaux et des semi-conducteurs dégénérés en fonction d'une dépendance en température et de la masse effective m^* des porteurs de charge. On obtient la relation suivante :

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \cdot \frac{8m^*}{h^2} \cdot \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3}$$

Cette relation met en évidence que pour avoir un pouvoir thermoélectrique élevé, il sera donc préférable d'avoir une masse effective m^* importante, ce qui correspond à une densité d'état importante au niveau de Fermi. Cependant, un facteur important n'apparaissant pas dans cette équation est la mobilité des porteurs de charge. Celle-ci est pourtant cruciale car plus sa valeur sera élevée, plus le facteur de mérite du matériau sera important. Mais là encore, un compromis sera à faire étant donné l'interdépendance de la mobilité μ et la masse effective m^* des porteurs de charge. En effet, plus m^* sera grande, plus μ sera faible.

Résistivité électrique

Les hypothèses formulées précédemment permettent de définir la résistivité électrique de la façon suivante :

$$\rho = \frac{1}{ne\mu}$$

avec n le nombre de porteurs de charge et μ leur mobilité, cette dernière étant supposée indépendante du nombre de porteurs de charge. A noter également que bien évidemment, la résistivité évoluera avec la température. Alors que le nombre de porteurs de charge augmentera avec la température, la mobilité elle diminuera. De manière générale, pour une température donnée, la résistivité électrique diminuera au fur et à mesure que la concentration du nombre de porteurs de charge augmentera.

Nous venons donc de voir, et ceci est très important pour la suite, que le pouvoir thermoélectrique α et la résistivité électrique dépendent très fortement du nombre de porteurs

de charge n . Une augmentation de n provoquera une diminution de la résistivité électrique mais aura pour conséquence d'également diminuer le pouvoir thermoélectrique. Reste donc à définir le troisième et dernier terme composant le facteur de mérite ZT , la conductivité thermique, afin de voir son interdépendance avec les grandeurs physiques déjà décrites.

Conductivité thermique

Lorsqu'un matériau est soumis à un gradient de température, il existe trois mécanismes principaux expliquant le transport de la chaleur en son sein. La conductivité thermique totale est donc la somme de ces trois termes :

$$\kappa_{tot} = \kappa_{elec} + \kappa_{res} + \kappa_{amb}$$

avec κ_{elec} : la composante électronique : due aux déplacement des porteurs de charge

κ_{res} : la composante de réseau : due aux vibrations du réseau

κ_{amb} : la composante ambipolaire : due à la création de paires électrons-trous

Conductivité thermique électronique :

La conductivité thermique électronique doit son origine au déplacement d'une partie de la chaleur via les porteurs de charge. Elle est liée à la résistivité électrique par la relation suivante :

$$\kappa_{elec} = \frac{L \cdot T}{\rho}$$

avec L : nombre de Lorenz

Pour un gaz d'électrons libres (comme les métaux), le facteur de Lorenz est égal à :

$$L = \frac{\pi^2}{3} \cdot \left(\frac{k}{e}\right)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8} V^2 K^{-2}$$

Cependant, nous verrons par la suite que cette valeur, bien qu'utilisée pour un certain nombre de semi-conducteurs utilisés en thermoélectricité, fait débat pour la famille des tellurures de bismuth. En effet, le nombre de Lorenz est très sensible à la dégénérescence d'un matériau ainsi qu'au mode de diffusion des porteurs de charge. Il est donc difficile à définir et des valeurs quelque peu différentes peuvent être trouvées dans la littérature.

On notera qu'étant liée à la résistivité électronique, la composante κ_{elec} est donc elle aussi fonction du nombre de porteurs de charge n .

Conductivité thermique de réseau :

Comme nous venons de le voir, toutes les propriétés de transport sont pour le moment fonction du nombre de porteurs de charge n dans le matériau. Il sera donc impératif de trouver le meilleur compromis pour améliorer le facteur de mérite final. La seule propriété étant tout à fait indépendante de n est la conductivité thermique de réseau. En effet, cette dernière est due à la vibration du réseau et sa valeur est donc uniquement liée à ce mode de vibration. Dans un cristal, pour toute température supérieure à 0K, les atomes vont osciller autour de leur position d'origine avec une amplitude d'autant plus grande que la température augmentera. Ces vibrations vont induire une énergie sous forme d'ondes élastiques qui seront quantifiées et appelées phonons. Ces phonons vont se propager dans le matériau sur une distance moyenne appelée libre parcours moyen. La conductivité thermique κ_{res} est fonction de ce libre parcours moyen. Plus celui-ci sera court alors plus il y aura de chocs entre phonons (aux températures voisines de l'ambiante, les phonons interagissent entre eux mais aussi avec les défauts ponctuels au sein du matériau) et ils seront diffusés, d'où une diminution de κ_{res} . De plus, plus la température augmentera, plus on aura un nombre important de phonons, provoquant un nombre de collisions croissant. Il est donc naturel de voir une décroissance de κ_{res} avec une augmentation de la température pour les matériaux cristallisés. C'est le processus umklapp, traduction allemande de « retournement ».

Ce processus s'explique par les observations de Peierls. Ce dernier fait remarquer que les mécanismes de collision à 3 phonons qui influent sur la conductivité thermique ne sont pas de la forme $K_1 + K_2 = K_3$ mais de la forme $K_1 + K_2 = K_3 + G$ avec K_n les vecteurs d'onde des phonons et G un vecteur du réseau réciproque. En effet, il est possible dans un réseau cristallin (périodique) que la variation du vecteur d'onde total ne soit pas nulle mais égale à un vecteur d'onde du réseau réciproque. Les mécanismes de collision où $G=0$ sont appelés mécanismes normaux et ont lieu lorsque les énergies des phonons K_1 et K_2 sont trop faibles pour que le vecteur d'onde K_3 résultant de leur collision puisse sortir de la zone de Brillouin (maille primitive dans l'espace réciproque). En effet, pour avoir un sens physique, tout vecteur d'onde doit être contenu dans la zone de Brillouin. Cependant, lorsque la somme $K_1 + K_2$ provoque un vecteur d'onde sortant de cette zone, il doit y être ramené avec le vecteur du réseau réciproque G , ayant une longueur proportionnelle au paramètre de la maille cristalline et parallèle à l'axe K_x , comme représenté sur la figure 6. Finalement, pour que le processus umklapp soit possible, il faut que l'énergie des phonons K_1 et K_2 soit de l'ordre de $\frac{1}{2}k_B\theta_D$ pour qu'ils puissent avoir chacun un vecteur d'onde environ égal à la moitié de G (θ_D représentant la température de Debye).

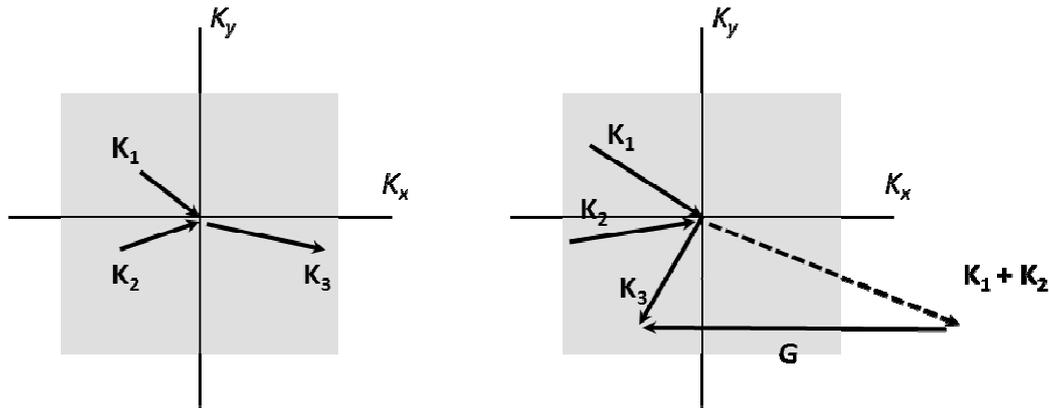


Figure 6 - Principe du processus Umklapp

Pour un matériau amorphe (verre), κ_{res} est intrinsèquement très faible et ne varie pas de façon remarquable avec la température. Le désordre atomique à grande échelle réduit considérablement la propagation des phonons et on a la valeur de κ_{res} la plus petite possible.

Optimiser la conductivité thermique de réseau pour un matériau cristallin peut donc se résumer en- plusieurs méthodes :

- Induire des défauts de structure ou de composition pour introduire des phonons anharmoniques
- Avoir une structure complexe
- Avoir en présence des atomes lourds
- Présence d'impuretés pour diffuser les phonons
- Avoir une taille de grains faible et ainsi augmenter le nombre de joints de grains

En prenant l'exemple de la famille de matériau des Bi_2Te_3 , Ioffe et al. ^{IOF 1956} suggèrent dès 1956 que les solutions solides doivent effectivement avoir des conductivités thermiques de réseau plus faible que pour un composé pur. En alliant deux composés isomorphes (Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3), on conserve un ordre à grande distance qui ne perturbe pas de façon importante les porteurs de charge (qui ont des libres parcours moyen plus grand que ceux des phonons) mais un désordre à courte distance va être créé. Les phonons seront donc efficacement diffusés et κ_{res} diminuera en conséquence.

Conductivité thermique ambipolaire

Le troisième terme de la conductivité thermique est présent dans le domaine de conduction intrinsèque. Il est dû à un nombre de paires e-trou plus important dans la partie chaude que dans la partie froide du matériau lorsque celui-ci est soumis à un gradient thermique. La recombinaison d'une paire électron-trou dans la partie froide libère donc une certaine énergie de l'ordre de grandeur de la largeur de la bande interdite et il y a présence d'un transfert de chaleur.

Approches pour augmenter le facteur de mérite

Afin de résumer cette première partie présentant les effets thermoélectriques et les grandeurs physiques les caractérisant, nous allons faire le bilan des démarches à suivre pour augmenter le facteur de mérite d'un matériau. En effet, bien que comme nous l'avons vu, beaucoup de propriétés sont interdépendantes et un compromis est donc inévitable, il existe tout de même plusieurs « lignes de conduite » à suivre pour améliorer les propriétés thermoélectriques.

Tout d'abord, il est impératif d'avoir un nombre de porteurs de charge majoritaire de l'ordre de 10^{18} - 10^{21} cm⁻³. Si possible, que ces porteurs de charge aient une masse effective m^* élevée tout en conservant une mobilité importante.

Réaliser des solutions solides afin d'apporter du désordre local à la structure dans le but de faire diffuser les phonons et ainsi réduire la conductivité thermique de réseau. Pour cela, nous avons également vu que l'utilisation de matériaux à structures complexes et/ou possédant des atomes lourds est une bonne solution. L'utilisation de l'échelle nano- est également une bonne voie car elle permet d'augmenter significativement le nombre de joints de grains et ainsi perturber les phonons.

Le dopage des matériaux thermoélectriques est également une solution très étudiée et qui sera également traité au cours de cette thèse. Cette méthode pourra consister à ajuster la concentration en porteurs de charge au sein du matériau ou à essayer de créer un effet de résonance en apportant des nombreux porteurs de charge ayant une énergie située au niveau de Fermi ^{HIC 1993} comme il le sera plus détaillé dans la partie traitant de la nanostructuration.

Enfin, une voie particulière peut être dédiée aux composés anisotropes. Il a été clairement démontré l'importance de la texturation d'un matériau sur ses propriétés de transport ^{YAN 2010}.

Les matériaux types-n de la famille des tellures de bismuth n- Bi_2Te_3 , état de l'art

Parmi les nombreux matériaux thermoélectriques rencontrés, les tellures de bismuth occupent une place très importante dans la thématique de la thermoélectricité. En effet, ce matériau dont les bonnes propriétés thermoélectriques furent mises en évidence dès le milieu des années 1950 par les travaux de Goldsmid ^{GOL 1954} est toujours le centre d'intérêt de nombreuses recherches à travers le monde et fait l'objet d'un nombre très important de publications scientifiques. La figure 7 représente le nombre de publications portant sur le « tellure de bismuth » en fonction des années et montre clairement que cette dernière décennie a apporté un grand nombre d'études sur le composé. Un des avantages de cette famille de matériaux est de présenter à la fois un matériau de type n et également de type p, ce qui est très appréciable pour la mise en œuvre finale de modules thermoélectriques. En effet, les gammes de température de fonctionnement optimal seront quasi-identiques et on pourra avoir un coefficient de performance élevé. Autre avantage appréciable, le comportement mécanique (et surtout dilatation thermique) sera lui aussi quasi-identique et rendra la mise en œuvre plus facile. De plus, le facteur de mérite maximal de ce matériau est le seul connu à ce jour pour se

situer aux alentours de la température ambiante, d'où un grand nombre d'applications imaginables, comme des réfrigérateurs, refroidisseurs portables, sièges de voiture chauffant/rafraichissant (<http://www.gentherm.com/page/thermoelectrics>).

Les travaux menés sur les tellures de bismuth étant en nombre très important et étant publiés parfois uniquement en langue étrangère autre que l'anglais, il est difficile de passer en revue leur totalité. L'état de l'art suivant reprendra donc les trames globales des recherches effectuées depuis maintenant plusieurs décennies et les idées qui s'y trouvent.

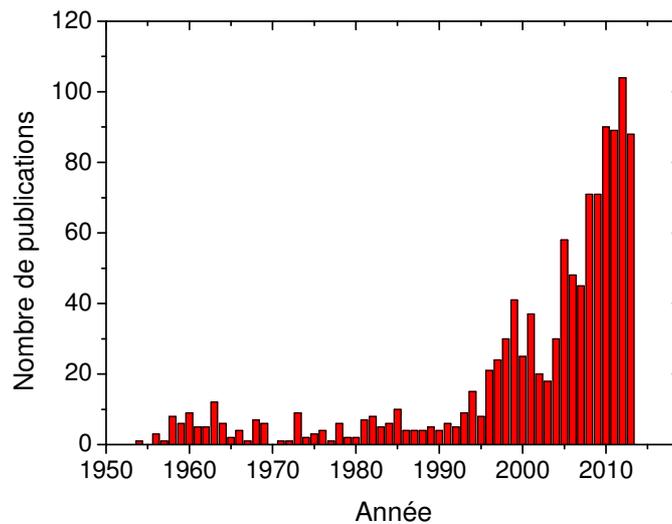
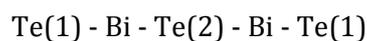


Figure 7 - Nombre de publications portant sur les matériaux à base de Bi_2Te_3 au cours des cinquante dernières années

Cristallographie des solutions solides $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$

Les solutions solides du système (Bi, Te, Se) comme $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ présentent une structure rhomboédrique pour x allant de 0 à 3. Cependant, il est plus communément accepté d'utiliser le système hexagonal pour décrire la maille cristallographique pour des soucis de simplicité, comme représenté sur la figure 8. Il est alors plus aisé de mettre en évidence la structure lamellaire du composé, celle-ci se présentant sous la forme d'un empilement de couches d'atomes avec la séquence suivante :



Cette séquence définit un quintet. Quelle que soit la valeur de x, les solutions solides allant de Bi_2Te_3 à Bi_2Se_3 appartiennent au groupe d'espace R-3m qui est caractérisé par les éléments de symétrie suivants :

Un axe de rotation d'ordre trois,

Trois plans de réflexion comprenant l'axe d'ordre trois,

Trois axes de rotation d'ordre deux perpendiculaires à l'axe d'ordre trois,

Un centre d'inversion.

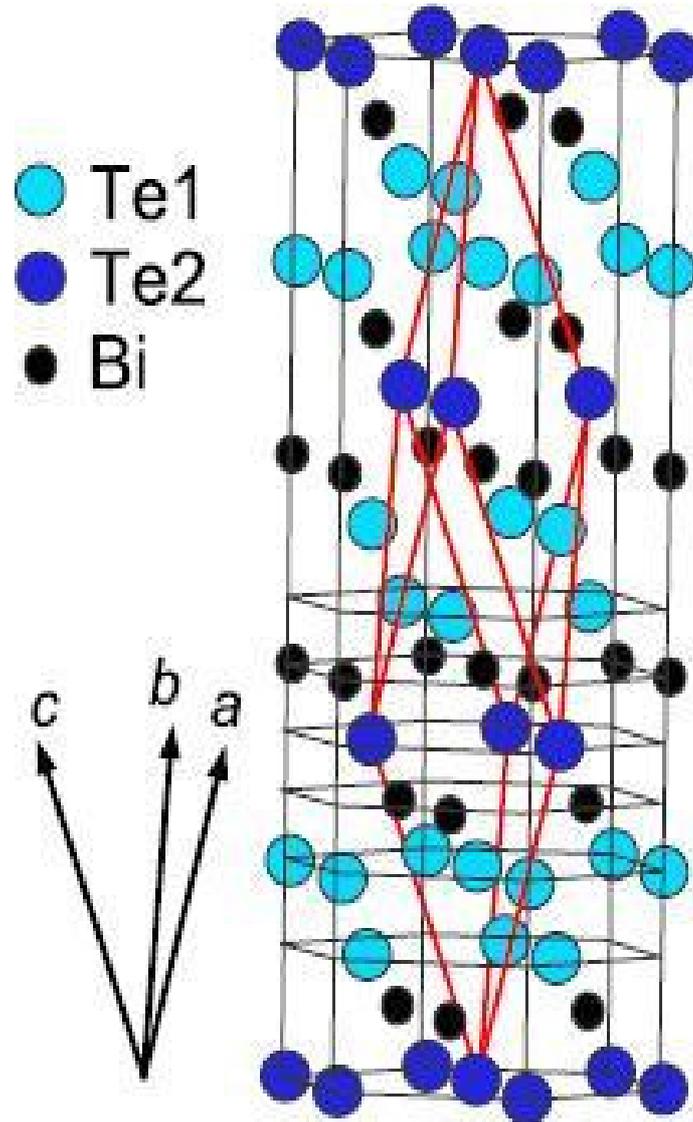


Figure 8 - Représentation de la maille hexagonale et élémentaire (en rouge) de Bi_2Te_3

Les différentes couches atomiques du quintet sont perpendiculaires à l'axe ternaire de la maille rhomboédrique, qui est également l'axe c de la maille hexagonale. Cette structure lamellaire offre au matériau une facilité de clivage très importante selon les plans (001) . En effet, les

liaisons entre quintets, c'est-à-dire liaisons Te(1)-Te(1), sont des liaisons faibles type Van der Waals.

Pour des raisons qui ont été abordées dans la partie « Conductivité thermique de réseau », il est intéressant de substituer du tellure par du sélénium, ce dernier présentant la même structure électronique que le tellure mais un rayon atomique moindre. Les deux atomes de tellure Te(1) et Te(2) ayant des environnements chimiques différents, il en résulte alors des variations de force de liaisons entre Bi-Te(1) et Bi-Te(2) et nous pouvons prévoir un site préférentiel pour le sélénium. La liaison Bi-Te(2) étant plus faible que la liaison Bi-Te(1) car moins ionique, les atomes de sélénium iront donc substituer préférentiellement les sites Te(2)^{KUT 1987}. En effet, le sélénium étant plus électronégatif que le tellure (2.4 contre 2.1), il permettra donc d'augmenter l'ionicté de la liaison. Cette substitution doit alors montrer une augmentation de la largeur de bande interdite du matériau^{GRE 1965, DRA 1958}, ce qui est effectivement observé lors des mesures de gap^{AUS 1957, MIL 1963}. Lorsque tous les sites Te(2) sont occupés par des atomes de sélénium (correspondant à $x=1$), celui-ci n'a plus d'autre choix que d'occuper les sites Te(1). On observera alors le phénomène inverse. La liaison Bi-Se(1) deviendra plus ionique que la liaison Bi-Se(2), ceci engendrant cette fois-ci une décroissance du gap. Pour le composé pur Bi_2Te_3 , la largeur de la bande interdite est de 0.15 eV et augmente linéairement jusqu'au composé $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, atteignant la valeur de 0.31 eV. On observe ensuite une faible décroissance jusque Bi_2Se_3 , d'après Austin et Sheard^{AUS 1957} ainsi que Greenway et Harbecke^{GRE 1965}.

Concernant les paramètres de la maille hexagonale des solutions $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$, de nombreuses études ont été effectuées lors des dernières décennies. Le tableau 1 recense de manière non-exhaustive les différents paramètres de la maille hexagonale du système. Nous pouvons voir que le paramètre a de la maille décroît linéairement de Bi_2Te_3 à Bi_2Se_3 , de 4,39 Å à 4,14 Å en moyenne respectivement. Ceci est logique étant donné le rayon atomique du sélénium plus petit que celui du tellure (1,98 contre 2,21 Å). Cependant, concernant le paramètre c , plusieurs auteurs notent un écart à la loi de Vegard pour les compositions riches de plus de 30% de Bi_2Se_3 . En effet Miller et al^{MIL 1963} trouvent un écart maximum d'environ 0.2 Å à la loi de Vegard pour une composition contenant 67% atomique de Bi_2Se_3 ; ainsi que Wiese et Muldawer^{WIE 1960} qui trouvent un écart d'environ 0,07 Å à cette même composition. L'écart à la loi de Vegard à partir de compositions contenant plus de 30% atomique de Bi_2Se_3 peut s'expliquer par un changement de force dans les liaisons Van der Waals au niveau des séparations entre quintets. Les interactions Van der Waals sont plus fortes entre deux systèmes identiques plutôt qu'entre deux systèmes différents. Ainsi, pour toute composition contenant moins de 33% de Bi_2Se_3 , la totalité du sélénium va sur le site du Te(2). Les sites Te(1) ne sont alors constitués que d'atomes tellure. Au-delà de 33% de Bi_2Se_3 , la totalité des sites Te(2) étant désormais occupés par le sélénium, celui-ci n'a plus d'autre choix que d'occuper les sites Te(1). Il apparaît donc des liaisons Van der Waals Se - Te, plus faibles que les liaisons Van der Waals Te - Te, les quintets sont moins liés : augmentation du paramètre c de la maille cristalline. Les mesures de paramètre de maille appuient cette explication, l'écart à la loi de Vegard étant maximum lorsque la moitié des sites Te(1) sont occupés par des atomes de tellure, et l'autre moitié par des atomes de sélénium (67% atomique Bi_2Se_3).

<i>Phase</i>	<i>a (Å)</i>	<i>c (Å)</i>	<i>Réf.</i>
Bi₂Te₃	4,39(1)	30,46(20)	SEM 1954
Bi₂Te₃	4,395(3)	30,440(10)	FEU 1993
Bi₂Te₃	4,386(5)	30,497(20)	NAK 1963
Bi₂Te_{2,7}Se_{0,3}	4,3704	30,424	RIT 1997
Bi₂Te_{2,5}Se_{0,5}	4,3449	30,2783	RIT 1997
Bi₂Te_{2,4}Se_{0,6}	4,33	30,16	DUM 1987
Bi₂Te₂Se	4,3401	29,997	RIT 1997
Bi₂Te₂Se	4,298(5)	29,774(20)	NAK 1963
Bi₂Te₂Se	4,28(2)	29,86(10)	BLA 1961
Bi₂Te_{1,5}Se_{1,5}	4,27	29,75	TER 1961
Bi₂Te_{1,5}Se_{1,5}	4,256	29,68	MIL 1963
Bi₂TeSe₂	4,218(5)	29,240(20)	NAK 1963
Bi₂TeSe₂	4,183(1)	29,137(3)	BIN 2004
Bi₂TeSe₂	4,183(4)	29,12(8)	JOH 1987
Bi₂Se₃	4,15	28,55	GOB 1964
Bi₂Se₃	4,143(5)	28,636(20)	NAK 1963
Bi₂Se₃	4,136	28,56	MIL 1963
Bi₂Se₃	4,1355(5)	28,615(2)	PER 1999

Tableau 1 - Paramètres de maille du composé Bi₂Te_{3-x}Se_x

Sensibilité du composé, défauts et anisotropie

La concentration des porteurs de charges majoritaires au sein d'un matériau de la famille des tellurures de bismuth va être déterminante pour ses propriétés thermoélectriques. Les travaux menés au laboratoire de Nancy par les équipes des professeurs Hubert et Stanislas Scherrer le mettent en évidence à travers de nombreux articles condensés plus tard en un chapitre publié dans le Handbook de thermoélectricité ^{SCH 1995}. Des monocristaux sont obtenus par la méthode de Traveling Heater Method (THM). Cette méthode consiste à former un monocristal à partir d'un lingot polycristallin de composition souhaitée, en faisant passer ce dernier dans une zone où il entrera en fusion. La figure 9 représente schématiquement le principe de la méthode. Le lingot source passe progressivement à travers la zone chaude pour se retrouver dans un état de fusion.

Le déplacement de l'ampoule vers le bas se fait à très faible vitesse, laissant le temps à l'alliage fondu de s'homogénéiser et de cristalliser lorsqu'il sort de cette zone chaude. La connaissance des diagrammes binaires ou ternaires est nécessaire du fait que la méthode THM nécessite un équilibre entre liquide et solide à chacune des interfaces.

Une fois le monocristal obtenu, la ligne du solidus est étudiée à travers plusieurs recuits à saturation. Le principe consiste à découper une partie du monocristal obtenu (possédant un nombre quelconque de porteurs de charge) et le placer dans un tube scellé, en présence d'une poudre de composition connue (cette poudre doit être de composition telle que, lorsqu'on chauffe, les trois phases solide, liquide et gaz seront présentes). Le tout est placé dans un four isotherme, à une température voulue T_s , qu'on appelle température de saturation. L'échantillon acquiert donc au cours d'échanges atomiques la composition du solidus à T_s . Le processus d'échanges atomiques étant très long, l'homogénéisation des échantillons nécessite plusieurs jours de recuit.

Pour les recuits à saturation effectués dans la zone riche en bismuth (type p), la concentration en porteurs de charge est comprise entre 2,0 et $25,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour des températures de saturation comprises entre 570 et 585,5°C. Il en résulte des pouvoirs thermoélectriques variant de 116 à 227 $\mu\text{V.K}^{-1}$ et des résistivités électriques comprises entre 0,48 et 1,95 $\text{m}\Omega.\text{cm}$. En ce qui concerne les recuits dans la zone riche en tellure (type n), nous avons là encore de grandes dispersions de valeurs selon les températures de recuit, celles-ci allant de 560 à 583°C. Les concentrations de porteurs de charge, plus faibles que pour les types p de manière générale, sont comprises entre 0,7 et $14,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Le pouvoir thermoélectrique varie de -115 à -247 $\mu\text{V.K}^{-1}$ et la résistivité électrique de 0,26 à 1,79 $\text{m}\Omega.\text{cm}$. La figure 10, résultant des travaux menés à Nancy ^{FLE 1988} montre l'évolution du pouvoir thermoélectrique sur toute la gamme de température de recuits à saturation. Il est mis en évidence que le changement de type de conduction s'effectue pour un pourcentage atomique de tellure au liquidus d'environ 62,5%, ce qui correspond à une température de recuit à saturation de 583,5°C, valeur en accord avec les travaux menés par Satterthwaite et Ure ^{SAT 1957}. Ce graphique est intéressant dans le sens où il illustre parfaitement la sensibilité des propriétés thermoélectriques des composés Bi_2Te_3 . En effet, la concentration des porteurs de charge est directement reliée au nombre de défauts présents dans le matériau. L'énergie d'évaporation du tellure étant plus faible que celle du bismuth, celui-ci peut donc facilement sortir de la structure. Il est ainsi connu que la majorité des défauts présents dans Bi_2Te_3 sont des défauts d'anti-structure ou d'anti-sites ^{MIL 1965}.

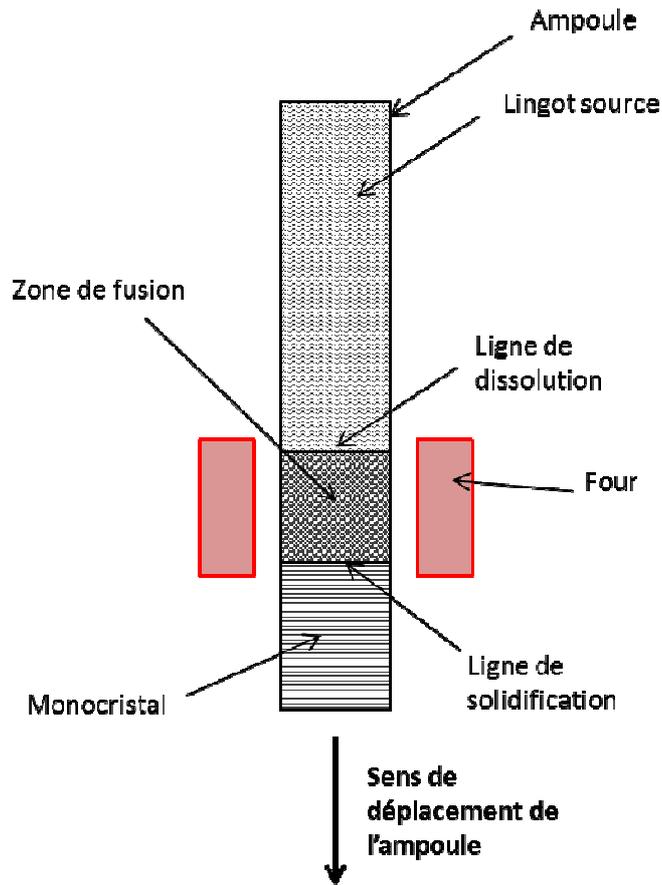


Figure 9 - Schéma du principe de la T. H. M

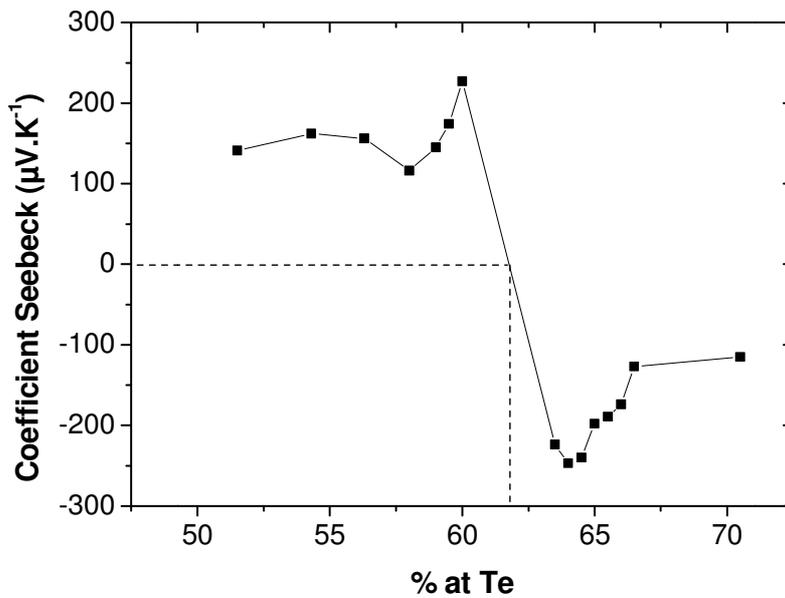
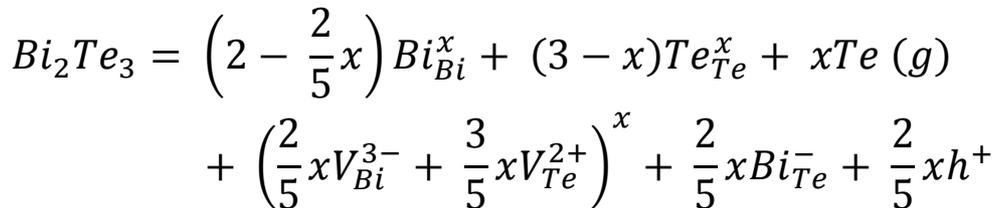


Figure 10 - Evolution du pouvoir thermoélectrique de Bi_2Te_3 en fonction de la composition à saturation

Liu et al. ^{LIU 2011} rappellent les contributions de chacun des défauts majeurs rencontrés dans la famille des Bi_2Te_3 : défaut d'anti-site de Bi sur le site de Te (Bi_{Te} , contribue à un trou par défaut), sites Te vacants (V_{Te} , contribue à deux électrons par défaut) et sites Bi vacants (V_{Bi} , contribue à 3 trous par défaut). La technique de mise en œuvre semble peu influencer ce phénomène, les défauts d'anti-sites étant rencontrés via une technique de Zone Melting/ THM ^{SCH 1995}, de synthèse mécanique ^{KUO 2010, LIU 2011}, ou bien encore de Melt Spinning ^{WAN 2011}. Il semble donc difficile de s'en affranchir. Les travaux publiés par Wang et al. ^{WAN 2011} prédisent que la faible énergie de volatilisation du tellure et du sélénium va favoriser l'occupation des lacunes V_{Te} et V_{Se} par le bismuth, ce processus résultant en la création de trous de charge positive. Ceci est en corrélation avec les résultats obtenus dans leur étude. En effet, lorsque la vitesse de rotation de la roue du melt spinning augmente (ce qui correspond à un taux de refroidissement plus rapide), l'évaporation du tellure et sélénium est amplifiée, résultant en un nombre de V_{Te} et V_{Se} occupées le Bi plus important et donc un plus grand nombre de trous générés. Ainsi pour une vitesse de rotation de la roue à 10 m/s, la concentration en porteurs de charge majoritaires (électrons dans cette étude) va être de $9,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ alors qu'elle sera diminuée quasiment de moitié pour une vitesse de rotation 4 fois plus rapide. L'effet sur les propriétés de transport est immédiat, le coefficient Seebeck passant alors de -130 à $-190 \mu\text{V/K}$, et la résistivité d'environ $1,05 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ à $1,8 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$.

L'effet du broyage et de la synthèse mécanique sur les défauts de structure est également important. A travers leurs études sur le composé $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$, Liu et al. ^{LIU 2011} remarquent une forte inhomogénéité entre différents lots de poudre préparés dans les mêmes conditions. En effet en décrivant l'alliage Bi_2Te_3 en une fonction des sites vacants et des défauts d'anti-sites par l'équation suivante :



Le groupe arrive à la remarque que lorsque le défaut majeur est un site vacant de Te, la concentration de porteur de charge est cinq fois plus grande que si le défaut majeur était un défaut d'anti-site de Bi, à quantité égales de tellure évaporé. De plus, la concentration de sites Te vacants est amplifiée dans le cas où le matériau est de type n et où le tellure est substitué par le sélénium. Ce dernier possède effectivement une énergie d'évaporation plus faible que le tellure, 37.7 kJ/mol contre 52.5 respectivement.

Des études effectuées par Kuo et al. ^{KUO 2010} montrent effectivement une dépendance du nombre de porteurs de charge en fonction des conditions de broyage. De la poudre commerciale de composition Bi_2Te_3 est soumise à différents temps de broyage, allant de 0 à 9h de broyage sous atmosphère inerte. L'échantillon n'ayant pas subi de broyage montre une concentration de porteurs de charge majoritaire d'environ $1,10^{19} \text{ cm}^{-3}$, ceux-ci étant alors des trous. Lorsque la poudre est soumise à 3 heures de broyage, le nombre de porteurs de charge augmente,

atteignant $6,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Mais il est surtout intéressant de noter que les porteurs majoritaires sont désormais des électrons. Le broyage mécanique a induit une interaction entre les sites vacants et les défauts d'anti-site, engendrant la création de porteurs de type n. Ces observations ont également été observées par Schultz, Zhao et Navratil ^{SCH 1962, ZHa 2008, NAV 1996}, ce dernier proposant de schématiser l'interaction des défauts pendant le broyage par l'équation qui suit :



En s'appuyant sur ce mécanisme, il est mis en évidence la suppression de trous au profit de porteurs de charge de type n et en découle une technique pour optimiser la concentration de porteur de charge, sans avoir besoin d'utiliser d'éléments dopants.

Au-delà de la forte disposition de la famille des Bi_2Te_3 à la présence de défauts au sein de la structure, ces matériaux ont également la particularité de montrer des propriétés de transport très anisotropes. En effet, comme nous l'avons vu lors de la description de la maille cristallographique, Bi_2Te_3 peut être décrit comme un empilement de cinq couches appelées quintets. Cet empilement conduit donc à un matériau lamellaire, comme nous pouvons le voir sur la figure 11 représentant une image obtenue par microscope électronique à balayage. La direction perpendiculaire aux lamelles correspond à l'axe c de la maille (élémentaire et hexagonale) et la direction parallèle à ces mêmes lamelles correspond au plan ab de la maille hexagonale. Les premiers travaux relatant cette anisotropie datent de 1961 ^{DEL 1961}. Au cours de ces travaux, Delves et al. trouvent en effet un facteur d'environ 3 pour le rapport des résistivités mesurées dans le plan ab et selon la direction c. Ces mesures ont été effectuées sur du Bi_2Te_3 type n fortement dopé. D'autres auteurs comme Kutasov et al ^{KUT 1987} ainsi que Kaibe et al ^{KAI 1989} vont également remarquer cette anisotropie pour des matériaux type n contenant du sélénium. Le facteur d'anisotropie est d'environ 4 concernant la résistivité électrique (ρ_c/ρ_{ab}) et de 2 pour la conductivité thermique (λ_{ab}/λ_c). Les résultats obtenus sur les monocristaux de haute pureté du laboratoire de Nancy ^{SCH 1995} vont également dans ce sens, notant néanmoins que les rapports d'anisotropie varient en fonction des températures de recuit à saturation, c'est-à-dire en fonction du nombre de porteur de charge. En prenant l'exemple du composé $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,95}\text{Se}_{0,05}$, le rapport de résistivité ρ_c/ρ_{ab} est égal à 4,38 pour $n=3,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et est égal à 6,71 pour $n=12,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Il en va de même concernant les valeurs d'anisotropie de conductivité thermique, λ_{ab}/λ_c étant égal à 2,15 pour $n=3,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et égal à 2,41 pour $n=12,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Dans les deux cas, le facteur d'anisotropie diminue donc lorsque le nombre de porteur de charge diminue et qu'on se rapproche ainsi du changement de type de conduction.

Pour finir, il est important de noter que le pouvoir thermoélectrique n'est lui pas dépendant de la direction de mesure et est uniquement fonction de la concentration de porteur de charge, que le matériau soit de type p ou n ^{FLE 1988, CAI 1992, CAI 1993, KAI 1989}. Il est donc prévisible de penser que de nombreux travaux vont essayer de jouer avec cette anisotropie afin de réduire au maximum la résistivité électrique tout en conservant un coefficient Seebeck important.

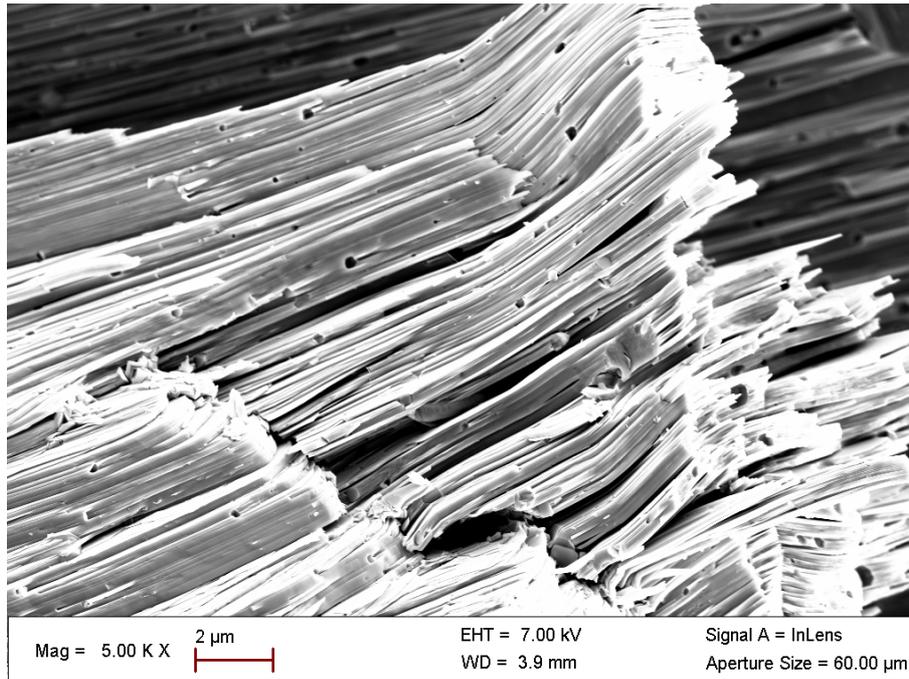


Figure 11 - Mise en évidence de la structure lamellaire du composé Bi_2Te_3

Quel « x » pour $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$? Importance des méthodes de synthèse et mise en forme

Nous venons de voir à travers les paragraphes précédents que les propriétés du matériau vont être dictées par plusieurs points comme le taux d'anisotropie ou bien la concentration de porteur de charge. Cette dernière va fortement évoluer en fonction du nombre de défauts internes au matériau, mais également lorsque l'élément de substitution, le sélénium, sera introduit. En effet, l'ajout de sélénium aura pour effet de distordre légèrement la maille cristalline et ainsi perturber la propagation des phonons, mais aura également pour effet de changer la largeur de bande interdite comme nous l'avons évoqué en présentant les propriétés cristallographiques. Les questions que l'on peut donc se poser sont donc : existe-t-il une composition idéale pour obtenir un matériau Bi_2Te_3 de type n performant ? Y-a-t-il un taux de sélénium optimum pour améliorer les propriétés de transport ? Il est communément accepté par exemple que la composition optimale pour le matériau de type p, où l'on substitue le bismuth par de l'antimoine, soit comprise entre $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ ou $\text{Bi}_{0,52}\text{Sb}_{1,48}\text{Te}_3$ NGU 2012, POU 2008, XIE 2009, Xie 2009, XIE 2010.

Pour essayer de répondre à ces questions, nous allons donc ici passer en revue une certaine quantité des résultats publiés tout au long de ces dernières décennies. Ceux-ci sont compilés dans le tableau 2.

<i>Composition</i>	<i>Coeff. Seebeck ($\mu V.K^{-1}$)</i>	<i>Résistivité ($m\Omega.cm$)</i>	<i>Cond. Therm. ($W.m^{-1}.K^{-1}$)</i>	<i>ZT</i>	<i>Méthode</i>	<i>Réf</i>
Bi_2Te_3	-150	1,2	1,25	0,45	Synth. en solution	KIM 2005
$Bi_2Te_{2,994}Se_{0,06}$	-212	0,9	-	-	-	KUT 1987
$Bi_2Te_{2,988}Se_{0,12}$	-285	2,4	1,46	0,69	Czochralski	ABR 1979
$Bi_2Te_{2,988}Se_{0,12}$	-230	1,1	1,6	0,9	Calcul	GOI 1970
$Bi_2Te_{2,925}Se_{0,075}$	-230	1,1	1,65	0,87	THM	CAr 1995
$Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$	-240	2,4	0,8	0,69	Synthèse mécanique	YAN 2000
$Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$	-259	6	0,6	0,54	Synth. en solution	SOn 2012
$Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$	-194	0,81	1,5	0,93	Extrusion	SRI 2013
$Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$	-190	1,05	1,15	0,9	Synthèse mécanique	YAN 2010
$Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$	-200	1,1	-	-	Extrusion	BAR 1976
$Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$	-186	0,94	1,55	0,72	Bridgman	CHI 1986
$Bi_2Te_{2,55}Se_{0,45}$	-230	1,4	1,45	0,78	THM	LAH 1998
$Bi_2Te_{2,55}Se_{0,45}$	-180	0,67	-	-	-	NAK 1963
$Bi_2Te_{2,4}Se_{0,6}$	-180	1,1	1,05	0,8	Melt Spinning	WAn 2011
$Bi_2Te_{2,4}Se_{0,6}$	-200	1,2	1,4	0,71	-	SVE 1981
$Bi_2Te_{2,1}Se_{0,9}$	-170	1,43	1,2	0,4	Tube scellé	SHE 2011
$Bi_2Te_{1,8}Se_{1,2}$	-187	1,75	0,93	0,6	Melt Spinning	WAN 2011

Tableau 2 - Propriétés de transport des composés $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ à 300K

On note immédiatement que la définition d'une composition idéale est loin d'être admise dans la communauté scientifique. La quantité de sélénium peut-être très faible, à 0,06 molaire, jusqu'à devenir beaucoup plus importante dans d'autres travaux, atteignant 1,2. Il est cependant très difficile d'isoler l'effet de la quantité de sélénium sur les propriétés de transport à cause du fait que les techniques de synthèse utilisées sont disparates. En effet, des techniques comme la synthèse mécanique vont introduire beaucoup de défauts dans la structure, l'extrusion va provoquer un alignement naturel des lamelles, le melt spinning engendrera lui une évaporation plus importante du tellure et/ou sélénium. La technique de synthèse est donc déterminante sur les propriétés finales du matériau. Si nous prenons l'exemple du $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ obtenu via synthèse liquide SOn 2012 ou par synthèse mécanique YAN 2010, la différence de pouvoir thermoélectrique est

très importante. On passe de $-259\mu\text{V}/\text{K}$ dans le premier cas, à $-190\mu\text{V}/\text{K}$ dans le second. La différence de résistivité électrique est elle encore plus remarquable, puisqu'il y a cette fois un facteur avoisinant 6 entre les deux références. Les explications les plus plausibles pour expliquer cette inégalité peuvent résider dans le fait d'une morphologie de poudres initiales ou des conditions de mise en forme différentes. La synthèse par voie liquide utilisée par Soni et al. ^{SON 2012} résulte en l'obtention de nano-poudre. Cette dernière possède en effet dans cette étude une forme de cylindre fin appelée « nanoplatelet » ayant pour dimensions quelques micromètres de largeur sur une dizaine de nanomètres d'épaisseur. Afin de conserver cette nanostructure et éviter la croissance cristalline, l'auteur va utiliser une technique de pressage à chaud, gardant tout de même une température la plus faible possible, ici 250°C . La pastille finale obtenue possède ainsi une faible densité, aux alentours de 87%. Une telle densité n'est pas suffisante pour mesurer correctement la résistivité du matériau, la présence de pores est trop importante et il devient alors difficile de comparer les différentes valeurs. Dans leur étude, Yan et al. ^{YAN 2010} obtiennent également une poudre de dimension nanométrique, comprise entre 20 et 50 nm, la détermination ayant été obtenue par Microscope Electronique à Transmission. Les conditions de pressage ne sont que partiellement évoquées et la densité finale des matériaux obtenus n'est pas énoncée. Cependant, les images de structure obtenues par Microscope Electronique à Balayage semblent montrer un matériau dense à plus de 95%, densité suffisante pour mesurer la résistivité réelle du matériau. La réussite de l'étape de densification peut résulter d'une température plus grande lors du pressage. Ceci peut également expliquer le fait que la nanostructure est alors « sacrifiée », les grains faisant désormais plusieurs micromètres dans leur étude après la densification. Divers travaux font mention de l'effet de la morphologie de la poudre et de ses effets sur les propriétés. Kim et al. ^{KIM 2011} étudient cette influence sur trois types de poudre dopées type p: particules sphériques nanométriques ($\sim 50\text{nm}$), particules sphériques micrométriques ($\sim 30\mu\text{m}$), et particules en forme de « flocons », traduit du plus commun « flake-like shape », d'une taille moyenne de quelques centaines de micromètres. Les particules nanométriques n'étant cependant pas de la même composition que les deux suivantes, il est difficile de comparer les résultats. Cependant ces travaux montrent que les propriétés pour une poudre initiale sous forme de flocons sont plus anisotropes que pour une forme initiale sphérique, et ce essentiellement sur la résistivité électrique. En effet, la résistivité mesurée pour la poudre sphérique est identique quelle que soit la direction de mesure alors que l'on remarque une différence notable pour la poudre en flocons. D'autres travaux émettent alors l'idée de mélanger des poudres de composition identique mais de granulométries différentes ^{LIM 2006}. Le but est de conserver une anisotropie élevée en utilisant une grosse (ici $200\text{-}300\mu\text{m}$) et une plus faible granulométrie ($<45\mu\text{m}$) qui elle servira à combler les porosités. Ainsi les propriétés sont légèrement optimisées pour un mélange de 20 % poudre fine + 80% de poudre plus grossière.

Nous commençons à voir ainsi l'importance de la méthode de synthèse et de la mise en forme du matériau. D'autres exemples peuvent être cités. Lahalle-Gravier et al. ^{LAH 1998} mettent par exemple en évidence une inhomogénéité de composition au sein des lingots obtenus par THM. La composition de l'alliage $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,55}\text{Se}_{0,45}$ est déterminée par microsonde électronique tout au long du lingot. Celui-ci possède 14,2% atomique de Bi_2Se_3 au début du lingot, alors qu'il en contient approximativement 15,2% à partir de 2 cm du bord. Cette légère inhomogénéité est supposée due à une perte de chaleur pendant la croissance du lingot. Plus récemment, Zhou et al. ^{ZHO 2010} ont montré que l'homogénéité de tels lingots peut être améliorée sous des conditions expérimentales de microgravité. Un lingot de composition $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,79}\text{Se}_{0,21}$ (plus élément de dopage en faible quantité) a en effet été synthétisé dans l'espace et montre une meilleure

homogénéité que le même lingot synthétisé sur Terre. Il en résulte de plus un facteur de mérite plus grand, la résistivité du matériau étant diminuée, pour des raisons malheureusement peu évoquées dans l'étude.

Comme nous l'avons vu précédemment, les alliages à base de Bi_2Te_3 possèdent des propriétés très anisotropes. Certaines méthodes de mise en forme vont permettre de tirer profit de cette particularité. En effet, les inconvénients des monocristaux (qui possèdent eux une anisotropie maximale) obtenus via THM sont très handicapants pour pouvoir imaginer une utilisation à grande échelle en industrie. Leur fragilité et leur temps d'obtention sont effectivement des soucis majeurs. La technique d'extrusion est donc largement utilisée afin d'obtenir des échantillons polycristallins orientés.

Récemment, des études par éléments finis ont défini les différents paramètres qui influent sur le procédé d'extrusion ^{YAN 2007}. Il apparaît que la friction entre la filière et le matériau est déterminante quant à l'état de surface de l'échantillon final. Comme on peut s'y attendre, plus les forces de friction seront importantes, plus des contraintes locales apparaîtront en surface et provoqueront des fissures sur l'échantillon. La vitesse d'extrusion est elle aussi également importante et influera sur le degré d'orientation des grains dans le matériau. Finalement, l'angle d'extrusion (correspond à l'angle entre le réservoir et la filière par laquelle sortira l'échantillon) joue lui aussi son rôle sur l'état de déformation des grains. Il semble en effet que selon les études, la forme des grains après extrusion peut varier d'un cas à l'autre. Hayashi et al. ^{HAY 2006} montrent des microstructures de grains allongés alors que Chen et al. ^{CHE 2009} ne remarquent pas cela, les grains étant plutôt de forme quelconque. Cependant, les traitements thermique et mécanique subis par les échantillons au cours ces deux études étant différents, la comparaison doit être interprétée avec précaution. Il se trouve finalement que l'extrusion n'apporte pas d'effet bénéfique pour Bi_2Te_3 (dopé HgBr_2) car les études microstructurales mettent en avant des défauts de structure engendrés par les déformations plastiques, ceux-ci se manifestant sous la forme de sous-joint de grains composés de dislocations. Ces défauts d'empilement à l'ordre atomique dégraderaient les propriétés de transport ^{CHE 2009}. Le composé $\text{Bi}_{1,9}\text{Sb}_{0,1}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ synthétisé par Hayashi et al. présente lui un facteur de mérite de l'ordre de 0,9 à 300K, montrant l'efficacité de l'extrusion. Plus récemment une équipe de Montréal a testé le mélange de poudres (chacune de type p) de compositions différentes, par exemple $\text{Bi}_{0,48}\text{Sb}_{1,52}\text{Te}_3 + \text{Bi}_{0,32}\text{Sb}_{1,68}\text{Te}_3$. Le but est d'introduire de nombreuses interfaces afin de diffuser les phonons, et cela grâce à la mixtion de deux phases de structure cristalline et aux propriétés de transport proches qui permettra de conserver une certaine cohérence et ainsi entretenir la mobilité des porteurs de charge ^{KES 2013}. Les résultats ne sont malheureusement pas pour le moment à la hauteur des attentes, les raisons supposées étant des grains trop grands ou une combinaison des différentes phases amenant à une conductivité thermique plus importante.

Au-delà de l'extrusion, des méthodes pour « texturer » le matériau, c'est-à-dire lui apporter une orientation préférentielle des grains, existent et de nombreux travaux traitent de l'effet de cette texturation sur les propriétés thermoélectriques. Jiang et al. ^{Jla 2005, JIA 2005} ont étudié cette texturation à la fois sur le type p ($\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$) et le type n ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2,79}\text{Se}_{0,21}$) à travers la méthode de frittage SPS. Le matériau de départ est un lingot formé par zone melting puis réduit en poudre (granulométrie de quelques centaines de micromètres) avant d'être densifié. Afin de mesurer le « taux » d'orientation des plans (00l) selon les directions, les auteurs utilisent un facteur F, calculé à partir de la méthode de Lotgering, rencontrée dans d'autres travaux ^{KOB 2002, SHI 2007, LOT}

¹⁹⁵⁹. Pour un matériau avec orientation parfaitement aléatoire $F=0$, et pour un monocristal, $F=1$. Pour le type n, le facteur F maximal trouvé est de 0,85 et ne semble dépendre que de la taille de grains initiale, la température de frittage ne montrant pas d'effets remarquables. Le type p présente un facteur F moins important, environ 0,6. L'aptitude du type n à se texturer plus facilement que le type p est également remarquée chez Shen et al. ^{SHE 2011}. Cependant, malgré une texturation plus prononcée via SPS pour le type n, celui-ci va présenter un ZT maximal inférieur à celui qu'il aurait s'il était obtenu uniquement par zone melting. En effet, malgré une résistivité décrite par l'orientation des grains, le traitement post zone melting va très certainement introduire des défauts dans le matériau (via le broyage, comme cela a été mentionné auparavant) et faire décroître le coefficient Seebeck. Ceci expliquerait de plus le fait que le taux de porteurs de charge augmente le plus là où la poudre obtenue est la plus fine (= temps de broyage plus long). Dans le cas du type p, la valeur finale du ZT est égale à 115% de celle obtenue par zone melting pour la même composition. Il est également intéressant de noter que les propriétés mécaniques sont très nettement améliorées pour le matériau fritté par SPS. Ce dernier étant polycristallin, sa résistance à la flexion passe de 10 à 80 MPa. Cependant, il est dommage pour une étude parlant de texture de ne pas montrer les propriétés thermoélectriques en fonction de la direction de mesure (perpendiculaire et parallèle à l'axe de pression durant l'étape de frittage). Ceci est réalisé dans d'autres études ^{SHE 2011, YAN 2010}. L'étude de Shen et al. reprend à quelques choses près celles de Jiang et al. Le matériau de type n est plus riche en sélénium ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2,1}\text{Se}_{0,9}$) et est également obtenu par zone melting avant d'être réduit en poudre. La mise en forme SPS se fait elle avec une pression légèrement moindre que pour Jiang, 50 contre 60 MPa respectivement. Le facteur F est toutefois bien plus faible, atteignant seulement 0,25. Il en découle une différence nulle entre facteur de mérite ZT pris parallèlement ou perpendiculairement à l'axe de la pression exercée pendant la mise en forme. Bien que la résistivité soit plus faible dans la direction perpendiculaire, ceci est directement contre-balançé par une conductivité thermique plus importante, et ce pour le type n comme pour le type p. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Yan et al. ^{YAN 2010}. Ces derniers s'attardent sur l'étude du matériau type n $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ et montrent qu'effectivement, après un simple pressage de la poudre, le facteur de mérite est identique quelle que soit la direction de mesure. Il n'y a pas de direction préférentielle significative, comme observé dans une autre étude similaire ^{SRI 2013}. L'effet de la différence de résistivité électrique est annulé par la différence de conductivité thermique, comme précédemment. Les auteurs vont alors procéder à une mise en forme des échantillons en deux étapes. La première consistera à obtenir une pastille de matériau, pressée dans un moule de diamètre d . Une fois la pastille obtenue, elle est placée dans un moule de diamètre d' , avec $d' > d$. Cette différence de diamètre va permettre à la pastille de fluer pour s'adapter au nouveau moule. Bien évidemment, cette seconde étape nécessite de chauffer et de presser à nouveau la pastille initiale. Les grains vont alors croître mais vont considérablement s'orienter perpendiculairement à l'axe de pression. L'effet sur la résistivité est considérable, celle-ci passant de 1,33 à 1 m Ω .cm dans la direction perpendiculaire, et de 1,5 à 2,5 m Ω .cm dans la direction parallèle. La conductivité thermique étant peu affectée du fait d'une probable diffusion des phonons au niveau des joints de grains, la texturation permet à travers cette étude de montrer son efficacité pour augmenter le facteur de mérite, ce dernier passant de 0,7 à 0,9 à température ambiante. Il en va de même pour des études plus récentes encore, datant de décembre 2013 ^{SRI 2013}, où les auteurs soumettent à un échantillon initial commercial (obtenu par extrusion) différents traitements. Parmi eux, le sandwich rolling, où l'échantillon serré entre deux plaques d'aluminium sera écrasé de 50% de son épaisseur. Cette technique va elle aussi

permettre une meilleure texturation du matériau et améliorer le facteur de mérite. Pour clore l'effet de la texturation, il est important de noter que cette dernière ne sera pas rigoureusement homogène dans tout l'échantillon et présentera des zones qui auront plus ou moins une orientation préférentielle.

Affiner la concentration de porteurs : revue des dopages communs

Nous avons vu précédemment que la concentration de porteur de charge peut être modifiée par la technique de synthèse (cf recuits sur lingots à différentes températures ou bien broyage mécanique induisant des défauts) ou bien encore par la stœchiométrie du composé. Il existe cependant une autre approche utilisée depuis plusieurs décennies consistant à apporter une faible quantité d'un élément dopant au matériau. Dès les années qui suivent les premières études sur le tellure de bismuth, des composés contenant des halogènes sont ajoutés, comme par exemple l'iodure d'argent AgI par Birkholz en 1958 ^{BIR 1958}, soit 4 ans après la première publication traitant du Bi_2Te_3 comme matériau thermoélectrique. Suite à cela, de nombreux additifs seront étudiés, comme le SbI_3 ^{SVE 1981, ABR 1978, STA 1985, HON 2003, HYU 1998, SEO 1998, SEo 1998, SVE 2011, YAM 2004, BHU 2013, LIM 2006, YAN 2000}, le TeI_4 ^{JIA 2005, ZHO 2010}, le CuBr ^{HYU 1998, YAM 2003, YAM 2004}, et d'autres encore comme HgCl_2 , BiCl_3 , BiI_3 , HgBr_2 , SbBr_3 ^{SVE 1981, STA 1985, GOL 1972, BEC 1963, KAI 1989, PER 2000}. Il est communément entendu que lorsque le système Bi_2Te_3 est dopé avec un halogène, ce dernier va alors remplacer un atome de tellure et va agir comme un donneur. Pour ce faire, il faut néanmoins avoir des halogénures ayant des faibles chaleurs de formation pour pouvoir être dissociés dans le matériau hôte. Parmi tous ces composés, le TeI_4 et SbBr_3 semblent tout particulièrement intéressants et font parmi des meilleurs dopants pour le matériau de type n. Les atomes de brome et d'iode ne vont que déformer faiblement le réseau et la mobilité des porteurs de charge ne doit pas ainsi être trop affectée ^{JIA 2005, PER 2000}. Mais finalement, il existe des disparités dans les études de dopage par halogénures, où certains trouvent par exemple un effet bénéfique du SbI_3 ^{HYU 1999} et d'autres une dégradation des propriétés suite à l'utilisation de cet iodure ^{YAN 2000}.

Des dopages à partir d'éléments simples sont aussi étudiés, comme l'ajout d'argent. Yang et al. ^{YAN 2006} étudient l'effet de l'ajout d'argent lorsque celui-ci est ajouté pendant la synthèse mécanique du $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,82}\text{Se}_{0,18}$. Il apparaît alors que selon la quantité ajoutée (variant de 0 à 0,4% wt) d'argent, ce dernier va occuper différents sites dans la structure. Pour les quantités inférieures à 0,2% wt l'argent entre dans les sites interstitiels et va jouer le rôle d'un donneur, comme en témoignent la résistivité électrique et le pouvoir thermoélectrique décroissants. Au-delà de 0,2%wt d'argent ajouté, une saturation est observée et l'élément semble occuper les sites du bismuth en exhibant un dopage de type p. Finalement, ce dopage n'apporte pas de réelle amélioration du facteur de mérite. D'autres études de Navratil et al. et de Zhang et al. substituent l'argent sur le site du bismuth ^{NAV 1998, ZHA 2011}. L'ajout d'argent est plus bénéfique pour Zhang et al. qui trouvent un facteur de mérite avoisinant les 0,6 à 300K contre 0,3 pour la même composition non dopée. L'argent agit dans cette étude comme un accepteur et aide également à réduire la conductivité thermique de réseau en distordant la maille initiale. Cependant, l'effet en tant que dopant des éléments du groupe 11 au sein des alliages à base de Bi_2Te_3 n'est pas clairement prévisible, ces derniers pouvant agir à la fois comme des donneurs ou des accepteurs, comme le cuivre ^{NAV 1998}. De plus, des composés ternaires comme AgBiTe_2 peuvent également être formés ^{GEL 1959, BUR 1963}. Le tableau 3 résume les propriétés de transport des différents échantillons dopés.

<i>Composition</i>	<i>Coefficient Seebeck ($\mu\text{V.K}^{-1}$)</i>	<i>Résistivité ($\text{m}\Omega.\text{cm}$)</i>	<i>Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)</i>	<i>ZT</i>	<i>Méthode</i>	<i>Réf.</i>
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ + halogènes	-165	0,92	1,54	0,84	Czochralski	ABR 1979
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,88}\text{Se}_{0,12}$ + excès Te + SbI_3 ou HgCl_2	-220	0,9	1,6		Bridgman	SVE 1981
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,88}\text{Se}_{0,12}$ + SbI_3	-270	2,4	1,5	0,6	Czochralski	ABR 1978
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,88}\text{Se}_{0,12}$ + excès Te + SbI_3 ou HgCl_2	-235	1,25	1,5	0,9	Bridgman	STA 1985
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,1}\text{Se}_{0,9}$ + BiCl_3	-190	0,9	-	-	Bridgman	GOL 1972
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ + 0,1% wt AgI	-179	0,75	1,75	0,57		BIR 1958
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ + BiI_3	-200	1	1,5		Bridgman	BEC 1963
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ + HgBr_2	-230	1,2	1,55	0,87	Bridgman	KAI 1989
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ + 0,1% wt SbI_3	-160	0,49	-	-	Extrusion	HON 2003
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,55}\text{Se}_{0,45}$ + 0,05% wt SbI_3 ou 0,05% wt CuBr	non dopé +270 dopé SbI_3 -300 dopé CuBr -150	- 3,5 0,6	- - -	- - -	Bridgman	HYU 1998
Bi_2Te_3 + Ce ou Sm ou Er	Ce -115 Sm -115 Er -90	1,67 2,85 1,8	1,44 1 1,15	0,16 0,15 0,14	Liquide	JI 2005
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,79}\text{Se}_{0,21}$ + 0,1% wt TeI_4	non dopé +270 dopé TeI_4 -200	2 0,83	1,25 1,5	0,75 0,9	Zone Melting	JIA 2005
Bi_2Te_3 + Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ge, Sn	-	-	-	-	Czochralski	LAU 1989
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ + SbBr_3	245 -250	3 1,35	1,5 1,6	 0,75	Bridgman	PER 2000
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ +	-184	0,84	1,32	0,91	Extrusion	SEO 1998

0,05% wt SbI₃						
Bi₂Te_{2,85}Se_{0,15} +	-160	0,8	1,25	0,78	Extrusion	SEo 1998
0,1% wt SbI₃						
Bi₂Te_{2,7}Se_{0,3} +	-178	0,66	1,8	0,9	Czochralski	SVE 2011
0,17% at SbI₃ +						
0,2% at In₂Te₃						
Bi₂Te_{2,82}Se_{0,18} +	-225	1	1,25	1,13	Bridgman	YAM 2003
0,07% wt I +						
0,02% wt Te +						
0,03% wt CuBr						
Bi₂Te_{2,82}Se_{0,18} +	-220	1	1,6	1	Bridgman	YAM 2004
0,08% wt SbI₃ +						
0,02% wt Te +						
0,01% wt CuBr						
Bi₂Te_{2,82}Se_{0,18} +	-150	1,2	1,05	0,51	Mechanical	YAN 2006
0,2% wt Ag					Alloying	
Bi_{2-x}Ag_xTe_{2,88}Se_{0,12}	-210	2	1,14	0,6	Mechanical	ZHA 2011
					Alloying	
Bi₂Te_{2,85}Se_{0,15} +	-150	1,24	1,44	0,42	Gas	BHU 2013
0,04% SbI₃					Atomization process	
Bi₂Te_{2,85}Se_{0,15} +	-175	1,15	1,4	0,66	Tube scellé	LIM 2006
0,06% SbI₃						
Bi₂Te_{2,85}Se_{0,15} +	-207	1,58	1,25	0,65	Mechanical	YAN 2000
0,07% wt SbI₃					Alloying	
Bi₂Te_{2,79}Se_{0,21} +	-260	1,33	1,35	1,14	Zone	ZHO 2010
0,08% wt TeI₄					Melting	

 Tableau 3 - Propriétés de transport des composés Bi₂Te_{3-x}Se_x dopés à 300 K

Le cas controversé du dopage au cuivre

Parmi tous les dopages que l'on peut trouver pour les alliages à base de Bi₂Te₃, celui au cuivre est particulièrement intéressant et est sujet à de nombreuses controverses. En effet, l'ajout de cuivre dans le matériau va selon les diverses expériences montrer des résultats pouvant être très différents, la méthode d'« incorporation » de l'élément jouant un rôle important. Parmi celles-ci on peut distinguer une incorporation directe du cuivre dans l'alliage, c'est-à-dire que les

éléments sont mélangés et fondus ensemble, ou bien une incorporation par intercalation. Cette méthode est par exemple utilisée par Bludska et al. ^{BLU 2006}. Un monocristal de Bi_2Te_3 est plongé dans une solution électrolytique composée de sulfate de cuivre. Le monocristal, dont une seule face est exposée à l'électrolyte (autres faces protégées par un film imperméable) va agir comme une électrode et un courant continu va le traverser pendant onze jours, un temps plus long amenant à une exfoliation. Le cuivre va ainsi rentrer dans le monocristal et va occuper préférentiellement la zone entre quintets constituée de liaisons Van der Waals, comme également observé dans d'autres travaux ^{BLU 2004, MAC 1992, KAK 2008, ALE 2009}. La position du cuivre à cet endroit est montrée par l'augmentation du paramètre de maille c , qui passe de 30.364 à 30.402 Å ^{LIU 2011}. Il est à noter que le processus d'intercalation du cuivre dans le Bi_2Te_3 est réversible. Comme le montrent Maclachlan et al. ^{MAC 1992}, le cuivre intercalé peut-être retiré grâce à un rinçage à l'acide chlorhydrique. Cependant, si la quantité de cuivre incorporée dépasse un certain seuil de solubilité ^{KOR 1992}, celui-ci va réagir avec le tellure pour former une seconde phase Cu_2Te identifiée par d'autres équipes de recherche ^{CUI 2007} et ne pourra alors plus être retiré de la structure car bien plus stable.

Dans la plupart des cas, l'ajout de cuivre va avoir comme conséquence une augmentation du nombre de porteurs de charge. Le cuivre agit comme un donneur et va apporter au système 0,65 électron/atome s'il est intercalé ^{MCC 1970}, et entre 0,3-0,4 électron/atome pour le cuivre directement ajouté lors de la synthèse de Bi_2Te_3 ^{BEC 1963, LIU 2011}. Néanmoins, tous les atomes de cuivre incorporés ne sont pas électriquement actifs. Selon ces auteurs, le nombre d'atome actif varie entre 10 et 66%. Le reste des charges n'influence pas la concentration d'électrons libres. Finalement, la conductivité électrique augmentera avec l'ajout de cuivre au détriment du pouvoir thermoélectrique. Plus rarement, on trouve également dans la littérature l'effet inverse. Le cuivre va agir comme un accepteur qui permettra d'augmenter le pouvoir thermoélectrique du composé final ^{CUI 2007}. L'explication donnée pour expliquer ce comportement est cependant obscure. L'augmentation du coefficient Seebeck serait en effet due à une diffusion plus importante des porteurs de charge du fait de la distorsion du réseau.

Il est toutefois clairement montré que le cuivre va introduire des défauts de structure localisés, celui-ci entraînant un changement dans l'équilibre de l'alliage au profit des défauts d'antisite ^{BLU 2006}. Ainsi, le quintet initial formant la maille cristalline va pouvoir se transformer en une lamelle à sept couches $\text{Bi}_3\text{Te}_4^{-1}$, les ions Cu^+ réagissant avec le reste du quintet initial pour former une lamelle CuBiTe_2 . De plus, comme vu précédemment, la formation de Cu_2Te est également possible. Ces différents phénomènes possibles indiquent donc la difficulté à prévoir quel sera l'effet final d'un ajout de cuivre dans le Bi_2Te_3 .

Nanostructuration : la panacée ?

Nous allons maintenant aborder le thème certainement le plus en vogue de la thermoélectricité à l'heure actuelle : la nanostructuration. Avant de s'attarder au cas du Bi_2Te_3 , il semble intéressant d'expliquer ce qu'est la nanostructuration et ses différents aspects. Depuis maintenant plusieurs années, l'idée de jouer avec la taille des grains et rendre celle-ci de plus en plus petite a pris un essor important. En effet en 1993, Hicks et Dresselhaus montrent qu'en théorie, des structures à deux, une ou bien même zéro dimension devraient montrer une nette amélioration des propriétés de transport électriques, et ce bien au-delà de ce qui est rencontré

dans les matériaux « bulk » ^{HIC 1993}. De plus, ces nanostructures doivent également en théorie aboutir à une large décroissance de la conductivité thermique de réseau ^{VEN 2001}. De nombreux travaux déboucheront très vite à des résultats en accord avec la théorie, comme pour les super-réseaux en film minces de Bi_2Te_3 ^{VEN 2001} ou bien encore pour les nanofils de silicium ^{HOC 2008} où la conductivité thermique de réseau est remarquablement diminuée. La nanostructuration montre donc sa capacité à améliorer le facteur du mérite des matériaux thermoélectriques, même si comme souligné par Minnich ^{MIN 2009} les résultats annoncés doivent être interprétés avec précaution, les méthodes de mesure étant très complexes pour de si petites dimensions. Malgré leurs bons résultats, les films minces et les nanofils sont difficiles à mettre en œuvre à grande échelle que ce soit d'un point de vue incorporation dans des systèmes de conversion ou bien tout simplement du point de vue de leur fabrication. Les méthodes de mise en forme comme le dépôt par couches atomique sont en effet trop longues et trop coûteuses. Les études sur les films minces ont cependant le mérite d'avoir apporté une meilleure compréhension du transport des phonons dans les nanostructures. Il apparaît que la réduction de la conductivité thermique de réseau ne requiert pas une géométrie particulière et tout ce dont a besoin le matériau est de posséder une forte densité d'interfaces ^{CHE 2001, JEN 2008}. Cette remarque va donc donner la naissance au concept de nanocomposite. Le but va être de mélanger des particules de dimension nano dans du bulk afin de conserver les avantages de la nanostructuration et d'utiliser des méthodes de mise en forme plus faciles, moins coûteuses, et plus rapides.

Le broyage mécanique suivi d'un pressage à chaud est une des méthodes utilisée pour obtenir un matériau dense contenant des grains nanométriques. En effet, le broyage mécanique est connu pour pouvoir produire des particules de taille nanométrique pour de nombreux matériaux tels que Bi_2Te_3 ^{VAS 2011, POU 2008, MA 2008}, SiGe ^{JOS 2008} et Mg_2Si ^{SAV 2012, BUX 2011} et sous des conditions de pression et température ajustées, ces nanoparticules vont coalescer tout en gardant leurs dimensions, laissant ainsi place à un matériau possédant une forte concentration d'interfaces/joints de grains. Cette technique a d'ores et déjà montré son efficacité pour le système $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ^{POU 2008}. Une autre technique pouvant être utilisée consiste en un traitement thermique pour introduire des nanoprecipités dans une matrice hôte. En effet, certains matériaux sont solubles les uns dans les autres à l'état liquide mais pas à l'état solide. Un refroidissement suffisamment rapide d'un mélange de tels matériaux va provoquer la précipitation de la phase insoluble avec la dimension nanométrique dans la matrice. Ce phénomène est appelé décomposition spinodale et est un mécanisme de séparation de phase qui permet de moduler la structure du matériau à l'échelle nanométrique. Depuis maintenant plusieurs années, des recherches sont faites en utilisant ce principe, essentiellement dans les matériaux à base de PbTe ^{GEL 2009, AND 2007, POU 2006, HSU 2004}.

Le transport des porteurs de charge et des phonons est lié en partie aux mécanismes de diffusion au niveau des interfaces comme les joints de grains. De nos jours, la compréhension des transports phononique et électronique au sein des matériaux nanostructurés est toujours limitée. En effet, plus un matériau va contenir des grains petits, plus la fraction de joints de grains va devenir importante, devenant même aussi importante que la fraction du matériau lui-même. On peut alors donner l'image de joints de grains constituant une seconde phase. Or, la composition et les propriétés des joints de grains n'étant pas clairement identifiables, il apparaît clairement la difficulté à comprendre les différents mécanismes de diffusion.

Ce qui est tout de même compris est comment les matériaux nanostructurés ont pu briser la valeur limite de conductivité thermique qui était jusqu'à présent admise. Les phonons ont au sein d'un matériau un spectre de longueur d'ondes, chacune de ces longueurs d'ondes contribuant au transport de chaleur à différentes échelles. La présence de particules de dimensions nanométriques va causer une forte diffusion des phonons possédant une faible longueur d'onde, alors que ceux possédant des longueurs d'onde plus grandes seront moins affectés. Ces derniers pourront à leur tour être diffusés en incorporant des particules de tailles variées. Cette description donne un aspect simplifié de ce qu'il se passe dans le matériau. Cependant, malgré les nombreux modèles de conductivité thermique existant, aucun ne peut prédire précisément comment sont transmis les phonons aux interfaces, et ce même pour une seule interface. Ce manque de connaissance va donc affecter la marche à suivre pour tirer un profit maximal de la nanostructuration. Quelle est la distribution en taille optimale de nanoparticules ? Quel genre d'interface va diffuser au maximum les phonons ? Quelle est la ou quelles sont les longueurs d'onde de phonons transmettant le plus la chaleur ? Ces questions sont toujours d'actualité et en quête de réponse.

Il en va de même pour le transport électronique aux interfaces dont la compréhension est rendue très difficile car l'analyse standard en utilisant l'équation de Boltzmann n'est pas juste. Les longueurs caractéristiques telles que les distances entre impuretés ou bien la taille des grains sont en effet plus petites que la longueur d'onde de l'électron de De Broglie intervenant dans ces équations. Cependant les travaux récents de Zebarjadi et al. ^{ZEB 2009, ZEB 2009, ZEB 2010, ZEB 2011} tentent de mettre en place des modèles pouvant prédire de façon précise l'influence des nanoparticules au sein d'une matrice. En effet, la nanostructuration va avoir le désavantage de provoquer une diminution de la conductivité électrique due là encore aux nombreuses interfaces qui diffuseront également les porteurs de charge. Dans ces études, il est mis en évidence que l'approximation de Born basée sur la théorie de la perturbation ne fonctionne pas pour prédire les propriétés de transport du matériau car n'est pas sensible à la nature attractive ou répulsive du potentiel de la nanoparticule. La méthode des « ondes partielles » (partial waves) qui permet de calculer la diffusion à partir d'un potentiel sphérique symétrique donne elle une meilleure approximation dans le cas où les nanoparticules sont peu nombreuses. Si leur nombre est trop important, les nanoparticules vont interagir entre elles et on ne peut plus les traiter indépendamment les unes des autres. Il y a donc une limite de « solubilité » qui une fois dépassée, demande l'utilisation d'un troisième modèle appelé approximation du potentiel cohérent. La conclusion de ces différentes études est que les nanoparticules vont pouvoir selon les cas augmenter ou diminuer le facteur de puissance du matériau. Cela dépendra de la concentration des nanoparticules, de leur potentiel vis-à-vis de la matrice hôte et de leur position par rapport au niveau de Fermi. Une remarque également intéressante est que contrairement aux phonons qui ne requièrent pas une forme particulière pour être diffusés, il semble que les électrons soient eux plus sensibles. Dans l'étude de Zebarjadi et al. ^{ZEB 2010}, il est observé que la mobilité des porteurs va être moins diminuée si la distribution en taille des nanoparticules est étroite (0,1 nm pour des particules de 1nm). Ce résultat est intéressant car en effet, une des stratégies pour les générations de nanocomposites à venir sera donc d'augmenter la mobilité des porteurs en réduisant l'impact que les joints de grains ont sur eux. Le groupe de recherche de Kanatzidis a dans ce but eu l'idée d'incorporer des nanodots dans le matériau PbTe déjà nanostructuré ce qui expérimentalement montre une augmentation de la mobilité des porteurs de charge ^{SOO 2008}.

Parmi les voies ouvertes par la nanostructuration, celle du filtrage d'énergie est prometteuse. L'idée du filtrage d'énergie vient du fait que les porteurs de charge ayant une faible énergie vont diminuer la valeur du coefficient Seebeck. Le pouvoir thermoélectrique peut donc être amélioré si une barrière de potentiel permet de s'affranchir de ces porteurs de charge de faibles énergies. Le but est donc d'introduire des mécanismes de diffusion supplémentaires qui seront dépendant de l'énergie. Ceci est rendu possible par la barrière d'énergie que constituent les nanoprecipités qui filtreront les porteurs de charge de faible énergie mais laisseront passer les porteurs plus énergétiques, comme le montrent les calculs théoriques de Faleev et Léonard ^{FAL 2008}. Dans cette étude les calculs sont basés sur le concept du « band-bending » causé à l'interface métal/semiconducteur où le métal est la nanoparticule et le semiconducteur la matrice hôte. Il en ressort qu'effectivement le coefficient Seebeck peut fortement augmenter grâce à la diffusion des électrons de faible énergie, mais ce essentiellement pour des taux de dopage importants (alors que les plus faibles taux de dopage permettront une meilleure diffusion des phonons). Les travaux traitant de filtrage énergétique sont de plus en plus nombreux ^{NAR 2012, ZID 2006, VAS 2004} et exhibent des résultats en accord avec la théorie, comme le montre Heremans ^{HER 2004, HER 2005}.

Jouer avec la densité d'état des porteurs est également possible avec les nanoprecipités. Si ces nanoprecipités inclus dans la matrice hôte créent un niveau d'énergie compris dans la bande de conduction ou de valence, il y a un effet de résonance et un maximum local de densité d'états, ceci augmentant le coefficient Seebeck du matériau. Là encore, les travaux de Heremans ^{HER 2008} montrent expérimentalement la faisabilité de cet effet résonnant dans le système PbTe. Dans ces travaux, du thallium est utilisé comme nanoparticule. Celui-ci introduit un niveau résonnant proche de la bande de valence du PbTe et puisque le niveau de Fermi de ce matériau (type p) est également proche de la bande de valence, le pouvoir thermoélectrique du matériau est largement amélioré et le ZT final du matériau passe de 0.7 initialement à 1.5 avec le dopage au thallium. Cependant, cet élément étant très toxique, l'utilisation d'un tel nanocomposite est remise en cause. Mais l'effet résonnant est prouvé, et reste à l'utiliser dans d'autres systèmes.

Si l'on se penche maintenant sur le cas du Bi_2Te_3 , on trouve également de nombreux travaux qui traitent de la nanostructuration. Le but ici ne va pas être d'en faire une liste exhaustive, mais plutôt de dégager les pistes qui ont été suivies jusqu'à présent pour améliorer le facteur de mérite du matériau. Tout d'abord, on peut s'intéresser au tellurure de bismuth obtenu en solution. Cette méthode de synthèse montre son efficacité à obtenir une poudre nanométrique, comme pour Dirmyer et al. ^{DIR 2009} qui utilisent une synthèse liquide avec des chaînes carbonées. Selon la longueur de cette chaîne et la température de synthèse, la taille des nanoparticules formées varie entre 17 et 98 nm. Soni et al. utilisent la méthode polyol pour fabriquer des nanoplaquettes de quelques nanomètres d'épaisseur pour un diamètre d'environ 1 μm ^{SON 2012}. Les meilleurs résultats sont obtenus pour le composé $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ et sont attribués à l'effet de filtrage des électrons de faible énergie par les joints de grains abondants. D'autres auteurs procèdent à un mélange de poudres de différentes granulométries ^{NI 2005, GOT 2008}. Une synthèse hydrothermale est dans un premier temps effectuée avant de mélanger les nanoparticules résultantes avec de la poudre plus grossière (commerciale ou fabriquée par fusion de zone). Des disparités sur les résultats sont observées. Dans un premier cas ^{GOT 2008}, l'ajout de nanoparticules n'apportera aucun bénéfice car va considérablement diminuer le nombre de porteurs de charge et ainsi faire croître la résistivité électrique. Pour Ni et al. ^{NI 2005} la diminution de conductivité thermique de réseau grâce à la diffusion des phonons via les nanoparticules est plus importante que l'augmentation de résistivité électrique, conduisant à un meilleur facteur de mérite.

Cependant, concernant cette dernière étude, des doutes sont émis quant aux directions de mesure (cf épaisseur d'échantillon annoncée trop faible pour une mesure de diffusivité thermique utilisant la méthode LFA). De plus, un point commun très important à noter parmi ces quatre travaux cités est la valeur de densité du matériau final soumis aux mesures thermoélectriques. Dans chacun des cas, la densité finale est située aux alentours de 87% de la densité théorique. Or une densité si faible ne reflète pas la réalité, la porosité influant grandement les valeurs de conductivités thermique et électrique. Cela souligne tout de même le fait que densifier le tellure de bismuth avec une granulométrie nanométrique n'est pas quelque chose d'évident et ce problème sera abordé plus tard dans ce manuscrit.

La méthode de melt-spinning est également largement étudiée. Wan et al. ^{WAN 2011} mettent en évidence l'influence de la vitesse de refroidissement sur les propriétés. Des nanodomains sont observés dans les échantillons mais une vitesse plus importante conduit à une diminution du nombre de porteurs de charge (suite aux problèmes inhérents de vaporisation). Finalement, un facteur de mérite maximal de 0.93 est obtenu à 420K. Une autre étude montre également un facteur de mérite important à cette température ^{XIE 2013} pour le composé $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$. Le melt-spinning permet d'obtenir des nanocristaux de 10-20 nm mais là encore, en comparaison avec un échantillon de référence obtenu par zone melting, le pouvoir thermoélectrique est fortement réduit, dû à une forte évolution du nombre de porteurs de charge. Bien que montrant des valeurs de ZT faisant parties des meilleures pour un n- Bi_2Te_3 , la méthode de melt-spinning ne semble, dans un premier temps, pas forcément adaptée à tirer profit de la nanostructuration et à révolutionner le matériau. Fan et al. vont eux utiliser le melt-spinning pour obtenir le Bi_2Te_3 nanométrique, et le mélangent avec une poudre micrométrique, comme vu précédemment ^{FAN 2011}. Les résultats sont plus encourageants dans cette étude, le ZT étant aux alentours de 1.1 à température ambiante. A noter que cette fois, les échantillons ont tous une densité supérieures à 95% de la densité théorique.

Pour clore cette partie sur la nanostructuration, nous pouvons évoquer les nanocomposites plus originaux, tels que ceux utilisant des particules d'alumine (Al_2O_3), de carbure de silicium (SiC), ou bien des nanotubes de carbone (CNT). L'incorporation d'alumine nanométrique au sein d'une matrice de Bi_2Te_3 via un procédé polyol a été étudiée récemment par Kim et al. et l'homogénéité de la dispersion des particules est satisfaisante ^{KIM 2012}. La diminution de la conductivité thermique de réseau est faible et un léger gain de pouvoir thermoélectrique est constaté ce qui suffit à augmenter légèrement le ZT final. La valeur initiale (sans alumine) de ZT étant cependant très faible (0,16 à 300K), la valeur bien qu'améliorée avec les nanoparticules d' Al_2O_3 reste également faible (0,2 à 300K). Cependant, il pourrait sembler intéressant d'appliquer ce « dopage » pour un système $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ initialement plus performant. L'effet des nanoparticules de SiC montre quant à lui un comportement similaire, à savoir diminution de conductivité électrique et conductivité thermique ainsi qu'une augmentation du pouvoir thermoélectrique, selon plusieurs auteurs ^{ZHA 2008, LIU 2011, LI 2006}. Liu et al. qui étudient l'effet des nanoparticules de SiC à la fois sur le Bi_2Te_3 type p et type n constatent un effet bénéfique du dopage uniquement pour le type p, le ZT final du type n étant similaire avant ou après dopage. L'explication émise est la création de jonctions p-n à l'interface nanoparticule-matrice qui vont consommer des porteurs de charge. En effet, le SiC est un semi-conducteur de type p s'il est fritté en atmosphère réductrice et de plus, bien que le volume de nanoparticules soit faible, l'interface avec la matrice est elle bien plus grande due à la taille nanométrique. Le pouvoir thermoélectrique va donc augmenter au détriment de la résistivité électrique qui va elle fortement augmenter. Une

réduction de la conductivité thermique est cependant observée pour les deux types de matériaux due à la diffusion des phonons. Dans leur étude, Zhao et al. ^{ZHA 2008} attribuent l'évolution du pouvoir thermoélectrique avec le dopage à une oxydation du Bi_2Te_3 , l'oxygène pouvant venir d'une fine couche présente sur les nanoparticules. Finalement, des essais de dopage avec des CNT ont été très récemment entrepris. Une première étude de Bark et al. ^{BAR 2013} montre un mélange de Bi_2Te_3 et CNT avec différents ratios. Il apparaît clairement une augmentation importante de la résistivité électrique avec la concentration de CNT, comme on peut s'y attendre, avec parallèlement une augmentation de pouvoir thermoélectrique. S'ensuit un facteur de puissance évoluant très peu jusqu'à 20% en volume d'ajouts de CNT, puis chutant ensuite. Les résultats obtenus par Kim et al. ^{KIM 2013} sont eux plus aboutis. Les CNT commerciaux reçus subissent un traitement spécifique en solution afin de se voir attacher des groupes carboxyles. Les ions Bi et Te sont ensuite rajoutés dans la solution afin de pouvoir venir se fixer sur ces groupes et croître par nucléation, le but étant d'avoir une interface forte entre Bi_2Te_3 et CNT mais aussi d'éviter l'agglomération des CNT. Cette fois, bien que l'on note également une augmentation de la résistivité électrique pour le nanocomposite CNT/ Bi_2Te_3 due à une concentration de porteurs moindre, les augmentations de coefficient Seebeck et de mobilité de porteurs couplés à la notable diminution de conductivité thermique vont permettre de fortement augmenter le facteur de mérite. Celui-ci passe en effet de 0,3 à 0,5 à température ambiante. Là encore, on peut imaginer des résultats plus performants si le Bi_2Te_3 était remplacé par l'alliage ternaire $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$.

Conclusion

Au cours de ce chapitre ont été présentés le principe de la thermoélectricité avec les propriétés de transport au cœur du solide, ainsi qu'un état de l'art sur le matériau étudié pendant cette thèse, le tellure de bismuth Bi_2Te_3 et ses alliages associés. Nous avons vu que la littérature est très abondante sur ce matériau et que les propriétés de celui-ci sont très « capricieuses ». Les conditions expérimentales jouent un rôle capital pour les propriétés thermoélectriques finales et de grandes disparités de résultats sont observées selon les sources. Si nous considérons la concentration de porteurs de charge d'un matériau de composition définie, celle-ci sera par exemple différente si le matériau est obtenu par fusion des éléments ou par synthèse mécanique. Le matériau étant anisotrope, il faut également en tenir compte pour caractériser les échantillons dans la « bonne » direction, ce qui semble parfois avoir été omis dans certaines études, les résultats n'ayant alors plus de sens physique.

A température ambiante, les meilleurs facteurs de mérite pour le n- Bi_2Te_3 sont situés aux alentours de 0.8-0.9. D'autres valeurs plus hautes sont annoncées, telles celles de Yamashita et al. ^{YAM 2003} qui atteignent 1.14. Cependant, ces résultats datant d'une dizaine d'année n'ont jamais été reproduit. La complexité de reproductibilité étant probablement liée à la synthèse faisant intervenir un nombre important de dopant dans de très petites quantités.

Finalement, la nanostructuration semble être une voie encourageante afin d'améliorer le facteur de mérite du Bi_2Te_3 et des matériaux thermoélectriques en général. Les processus d'interactions des porteurs de charge et des phonons avec des objets « nano » étant néanmoins encore peu compris, les progrès à faire dans ce domaine sont encore probablement grands. La théorie annonce en effet des phénomènes physiques originaux tels que le filtrage d'énergie ou bien

encore la résonance, capables chacun d'augmenter le pouvoir thermoélectrique d'un matériau, mais n'étant pour l'instant que peu observé en pratique.

Chapitre 2

*Techniques de synthèse, mise en forme
et caractérisation*

Chapitre II : Techniques de synthèse, mise en forme, et caractérisation

Dans ce chapitre nous allons présenter le processus d'obtention d'un matériau et comment caractériser à la fois sa structure et ses propriétés de transport. Dans un premier temps, nous nous pencherons sur les méthodes de synthèse, quels sont leurs avantages et inconvénients et ce qui a guidé nos choix, puis nous verrons ensuite la méthode de mise en forme. Dans un second temps, nous présenterons les différents appareils nécessaires pour caractériser les échantillons.

Synthèse des matériaux

Au cours de ce travail de thèse, trois méthodes de synthèse vont être utilisées. La méthode de synthèse rencontrée en quasi-totalité au cours de ces travaux est la méthode dite de synthèse mécanique ou mécano-synthèse. Nous nous focaliserons donc sur une description plus détaillée de ce mode de synthèse. Une autre technique testée est celle consistant à mélanger les précurseurs dans un tube qui sera alors scellé sous vide et qui sera chauffé de manière à obtenir une fusion totale ou partielle de tous les éléments. Finalement, une troisième technique mélangeant les deux premières sera testée dans le cadre de la collaboration avec l'Institut Jean Lamour de Nancy. Le composé sera synthétisé par mécano-synthèse, puis sera de nouveau porté à fusion avant de subir un refroidissement ultra rapide via melt-spinning. Voyons maintenant chacune des méthodes de manière plus approfondie.

Mécano-synthèse

Qu'est-ce que la mécano-synthèse ? Cette technique développée à partir du milieu des années 1960 dans les laboratoires de l'INCO (International Nickel Company) ^{BEN 1990} permet la synthèse d'un matériau à partir de précurseurs sous forme de poudre ou bien même sous forme de copeaux de taille avoisinant le centimètre. Ces précurseurs sont placés dans une enceinte close, appelée bol de broyage, ce dernier contenant un certain nombre de billes. Le système est soumis à un mouvement rotatoire qui va conférer une grande énergie cinétique aux billes. Lorsque les précurseurs sont au milieu d'un choc entre les billes, l'énergie acquise par ces dernières leur est alors transférée. Une énergie cinétique (mécanique) suffisante va permettre une réaction chimique entre les précurseurs. Le matériau final obtenu est sous forme de poudre, et est homogène. Le principe est simple et ressemble à une recette de cuisine où il suffit de mélanger les ingrédients, faire tourner le tout, et récupérer le résultat. Cependant, obtenir un matériau via mécano-synthèse n'est pas une tâche si aisée. De nombreux paramètres vont en effet entrer en jeu et vont contribuer au bon fonctionnement ou non de la synthèse. Parmi ces paramètres on trouve tout d'abord l'appareillage utilisé, la contenance des bols, le rapport volume de billes/volume de poudre, le volume libre restant, la taille des billes de broyage, la vitesse de rotation, le temps de broyage, l'environnement (sec ou humide) et la température.

L'appareil utilisé au cours de cette thèse est une pulverisette 7 premium line de marque Fritsch pouvant contenir des bols de broyage de 20, 40 ou 80 mL. Les bols et les billes de broyage seront

constitués de carbure de tungstène WC, matériau présentant une très grande dureté (9 sur l'échelle de Mohs) et une grande inertie chimique. Les bols et billes peuvent cependant être réalisés à partir d'autres matériaux, comme de l'agate, du nitrure de silicium, zircone, acier chromé, polyamide ou bien corindon. La vitesse de rotation du broyeur est comprise entre 0 et 1100 tours par minute, et les billes utilisées ont un diamètre compris entre 1,6 et 10 mm. La machine fait partie de la gamme dite de broyeur planétaire. Les bols de broyage tournent en effet autour de deux axes : celui du broyeur et leur propre axe, comme représenté sur la figure 1, faisant penser aux mouvements de révolution des planètes. Les sens de rotation des bols autour des axes sont différents, afin d'optimiser le mouvement des billes au sein du bol. Il est à noter que les broyeurs planétaires ne sont pas le type de broyeur le plus énergétique. En effet, un autre type de broyeur appelé « shaker » va engendrer un nombre de collisions entre billes et poudre bien plus important malgré une vitesse de billes plus faible. Un dernier grand type de broyeur existe : les attriteurs. Ils sont cependant rencontrés en majorité en industrie de par leur grande capacité de production, celle-ci pouvant aller de 0.5 à 40 kg en une fois. Pour de plus amples descriptions des différents types de broyeurs, le lecteur intéressé pourra se référer aux travaux de Suryanarayana ^{SUR 1998}. Nous allons maintenant voir l'impact des différents paramètres de broyage sur la synthèse.

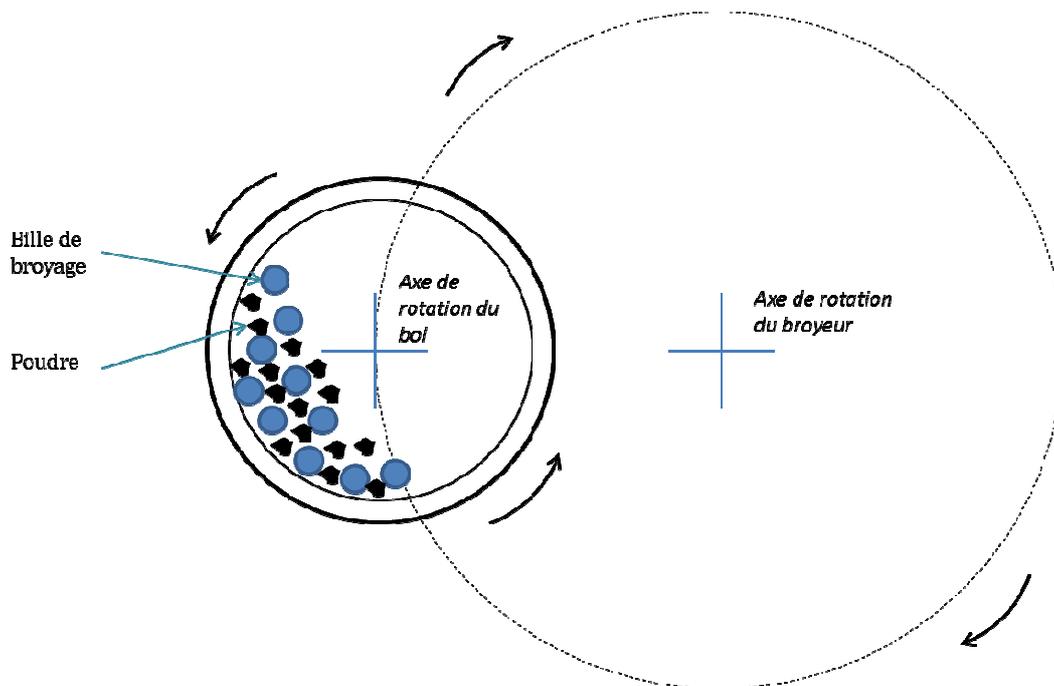


Figure 12 - Mouvement planétaire du système de mécano-synthèse utilisé

Pour commencer, nous avons évoqué l'appareillage utilisé. Selon la matière composant les bols et billes de broyage, des résultats différents peuvent être obtenus. Tout d'abord, le matériau constituant le bol et les billes de broyage étant de composition chimique différente de la poudre à synthétiser, il peut y avoir un risque de contamination par dégradation de celui-ci. En effet, si la poudre en présence est abrasive (poudre de silice par exemple), celle-ci a une forte probabilité de dégrader les éléments de broyage (bol + billes). La forme du bol semble également avoir un impact sur la qualité et le temps de la synthèse. Des tests ont été effectués sur le matériau Si-Ge dans deux bols différents ayant un fond plat et un fond arrondi respectivement ^{HAR 1992}. Il se

trouve que le temps pour obtenir le même résultat (même intensité et forme des pics de diffraction) est quasiment deux fois plus court pour le bol possédant un fond plat.

La vitesse de broyage est un des paramètres les plus influents sur le processus. On conçoit facilement que plus celle-ci sera grande, plus les billes acquerront une énergie importante qui pourra être transmise à la poudre. Il existe pourtant certaines limitations dont on doit tenir compte. Si par exemple dans un broyeur planétaire, comme utilisé dans cette thèse, la vitesse de rotation est trop rapide, alors les billes seront plaquées contre les parois internes du bol et le nombre de chocs billes/poudre sera considérablement réduit. Le mouvement aléatoire des billes est perdu. Il y a donc une vitesse critique à ne pas dépasser mais dont on doit se rapprocher le plus possible afin d'avoir un transfert d'énergie maximal entre billes et poudre. Un autre fait rencontré dans le cas des hautes vitesses de rotation est l'augmentation de la température du bol. Ceci peut être un problème et un avantage. Dans certains cas, une augmentation de température favorisera une diffusion entre les poudres et améliorera l'homogénéité de l'alliage formé. Dans d'autres cas ce phénomène va apporter de nombreux soucis. Comme le montrent les travaux de Kaloshkin et al. ^{KAL 1997}, l'élévation de température va amener à la décomposition de phases métastables formées pendant le broyage. Une recristallisation dynamique de nanocristaux peut aussi se produire et ainsi engendrer une croissance cristalline, comme rencontré par Kuhrt et al. ^{KUH 1993}, et ce malgré le broyage. La température est donc elle aussi un paramètre de broyage, mais plus difficilement contrôlable. Finalement, une vitesse trop grande peut tout simplement endommager l'équipement mais à contrario, une vitesse trop faible ne permettra pas la synthèse de l'alliage car trop peu énergétique.

Le temps de broyage est lui aussi un facteur qui est très important. C'est le temps qui jouera principalement sur ce qu'on veut obtenir : phase, taille des particules... Néanmoins, ce paramètre est interdépendant avec les autres énoncés précédemment, tel que la vitesse de rotation. Un broyage à 600 rpm (tours par minute) nécessitera par exemple moins de temps qu'à 300 rpm. Un temps de broyage trop court ne permettra pas forcément la formation de l'alliage mais un temps trop long peut également être néfaste. En effet, dans le cas où une contamination de la poudre par dégradation des éléments de broyage est constatée, cette dernière sera d'autant plus importante que le temps de broyage sera long.

Tout aussi déterminant, la taille des billes utilisées doit être pensée avant de lancer une synthèse. En effet, pour accumuler suffisamment d'énergie, les billes doivent avoir une masse volumique élevée, directement fixée par le matériau utilisé, mais également une taille suffisamment grande. Ainsi l'énergie transférée à la poudre n'en sera que plus grande. Mais là encore, une taille critique apparaît. Si la taille des billes devient trop grande, alors c'est le nombre de chocs qui sera diminué (car moins d'espace libre et nombre réduit de billes) et la poudre résultante pourra alors avoir des compositions totalement différentes. C'est le cas rencontré par Lai et Lu ^{LAI 1998} où un mélange de Ti-Al est étudié. Si les billes de broyage possèdent un diamètre de 15mm, une solution solide d'aluminium dans le titane est formée. Cependant, dans les mêmes conditions mais avec des diamètres de bille de 20 et 25 mm, le résultat est un mélange de titane et d'aluminium, aucune réaction n'a été observée entre les deux éléments, même pour des temps de broyage plus longs. De manière générale, il est également observé qu'une taille de bille plus petite va conduire à une amorphisation de la poudre. C'est le cas pour Ti-Al où la poudre finale est amorphe lorsque les billes utilisées ont un diamètre de 8mm, mais non pour des billes de diamètre 12mm ^{PAR 1992, GUO 1994}. De telles observations ont été

faites par d'autres auteurs étudiant le système Pd-Si ^{PAD 1991} et où il est émis la théorie que les billes plus petites vont induire des forces de friction plus importantes amenant à l'amorphisation des poudres. L'utilisation de billes avec différents diamètres dans le même bol est préconisé par certains ^{TAK 1996} afin de conserver les mouvements et donc les chocs aléatoires et d'éviter les « chemins » préférentiels tracés par les billes de même diamètre.

Nous commençons à présent à comprendre que la mécano-synthèse n'est pas une recette simple. Un autre paramètre est le BPR (Ball to Powder Ratio) représentant le volume de billes par rapport au volume de poudre. De nombreuses études ont été effectuées avec des BPR variant de 1:1 (volume bille = volume poudre) à 220:1 (volume de billes 220 fois supérieur au volume de poudre) ^{CHI 1997, KIS 1996}. Dépendamment des broyeurs utilisés, le BPR varie en général de 10:1 à 100:1 pour les petites et grandes quantités respectivement. L'effet du BPR va essentiellement se manifester sur le temps de broyage nécessaire. Plus celui-ci est important, plus le temps de synthèse sera court. En effet, utiliser un haut BPR va permettre d'accroître le nombre de collisions entre billes et poudre et ainsi de transférer l'énergie en un temps réduit. Cet effet a été mis en évidence dans l'étude de Suryanarayana et al. ^{SUR 1992} toujours basée sur le mélange Ti-Al. Des résultats identiques sont obtenus en 7, 2 et 1 heures pour des BPR respectifs de 10:1, 50:1 et 100:1. La valeur de BPR est donc importante mais dans le même principe, un autre facteur important est le volume libre restant dans l'enceinte du bol. L'alliage se formant grâce à une énergie mécanique, il faut bien entendu laisser suffisamment d'espace libre aux billes pour acquérir cette énergie. Un volume libre trop grand ne permettra pas d'obtenir un bon rendement de formation de l'alliage et provoquera un échauffement plus important car le nombre de chocs bille-bille accroîtra (on accroît également le risque de casser les billes). Quant à un volume libre trop petit, le libre parcours moyen des billes sera trop faible et ces dernières ne pourront pas avoir l'énergie nécessaire pour former l'alliage. Généralement, il est accordé qu'un espace libre de 50% de la contenance du bol doit être maintenu ^{SUR 2001}.

L'atmosphère est le dernier paramètre à prendre en compte pour comprendre comment les conditions de synthèse influent sur le broyage. L'effet majeur d'une atmosphère incontrôlée va être une contamination de la poudre par l'oxygène ou même l'azote. Il peut être néanmoins utile d'utiliser ces gaz si l'on veut obtenir des oxydes, des nitrures, ou bien même des hydrures comme il l'est montré dans diverses publications ^{CAL 1992, CHE 1996}. Si on veut s'affranchir de ces contaminations, il est préférable de manipuler sous atmosphère d'argon ou d'hélium, ces gaz ne réagissant pas avec les poudres. Un autre moyen de changer l'atmosphère est d'utiliser un liquide pour remplacer le gaz. Ce procédé est principalement utilisé pour deux raisons : la première est d'éviter l'agglomération des poudres, surtout si celles-ci sont ductiles, et la seconde est qu'un milieu liquide va favoriser une granulométrie plus fine. Liu et Lai ^{LAI 1998} montrent que l'utilisation d'acide stéarique va fortement diminuer la taille de leurs particules. Pour 1% en masse de liquide, la taille moyenne des grains est de 500 μm , contre 10 μm de moyenne lorsque 3% en masse de ce même liquide est utilisé. LeBrun et al. ^{LEB 1990} montrent eux aussi que pour un temps de broyage donné, la granulométrie peut perdre plusieurs ordres de grandeur. Avec au départ une taille moyenne de 1000 μm sans liquide, les particules atteignent finalement 18 μm avec l'utilisation de liquide. Les plus utilisés sont l'acide stéarique ^{SUR 1990, WOL 1996}, le benzène ^{IMA 1996, LEE 1996}, le méthanol ^{ZDU 1990, SAJ 1995} et l'éthanol ^{HUA 1997}.

Nous venons de passer en revue les différents paramètres influençant la mécano-synthèse. Nous allons maintenant nous attarder à comprendre ce qu'il se passe pendant un cycle de broyage.

Suryanarayana décrit de façon complète le mécanisme simultané de broyage et d'alliage lors du processus de mécano-synthèse ^{SUR 2001}. Durant le broyage, les poudres (deux précurseurs par exemple) subissant une collision entre deux billes sont continuellement aplaties, agglomérées, fracturées, agglomérées à nouveau et ainsi de suite. Les poudres qui ont initialement la tendance à être molles sont déformées plastiquement et se fracturent, créant ainsi de nouvelles surfaces de contact favorisant l'agglomération des deux espèces. Nous avons donc à ce stade un composite constitué de couches des deux précurseurs, dans des proportions inhomogènes, comme montré sur la figure 2, émanant des travaux de Suryanarayana ^{SUR 2001}.

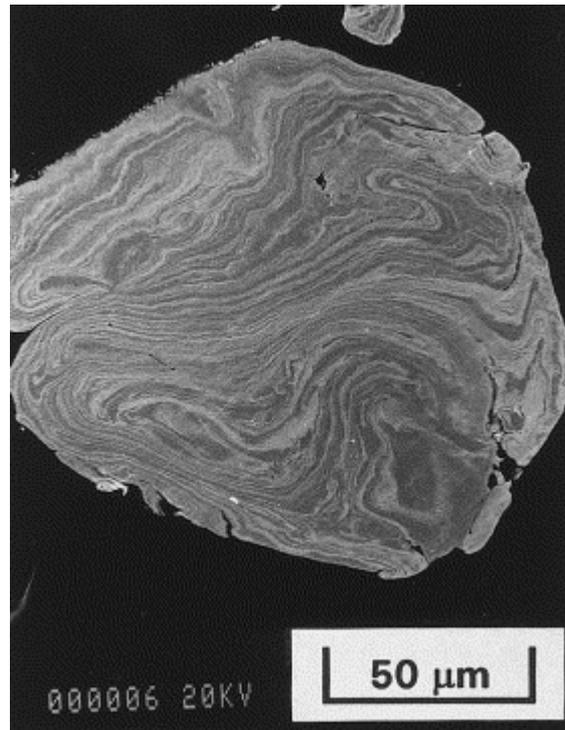


Figure 2 - Image obtenue par MEB d'un mélange Ag-Cu (ductile-ductile) durant la mécano-synthèse. Les éléments sont enchevêtrés.

Au fur et à mesure du temps, les particules composite sont durcies mécaniquement et vont de plus en plus se fracturer de manière fragile, jusqu'à ce que le phénomène de fracture devienne prédominant devant le phénomène d'agglomération. Finalement, un équilibre est atteint après un certain temps lorsque le taux d'agglomération qui tend à augmenter la taille moyenne des particules est compensé par le taux de fracturation qui lui fait décroître cette taille moyenne. Toutes les particules formées possèdent alors la même composition, c'est-à-dire les mêmes proportions que les poudres qui ont été mélangées, et ont atteint une dureté maximale due à l'accumulation des défauts pendant les déformations subies. Une synthèse mécanique s'accompagne inévitablement de nombreux défauts de structures tels que des dislocations, des sites vacants, des défauts d'empilement, ainsi qu'un nombre de joints de grains accrus. En effet, la mécano-synthèse est reconnue pour facilement créer des nanocristallites ^{KOC 1993, SUR 1995} d'où des concentrations en joints de grains ou sous joints de grains très importantes. On notera un chiffre intéressant, seulement 0.1 à 1% de l'énergie totale des billes est utilisée pour réduire la taille des poudres, le reste étant dissipée en chaleur majoritairement ou bien servant aux déformations plastiques et élastiques des particules.

Avant de clore cette partie concernant la mécano-synthèse, nous insisterons sur le fait que selon les propriétés mécaniques de nos précurseurs initiaux, la synthèse aura lieu plus ou moins facilement. Le cas le plus idéal est de seulement avoir des précurseurs ductiles. Comme nous venons de le voir lors de la description du mécanisme de mécano-synthèse, celle-ci s'effectue via des déformations et des agglomérations successives entre poudres, jusqu'à ce que ces dernières finissent par interpénétrer l'une dans l'autre et forment l'alliage. Ces déformations ne sont possibles que dans le cas de matériau ductile. Il a été montré par Benjamin ^{BEN 1976} qu'une quantité d'au moins 15% en matériau ductile est nécessaire pour former l'alliage. Dans le cas d'un mélange de poudres ductile-fragile, souvent rencontré lorsqu'un précurseur se trouve être un oxyde, le mécanisme est légèrement différent. La poudre fragile sera continuellement broyée et verra sa taille moyenne décroître de plus en plus. Ce composé fragile sera alors piégé dans la poudre ductile qui elle subit les déformations plastiques. Cependant, la distribution n'est dans un premier temps pas uniforme, le composé fragile étant situé majoritairement à la surface du composé ductile. L'épaisseur des lamelles d'élément ductile formées doit être suffisamment faible pour améliorer l'homogénéité du mélange. Ce n'est finalement que lorsque le composé ductile devient lui-même fragile par durcissement que l'on peut obtenir un mélange complètement homogène entre les deux poudres. Le dernier cas faisant intervenir des poudres uniquement fragiles est plus délicat à traiter. En effet, si les poudres ne peuvent subir de déformations plastiques, il n'y aura alors pas d'agglomérations entre elles et l'interaction semble donc dans un premier temps impossible. Un alliage de Si-Ge a néanmoins réussi à être formé ^{DAV 1987}. Le matériau le plus dur, Si, est progressivement incrusté dans le Ge, lui aussi fragile mais légèrement moins que le silicium. De plus, il existe un effet de limite de fragmentation montré par Harris stipulant qu'à partir d'une taille suffisamment petite, la poudre adopte un comportement fragile ^{HAR 1967}. Bien que plus difficile, il est donc tout de même possible de former un alliage avec des composés ayant un comportement mécanique fragile.

La mécano-synthèse est une technique permettant la synthèse de nombreux matériaux et ce dans de grandes quantités si nécessaire. Sa fiabilité et sa reproductibilité sont grandes de par l'homogénéité des poudres obtenues. Cependant, les paramètres à optimiser sont nombreux et peuvent prendre du temps à être déterminés. Derrière sa simplicité de mise en œuvre, la mécano-synthèse est donc une vraie science à part à ne pas prendre à la légère. Les conditions expérimentales retenues au cours de cette thèse seront explicitées dans le prochain chapitre afin de rentrer plus en détails dans leurs déterminations.

Synthèse par fusion des éléments

Plus facile à décrire, la méthode consistant à placer chacun des éléments au-dessus de son point de fusion est également plus « simple » que la mécano-synthèse dans un premier temps. Effectivement, les seuls paramètres rentrant en compte sont la température à laquelle sont exposés les précurseurs, le temps, et la vitesse de chauffe/refroidissement.

Les différents éléments sont pesés selon la stœchiométrie voulue et placés dans un tube en silice. L'air en est ensuite évacué et lorsqu'un vide suffisant est obtenu, le tube est scellé, tel que représenté sur la figure 4a. Le tube est ensuite placé dans un four et subira le cycle thermique suivant :

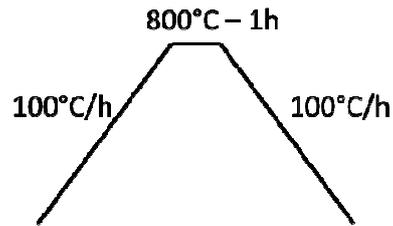


Figure 3 – Cycle thermique utilisé pour synthèse via tubes scellés

Une fois le cycle terminé, le lingot de matériau formé est récupéré puis broyé à la pulverisette décrite ci-dessus, utilisant une vitesse de rotation de 400 tours par minute pendant un temps de 8 minutes (4 cycles de 2 minutes entre lesquels on change le sens de rotation du plateau du broyeur). En effet, le lingot obtenu n'est pas dense et ne possède pas de géométrie précise. Il faut le mettre en forme.

Le désavantage d'utiliser cette méthode de synthèse est sa durée plus longue que la mécano-synthèse (environ 17h pour ce cycle) ainsi qu'un problème d'évaporation du tellure qui va se condenser en fines gouttelettes ou en « ruban » le long des parois du tube, comme montré sur la figure 4b et 4c, entraînant une modification de la stœchiométrie du lingot.

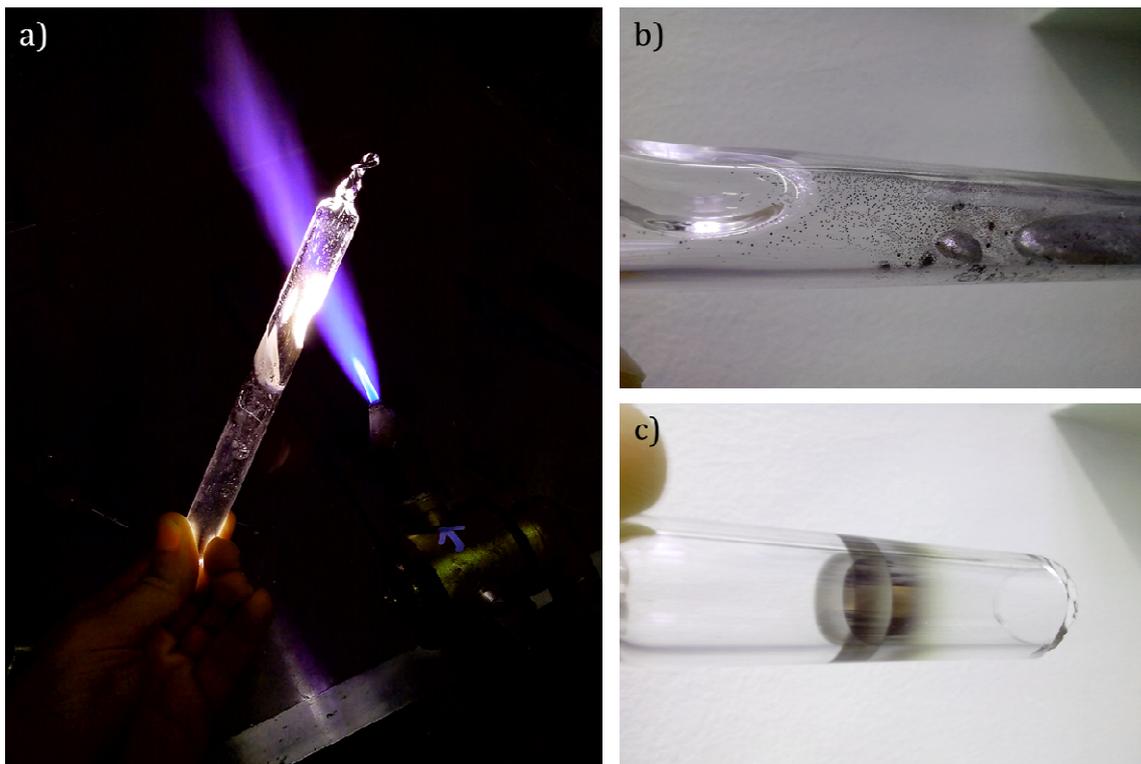


Figure 4 – a) Scellage du tube, b) Fines gouttelettes condensées, c) Ruban de matière évaporée lors du scellage

Melt-Spinning

Des essais de melt-spinning, ou trempe sur roue, ont été effectués en collaboration avec le laboratoire IJL de Nancy. L'idée de base de cette méthode est d'obtenir un refroidissement ultra rapide du matériau porté à fusion, de l'ordre de 10^7 K.s^{-1} . Elle fut élaborée à la fin des années 1960 par Pond et Maddin ^{PON 1969} et trouve désormais de nombreuses applications.

Le principe de fonctionnement est illustré par la figure 5. Le matériau souhaité est placé dans un réservoir chauffé de manière à être sous forme liquide. Au moment voulu, une surpression est appliquée dans le réservoir et le matériau est dégagé par une buse et va directement couler sur la roue fabriquée à partir d'un métal très bon conducteur thermique (cuivre). Cette dernière tourne à très grande vitesse et est refroidie par de l'eau ou de l'azote liquide. Le matériau en fusion va subir un refroidissement très brutal et est finalement récupéré sous forme de rubans, plus ou moins larges mais d'épaisseur très fine. L'objectif d'un tel refroidissement est de figer les atomes dans un état proche duquel ils sont à l'état liquide afin d'avoir des structures nanocristallines (et/ou amorphe). On notera que la microstructure n'est cependant pas homogène selon la position sur le ruban. En effet, la face du ruban qui a été en contact avec la roue a subi un refroidissement plus rapide que la face supérieure, engendrant des différences de structure. Ceci est visible à l'œil nu, avec la face en contact mat, alors que la surface « libre » possède un aspect plus brillant.

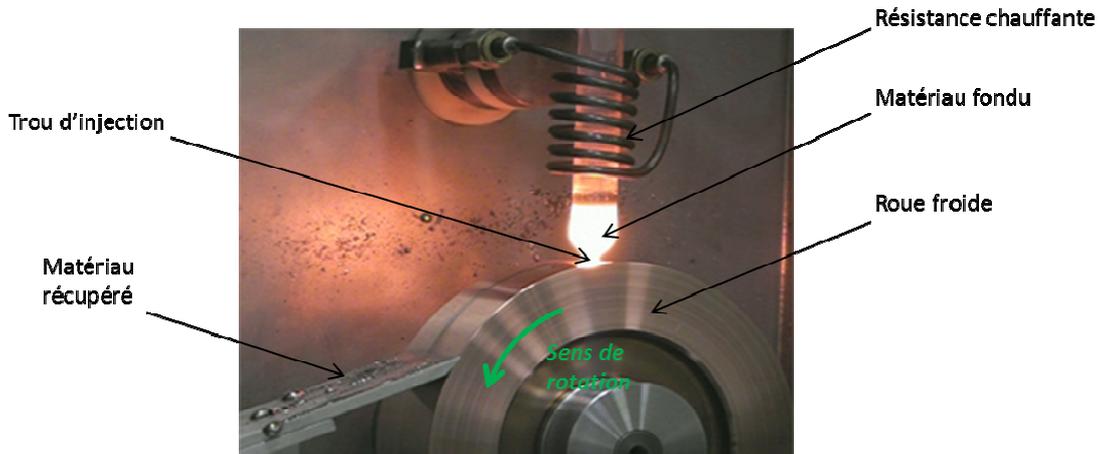


Figure 5 - Principe illustré de la méthode de melt-spinning

Les paramètres réglables pour un essai de melt-spinning sont tout comme pour la mécano-synthèse nombreux. Tout d'abord, il y a la taille d'ouverture du réservoir par laquelle va couler le liquide. Plus celle-ci sera large, plus la quantité de liquide versée sera grande et le risque est d'avoir un ruban final trop épais dont les faces auront refroidies à des températures très différentes. La surpression appliquée pour évacuer le liquide aura le même effet. Si elle est trop grande, le liquide coulera trop vite et ne sera pas refroidi de manière homogène. La vitesse de rotation de la roue est évidemment un paramètre très important. Plus elle tournera vite, plus le contact avec le liquide sera ponctuel et le refroidissement rapide.

Mise en forme de la poudre

Frittage par Spark Plasma Sintering SPS

Après avoir obtenu la poudre, celle-ci doit être densifiée avant d'être caractérisée. Afin de conserver une taille de grains fine, le frittage par la technique SPS est utilisé. Le matériau pulvérulent est placé dans un moule conducteur en graphite ou en WC, et l'ensemble est soumis simultanément à une pression uniaxiale et à un fort courant pulsé, comme montré sur la figure 6b. La différence entre la technique SPS et un système de presse à chaud classique réside dans la façon dont est chauffé le matériau. Alors que le chauffage s'effectue par radiation lors d'un pressage à chaud, celui-ci s'effectue par effet Joule dans le cas de la SPS, ce qui permet d'obtenir des vitesses de chauffe très grandes.

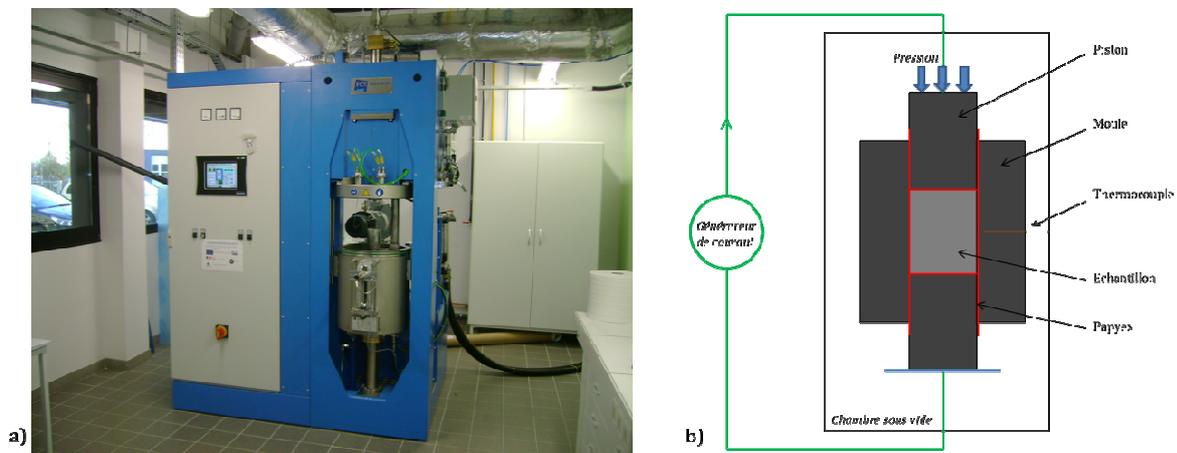


Figure 6 – a) Appareil de frittage Flash, b) Principe de fonctionnement du SPS

Si le matériau est conducteur, comme c'est le cas pour $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$, le courant passe à la fois par le moule en graphite mais également par la poudre. Celle-ci est alors chauffée par effet Joule, et la coalescence des grains par un fort échauffement local inter-grains est favorisée. Si l'échantillon est un isolant électrique, le courant va alors uniquement passer par le moule, chauffant ce dernier qui par diffusion de la chaleur permettra le chauffage de l'échantillon. Les courants utilisés pouvant atteindre plusieurs kA, les vitesses de chauffe peuvent être très rapides.

Les moules et pistons utilisés seront en carbone graphite pour les conditions expérimentales « douces » (pression inférieure à 100 MPa) et en carbure de tungstène pour les essais requérant des pressions plus hautes pouvant aller jusqu'à plusieurs GPa. L'intérieur des moules est recouvert de papier carbone papyex afin d'éviter toute réaction avec le moule et ainsi faciliter le démoulage des pastilles obtenues. Un vide secondaire est effectué avant la montée en température et celle-ci est contrôlée par thermocouple. Une fois la pastille obtenue, un polissage est nécessaire pour retirer la couche de papyex. Typiquement, le cycle utilisé sera une montée en température à $25^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 450°C . S'ensuit un palier de 30 minutes à cette température et un refroidissement jusqu'à l'ambiante également à $25^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La pression quant à elle sera de 28MPa, ce qui correspond à une force de 5kN pour les moules de diamètre 15mm et 9kN pour les moules de 20mm de diamètre. Nous verrons dans le prochain chapitre comment ces

paramètres ont été déterminés. Des plus fortes pressions seront appliquées dans le cas des poudres obtenues par broyage en milieu liquide. On utilisera alors comme énoncé précédemment des moules et pistons en WC.

Texturation des échantillons par double pressage

Pour texturer les échantillons, un second pressage est effectué. L'objectif étant de permettre le fluage des lamelles pour qu'elles s'orientent dans une direction privilégiée, il est nécessaire de laisser de l'espace libre autour de l'échantillon. Pour cela, nous procédons de la sorte. Une première pastille est obtenue dans un moule de 15 mm de diamètre avec les conditions évoquées ci-dessus. Une fois le papyex retiré, la pastille est cette fois placée dans un moule de 20 mm de diamètre, lui laissant suffisamment d'espace pour fluer ($\pi \times 10^2 - \pi \times 7,5^2 \approx 137,4 \text{ mm}^2$). La pastille déjà densifiée subit donc à nouveau le cycle température/pression et va ainsi se conformer à la forme de nouveau moule, comme schématisé sur la figure 7.

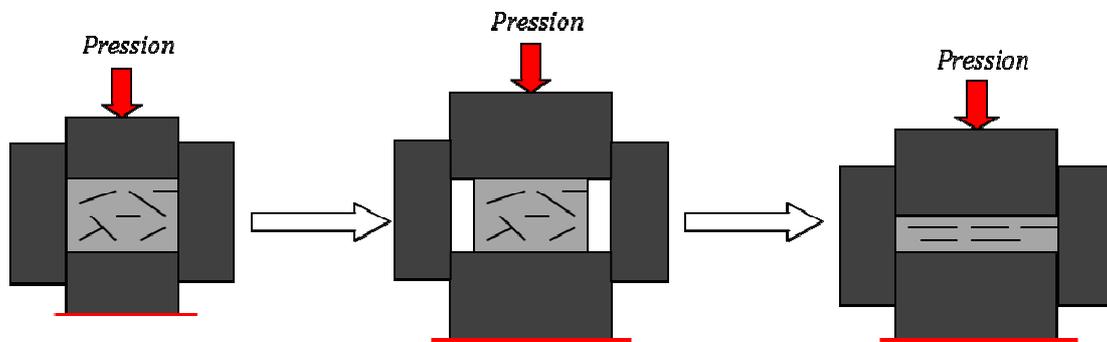


Figure 7 - Principe de la texturation par SPS. Les lamelles, représentées en traits noirs, orientées aléatoirement dans un premier temps vont acquérir une orientation privilégiée

La température à laquelle le matériau commence à fluer est généralement située aux alentours de 210°C, comme nous pouvons le voir sur la figure 8, représentant le déplacement du piston (et donc l'écrasement de la pastille) en fonction de la température. Les lamelles ayant désormais une direction privilégiée, il sera important de découper les échantillons ayant subi les deux cycles SPS dans les directions de mesure souhaitées.

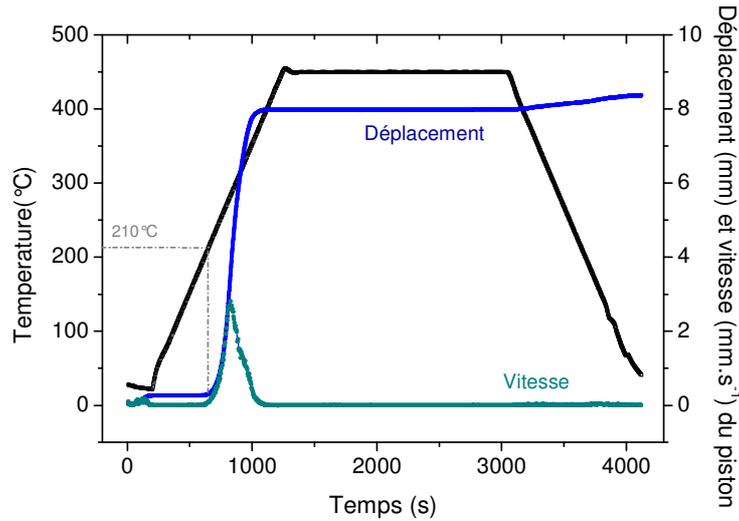


Figure 8 - Vitesse et déplacement du piston pendant l'étape de texturation via SPS

Techniques de caractérisation

Propriétés de transport

Les différentes propriétés de transport vont être mesurées grâce à quatre appareils ayant chacun sa spécificité.

Résistivité électrique et Coefficient Seebeck

Ces deux propriétés vont être mesurées avec le même appareil : le ZEM-3 de marque ULVAC-RIKO. Cet appareil mesure simultanément résistivité et pouvoir thermoélectrique, dans une gamme de température allant de l'ambiante à 800°C. Les mesures effectuées dans notre cas seront restreintes à l'intervalle température ambiante - 200°C. Le dispositif ZEM-3 est équipé d'une enceinte dans laquelle est placé l'échantillon, et d'un bâti extérieur contenant les différentes commandes et appareils de mesure tel qu'un nanovoltmètre et une source de courant. L'enceinte est chauffée sous une pression partielle d'hélium (0,1atm) afin d'éviter la détérioration des échantillons par une éventuelle oxydation des échantillons.

La mesure du coefficient Seebeck s'effectue en appliquant une différence de température entre les deux faces opposées de l'échantillon, celui-ci étant maintenu entre deux électrodes de nickel, comme représenté sur la figure 9. Les deux faces doivent être parfaitement parallèles et lisses pour avoir la zone de contact la plus grande possible. Une couche conductrice en papyex peut être placée entre l'électrode et l'échantillon afin d'améliorer le contact. Les dimensions standards d'un échantillon est un parallélépipède de section 2x2mm² et une longueur avoisinant 1 cm. L'échantillon est donc placé entre deux blocs d'alumine comportant les électrodes portées à des températures différentes T_1 et T_2 . Cependant, l'endroit où la mesure s'effectue grâce à deux

thermocouples en contact avec l'échantillon possèdera des températures T_3 et T_4 plus faibles dû aux pertes de chaleur. Les thermocouples vont donc mesurer simultanément les températures T_3 et T_4 , définissant le ΔT effectif, ainsi que la différence de potentiel ΔV entre ces deux points. Le rapport de l'un sur l'autre donne donc le pouvoir thermoélectrique. On notera que la différence entre les températures de consigne T_1/T_2 et les températures effectives de mesure T_3/T_4 est grande. Pour exemple, un ΔT de 30K en consigne ne donnera qu'un ΔT effectif de 4-5 K. Cela dépend en effet de la conductivité thermique de l'échantillon. A chaque température de mesure, trois différences de température sont appliquées afin de moyenner les valeurs obtenues.

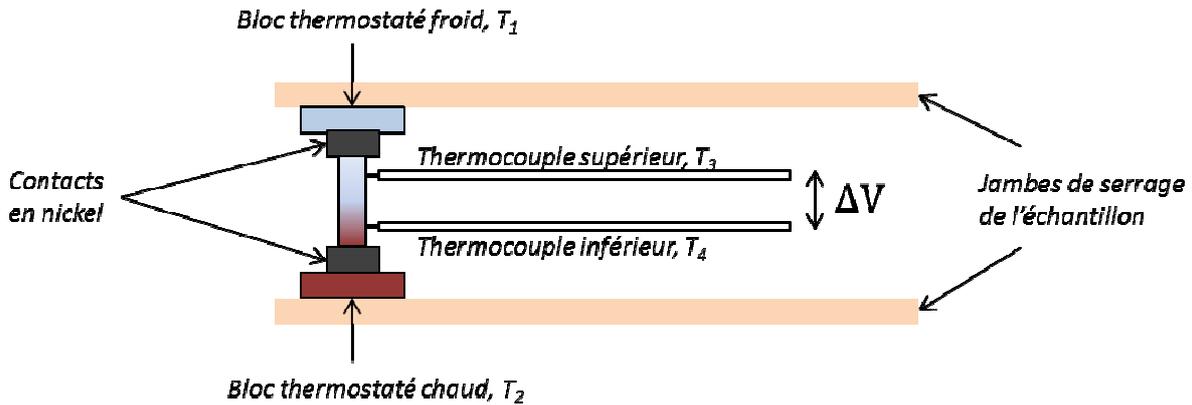


Figure 9 – Schéma de principe de mesure de coefficient Seebeck

La mesure de résistivité va se faire en appliquant un courant d'intensité connue à l'échantillon par les électrodes de nickel, comme représenté par la figure 10. La différence de potentiel mesurée permet le calcul de la résistance par la loi d'Ohm. Les dimensions de l'échantillon étant connues, on remonte facilement à la résistivité du matériau par l'équation :

$$\rho = R \frac{S}{l}$$

avec R la résistance, S la section et l la longueur du barreau. Pour chaque température souhaitée, quatre mesures de résistivité sont effectuées. La première mesure s'effectue à ΔT nul. Une différence de température engendre en effet une différence de potentiel qui modifie inévitablement la résistivité. Les trois mesures suivantes sont réalisées avec les ΔT nécessaires à la détermination du pouvoir thermoélectrique. Le logiciel tient compte de ceci pour calculer la résistivité.

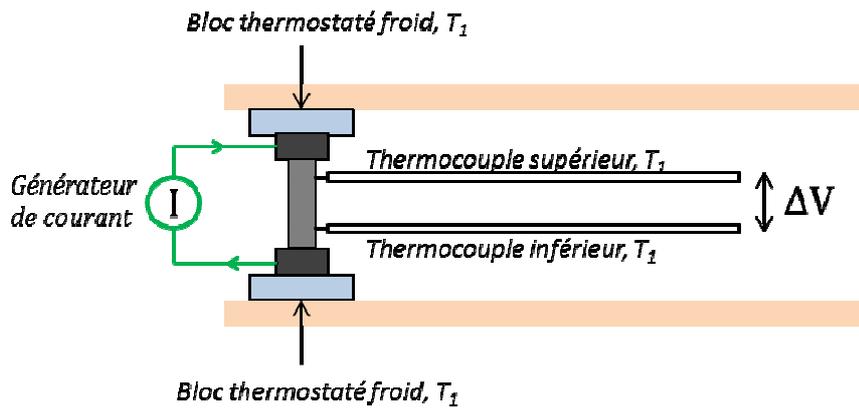


Figure 10 – Schéma de principe d'une mesure de résistivité à ΔT nul

Diffusivité thermique

La diffusivité thermique des échantillons va être déterminée via la technique de laser flash, largement utilisée de nos jours. Le principe de la mesure est schématisé sur la figure 11. L'échantillon à mesurer, sous forme de pastille ou de carré d'épaisseur connue, est irradié sur sa face inférieure par un laser, avec une impulsion et une puissance réglables. La chaleur se propage alors à travers le matériau jusqu'à la face opposée et s'ensuit une élévation de température de cette dernière. L'élévation de température est enregistrée via un détecteur infrarouge situé au-dessus du matériau, avant de décroître et retrouver sa valeur initiale. Le temps nécessaire pour atteindre la moitié de la température maximale est appelé half-time et va servir à calculer le coefficient de diffusivité thermique via la relation suivante :

$$d = \frac{1,37 e^2}{\pi^2 t_{1/2}}$$

avec e l'épaisseur de l'échantillon et $t_{1/2}$ le half-time. L'appareil utilisé pour mesurer les diffusivités thermiques au cours de cette thèse est un Netzsch LFA (Laser Flash Apparatus) 457 microflash system. Cet appareil utilise un laser de longueur d'onde $\lambda = 1054$ nm et un détecteur infrarouge de composition InSb. Les échantillons mesurés ici sont de forme carrée de 6mm de côté, et d'une épaisseur pouvant varier d'environ 0,7 à 1,3mm. La diffusivité thermique de chacun des échantillons a été déterminée sous flux d'azote ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) de la température ambiante à 200°C . A chacune des températures mesurées, l'échantillon subit 3 irradiations consécutives du laser, espacées de 2 minutes, afin de moyennner la diffusivité grâce au logiciel « Netzsch proteus LFA analysis ».

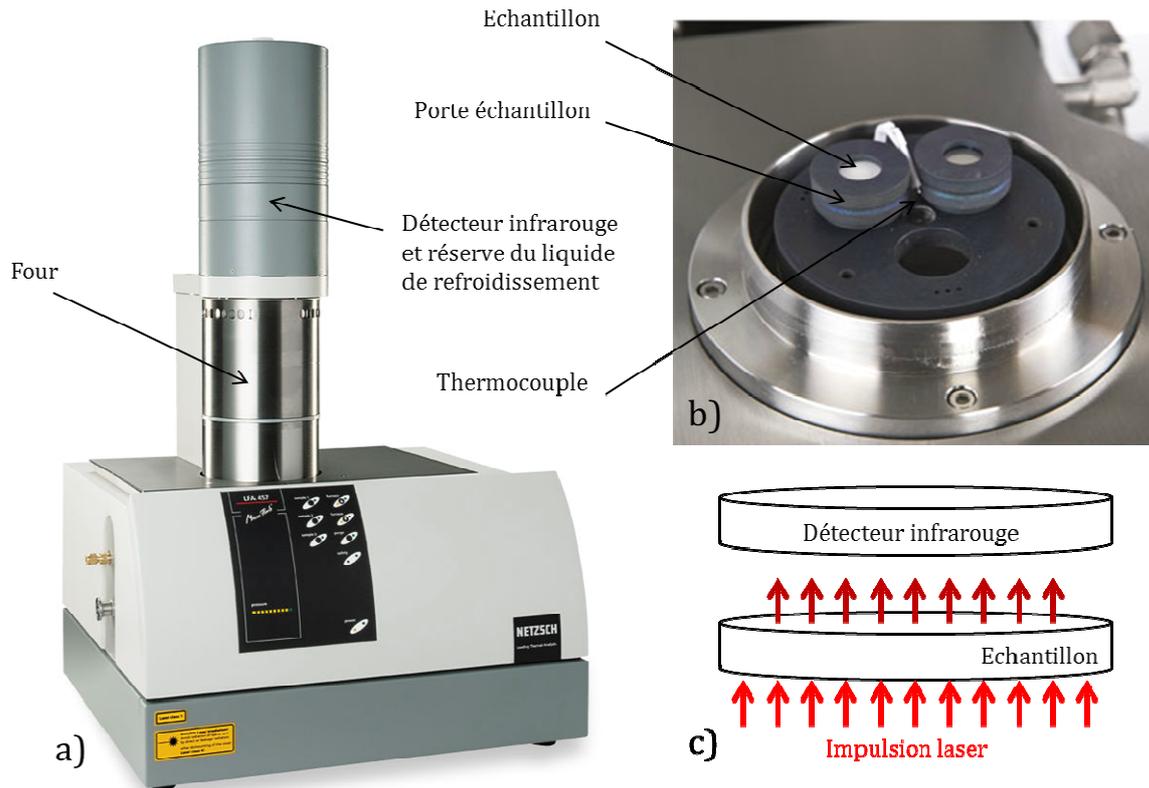


Figure 11 – a) Appareil Netzsch LFA 457, b) Portes échantillons, c) Principe du LFA

Capacité calorifique

La mesure de la chaleur spécifique des matériaux sera effectuée dans un premier temps grâce à un appareil d'analyse thermique différentielle couplé à une thermogravimétrie (Netzsch DSC 404C Pegasus). Le principe est de mesurer une différence de flux de chaleur entre le matériau étudié et un matériau de référence suite à un apport de température. Il est important que le matériau de référence soit inerte thermiquement dans la gamme de température étudiée (pas de transitions de phase ni changement d'état). Cette méthode permet de détecter toutes transformations endo- ou exothermique et ainsi de remonter à la valeur de chaleur spécifique.

Une mesure de chaleur spécifique se compose de trois étapes. La première va consister en la mesure de deux creusets vides dans les mêmes conditions expérimentales que l'échantillon à caractériser. C'est l'étape de calibration. Suite à cela, l'échantillon de référence est introduit dans un des creusets et subit également le même cycle thermique. La référence est ici un saphir de masse et chaleur spécifique connues. Finalement, l'échantillon à mesurer est placé dans le creuset resté libre et le cycle thermique est à nouveau effectué. Les mesures sont effectuées de la température ambiante à 200°C, sous flux d'argon (20mL.min⁻¹).

La mesure de capacité calorifique pouvant cependant s'avérer fastidieuse, longue et quelque peu imprécise à la température ambiante, nous l'estimerons dans un second temps par l'équation de Dulong-Petit s'exprimant de la façon suivante :

$$Cp = \frac{3 \cdot R \cdot n_{at}}{M \cdot n}$$

avec R la constante des gaz parfait, M la masse molaire du matériau, n_{at} le nombre d'atome dans la maille, n le nombre de motif élémentaire dans la maille.

Après vérifications, il s'avère que la valeur estimée par le calcul est très proche de la valeur mesurée.

Taux de porteurs de charge

Le taux de porteur de charge au sein des échantillons sera mesuré à l'aide du PPMS (Système de Mesure des Propriétés Physiques) en utilisant l'effet Hall. Lorsqu'un matériau est soumis simultanément à un champ électrique j_x et un champ magnétique B_z transverse, la trajectoire des porteurs de charge est déviée latéralement sous l'effet de la force de Lorentz. Il apparaît alors un champ électrique transverse E_y , normal au plan (j_x , B_z) comme représenté sur la figure 12. La résistivité de Hall ρ_H est alors définie comme étant le rapport du potentiel mesuré sur le potentiel appliqué :

$$\rho_H = \frac{E_y}{j_x}$$

Dans un premier, on peut alors calculer la constante de Hall R_H par le rapport de la résistivité de Hall sur le champ magnétique. Cela suppose cependant que ρ_H est parfaitement nulle pour un champ nul. On obtiendra donc de meilleurs résultats par la relation :

$$R_H = \frac{d\rho_H}{dH}$$

A partir de la constante de Hall R_H , il est possible de remonter au taux de porteurs. Elle est négative lorsque les électrons sont les porteurs majoritaires et positive si ce sont les trous. Notre matériau pouvant être apparenté à un métal de par son comportement, le modèle de Drude (porteurs majoritaires assimilés à un gaz d'électrons et porteurs minoritaires immobiles) est utilisable pour calculer R_H par la relation suivante :

$$R_H = - \frac{1}{n \cdot e}$$

Avec n la concentration de porteurs de charge et e la charge élémentaire.

On peut également à partir de n et de la résistivité électrique du matériau ρ , déterminer la mobilité de Hall μ_H :

$$\mu_H = \frac{1}{\rho \cdot n \cdot e}$$

En pratique, les échantillons pour effectuer les mesures se présentent sous forme de plaquettes carrées de $6 \times 6 \text{ mm}^2$ et ont une épaisseur avoisinant $0,2 \text{ mm}$. Des fils en cuivre sont soudés aux quatre coins de l'échantillon par des brasures à l'étain. En appliquant un champ électrique de 15 mA entre deux coins opposés (a et c) ainsi qu'un champ magnétique perpendiculaire de -7 à 7 Tesla, les porteurs de charge sont déviés et la différence de potentielle V_H est mesurée entre les deux autres coins de l'échantillon (b et d).

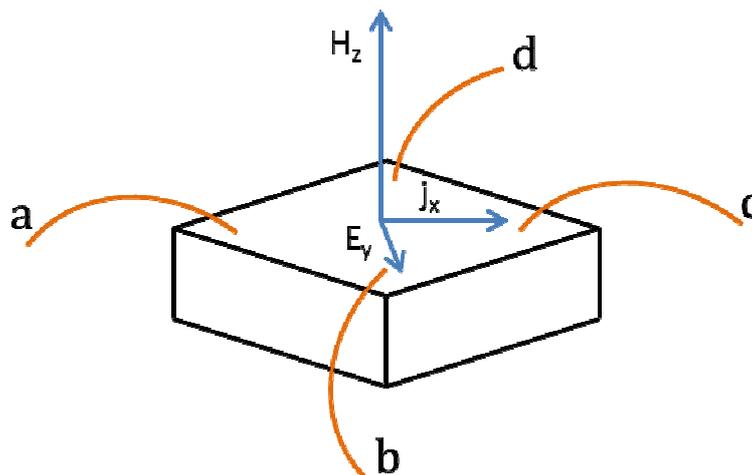


Figure 12 – Schéma des points de mesure pour l'effet Hall

Microstructure et composition des échantillons

Diffractomètre X

La diffraction des rayons X permet de connaître la structure cristallographique des échantillons mais aussi de détecter et d'identifier d'éventuelles phases secondaires, si toutefois celles-ci sont en quantité suffisante (environ 1%, suivant leur cristallinité). Les diffractogrammes sont obtenus à partir de poudre étalée sur un support en silice lui-même placé sur un porte échantillon. Les matériaux sont vérifiés à la sortie du processus de mécano-synthèse ainsi qu'après le frittage SPS. Alors que le matériau est directement obtenu sous forme de poudre à la sortie de la mécano-synthèse, il nécessite un broyage après avoir été fritté. Un broyage manuel dans un mortier en agate est alors suffisant.

L'appareil utilisé est un Panalytical X'Pert Pro de marque Phillips, utilisant les raies monochromatiques du cuivre $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ et $1,544426 \text{ \AA}$ respectivement) et la géométrie Bragg-Brentano. Le porte échantillon se déplace à une vitesse ω et le détecteur à 2ω . Le générateur est utilisé à 40kV et 45 mA, avec une fente de divergence de 1° . La majorité des acquisitions s'effectuent entre $5^\circ < 2\theta < 120^\circ$ avec des temps d'acquisition rapides (10 minutes) pour les contrôles de routine et plus longs (90 minutes) pour les diffractogrammes à affiner.

Microscope Electronique à Balayage(MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse de microstructure et permet la caractérisation de la composition chimique des échantillons lorsque couplé à un système d'analyse EDX (X-ray Energy Dispersion). Lors du balayage de l'échantillon par un faisceau d'électrons accélérés, plusieurs interactions se produisent : absorption et perte d'énergie, diffusion et diffractions des électrons, émission d'électrons secondaires et rétrodiffusés, électrons Auger, rayons X, comme représenté sur la figure 13. Chacun de ses effets peut être utilisé à des fins différentes.

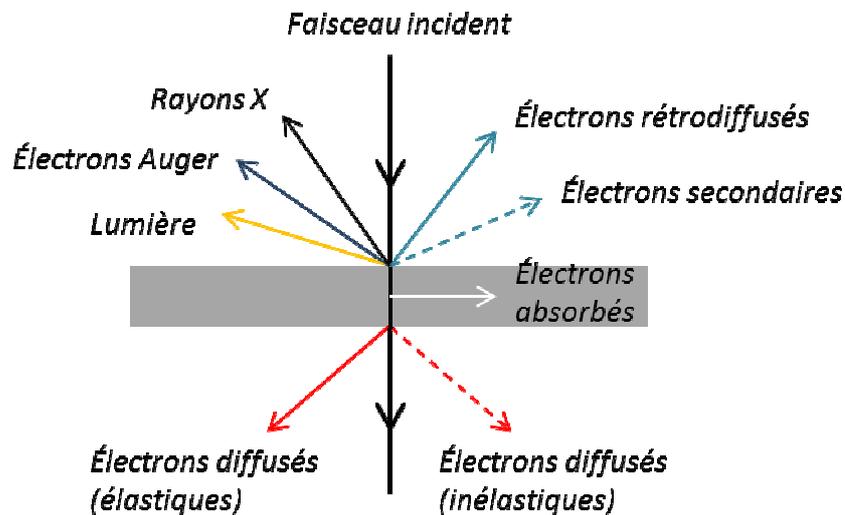


Figure 13 – Les diverses interactions présentes en Microscopie Electronique à Balayage

Le MEB utilise principalement l'analyse des électrons secondaires et électrons rétrodiffusés pour l'imagerie. En effet, les électrons secondaires sont des électrons de l'atome cible éjectés lorsque les électrons primaires du faisceau les frappent avec une énergie suffisamment grande. Les électrons secondaires possèdent une faible énergie et sont donc émis depuis la surface de l'échantillon ou depuis une très faible profondeur. Ils sont donc très sensibles aux variations de surface et la moindre variation va engendrer une quantité d'électrons collectés différente, donnant ainsi de précis renseignements sur la topographie de l'échantillon. Dans le cas des électrons rétrodiffusés, il n'y a pas de « choc » entre électrons primaires et électrons de l'atome cible, l'électron primaire est simplement dévié. Ceci implique une perte en énergie quasi nulle et donc une pénétration en profondeur beaucoup plus importante. La résolution est donc moins bonne. Cependant, la profondeur de pénétration de ces électrons dépendant de la masse atomique de l'atome, les atomes les plus lourds réémettront plus d'électrons que les atomes plus

légers car pénétreront moins dans la matière. L'analyse des électrons rétrodiffusés permet donc une analyse qualitative d'homogénéité chimique du matériau. Des zones plus ou moins claires apparaîtront en effet selon la quantité d'électrons rétrodiffusés. L'analyse quantitative se fera par le biais de l'EDX, comme mentionnée précédemment.

Le MEB utilisé au cours de cette thèse est un Zeiss Supra 55 couplé à un système d'analyse EDAX. La tension d'accélération du faisceau incident utilisée est généralement comprise entre 10 et 15 kV. Pour l'imagerie des microstructures, les échantillons sont simplement fracturés à l'aide d'une pince coupante, en faisant attention à la direction. Pour les analyses quantitatives via EDX, les échantillons sont polis miroir à l'aide d'une solution contenant des particules de 1 μ m en suspension.

Microscope Electronique à Transmission (TEM)

La microscopie électronique à transmission est également une technique d'analyse de microstructure mais à une échelle bien plus petite, la résolution pouvant atteindre jusqu'à 0.08nm. L'avantage du MET est de pouvoir coupler les images réelles avec l'espace réciproque via la diffraction électronique. On peut alors par exemple définir le groupe d'espace d'un matériau. Le MET se différencie du MEB d'une part par la préparation de l'échantillon à observer qui est bien plus fastidieuse et d'autre part par les tensions d'accélération bien plus importantes. Les échantillons préparés au cours de cette thèse sont polis mécaniquement jusqu'à obtenir une épaisseur d'environ 50 μ m puis s'ensuit un amincissement par bombardement ionique (ions Ar⁺) avec la machine JEOL Ion Slicer. La qualité de l'échantillon préparée est déterminante pour les résultats de l'observation.

La microscopie électronique à transmission (MET), la diffraction électronique (DE) et la microscopie électronique à transmission haute résolution (HRMET) sont effectuées sur l'appareil FEI Tecnai G2 30 UT opérant à 300 kV et ayant une résolution de 0.17nm. La composition chimique des échantillons est également vérifiée par analyse EDX utilisant le système EDAX.

Analyse de texture – Principe et application

La texture évoquée au cours de cette thèse est la texture cristallographique. Elle se définit comme étant l'orientation des cristallites par rapport à l'orientation de l'échantillon, c'est à dire comment sont orientées les cristallites dans notre matériau. Bien souvent, nous entendons parler de « grains » et non de « cristallites » lorsqu'on s'intéresse à la microstructure d'un matériau. Les cristallites sont des domaines cohérents vis-à-vis de la diffraction. On peut trouver plusieurs cristallites dans un même grain. Nous avons vu au cours du premier chapitre la structure lamellaire et les propriétés anisotropes du tellure de bismuth. Pour tirer profit de cette anisotropie, nous avons établi une technique de double pressage explicitée quelques paragraphes auparavant. Il reste donc à définir la technique d'analyse qui nous permettra de quantifier le niveau de texturation des échantillons suite à leur fluage. Pour cela, nous allons dans un premier temps montrer que les diffractogrammes « simples » ou plus conventionnels tels que ceux obtenus en θ -2 θ ou ω -scans ne peuvent pas permettre de quantification de la

texture. Nous introduirons ensuite la méthode utilisée au cours de ces travaux permettant la quantification.

Diagrammes θ - 2θ

La diffraction des rayons X en mode θ - 2θ se schématise selon la figure 14. L'angle θ fait référence à l'angle entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon, alors que l'angle 2θ est l'angle entre le faisceau incident et le détecteur. En faisant varier ces angles, les différents plans cristallographiques sont mis successivement en condition de diffraction. Ce type de diagramme peut donc faire ressortir avec plus ou moins d'intensité une direction privilégiée et ainsi la mettre en évidence, mais la quantifier est beaucoup plus délicat.

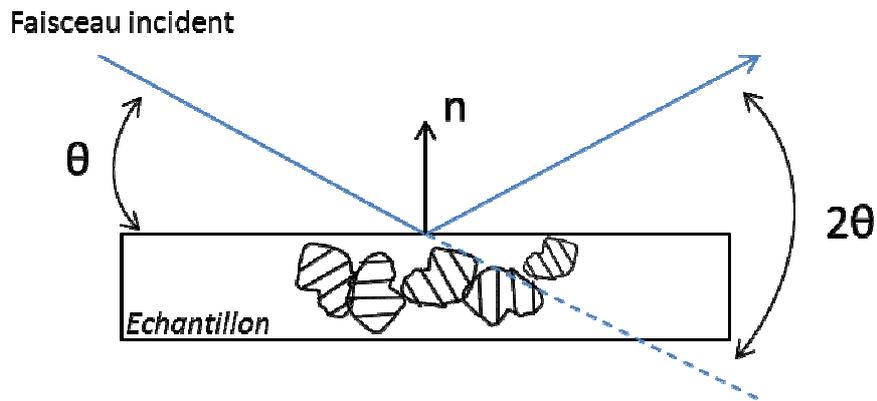


Figure 14 - Principe de la diffraction de rayons X en configuration θ - 2θ , n est la normale à la surface

Une approche semi-quantitative a été développée dans ce but par F. K. Lotgering ^{LOT 1959} qui introduit un facteur quantitatif L_{hkl} qui va estimer la force de la texture. Ce dernier s'exprime de la façon suivante :

$$L_{hkl} = \frac{P - P_0}{1 - P_0}$$

P et P_0 représentent le rapport de la somme des intensités spécifiques $I(hkl)_i$ (par exemple $I(00l)$) sur la somme de toutes les intensités :

$$P = \frac{\sum I(00l)}{\sum_{hkl} I(hkl)}$$

P est calculé pour un échantillon texturé alors que P_0 représente un échantillon sans orientation préférentielle. Le facteur L_{hkl} varie de 0 pour un échantillon dont les orientations cristallines sont parfaitement aléatoires à 1 pour un échantillon parfaitement texturé.

La limite de cette technique est de ne pouvoir quantifier la force de la texture que dans un seul réseau de plans. Si par exemple deux textures sont présentes, deux facteurs doivent être calculés, n'ayant pas obligatoirement de relation précise entre eux. De plus, le calcul de P_0 qui sert en fait de référence doit se faire à partir d'une poudre que l'on sait d'orientations parfaitement aléatoires.

ω -scans

Cette technique va permettre grâce à une rotation appropriée de l'appareil de connaître la distribution d'orientation des plans à la surface d'un échantillon. L'objectif est de fixer une position θ - 2θ et de faire bouger l'échantillon d'un angle ω , comme représenté sur la figure 15. Une telle configuration permet de mesurer quantitativement la texture de l'échantillon (en ayant besoin d'être couplée à une autre rotation d'un angle φ autour de n dans certains cas).

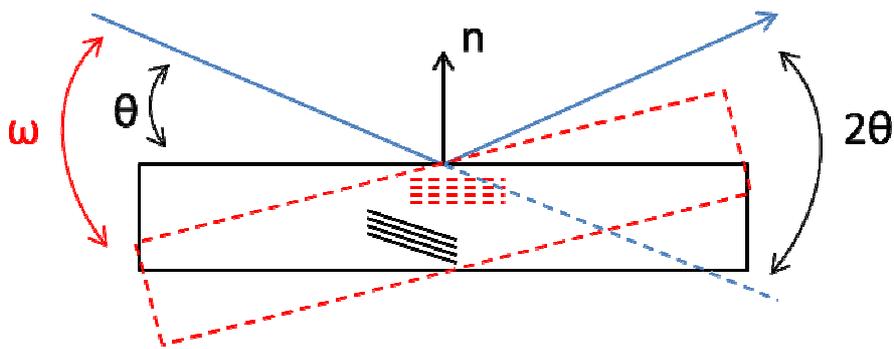


Figure 15 – Schéma de la configuration ω -scans. Faisceau X non absorbé entièrement

Cette méthode possède cependant de grosses limitations de mesure. En effet, la rotation d'un angle ω est rendue difficile pour les petits angles θ de diffraction. Prenons l'exemple de notre matériau Bi_2Te_3 . Etant composé de lamelles selon l'axe c , la texture que nous allons chercher à montrer va être selon les plans (00l). Le premier plan (00l) rencontré est le plan (003) situé à un angle $2\theta = 8,7^\circ$ soit $\theta = 4,35^\circ$. Il suffira donc d'avoir un angle ω supérieur à $4,35^\circ$ pour que le faisceau diffracté soit totalement absorbé par l'échantillon, comme représenté sur la figure 16 où l'on prend l'exemple d'un ω égal à 20° .

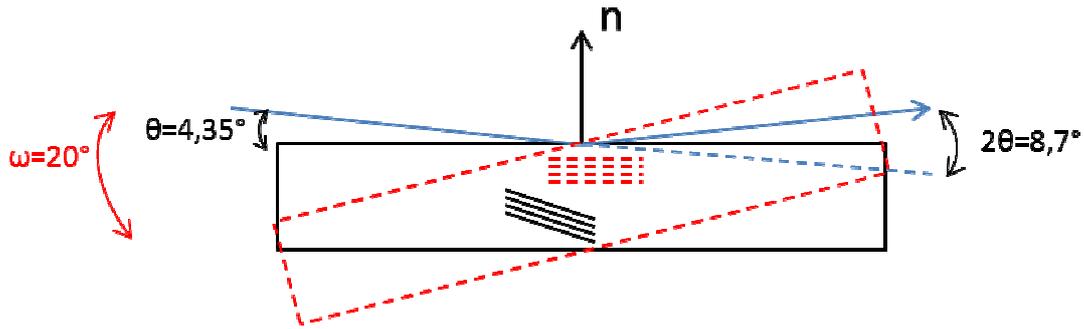


Figure 16 – Schéma de la configuration ω -scans. Faisceau X totalement absorbé par l'échantillon

Prenons maintenant le cas où l'orientation des cristallites n'est pas symétrique autour de n . Nous avons deux directions d'orientation c_1 , parallèle à n , et c_2 , d'un angle χ par rapport à n et d'un angle φ par rapport au plan de diffraction. Dans la configuration de la figure 17, l'orientation c_1 sera la seule mise en évidence car étant la seule possédant les plans (00l) perpendiculaires au plan de diffraction. L'orientation c_2 ne sera observée qu'après une rotation d'un angle φ et χ , appelés respectivement angles d'azimuth et de tilt.

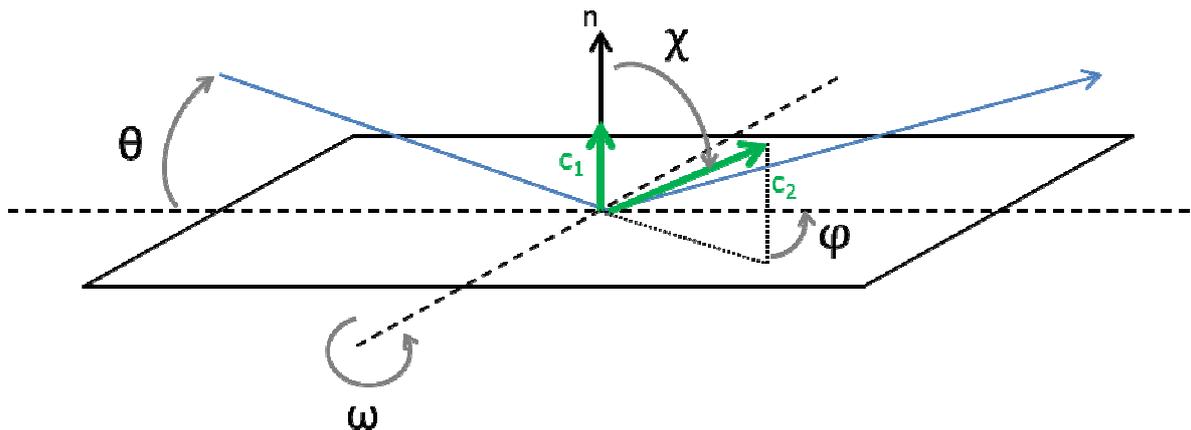


Figure 17 – Cas d'un matériau possédant deux orientations différentes, représentées par c_1 et c_2

Nous commençons donc à voir le principe de l'analyse de texture : révéler et quantifier les orientations préférentielles selon les différentes directions de mesure. Les ω -scans sont une technique efficace pour cela mais tout de même très limitée du fait des problèmes de géométrie évoqués précédemment.

Figure de pôle et fonction de distribution d'orientations

La technique d'analyse de la texture va fortement dépendre de la nature du matériau. Si par exemple ce dernier est un monocristal, les ω -scans pourront être utilisés car le besoin de «sonder» chaque angle de rotation ne sera pas nécessaire. Pour les échantillons polycristallins dont il sera question au cours des travaux de cette thèse, il faudra remplacer l'angle de rotation

ω de l'échantillon par l'angle χ comme représenté sur la figure 17. On s'affranchit alors des limites géométriques de la configuration ω -scans.

La rotation selon χ couplée à la rotation selon φ va permettre de mettre en condition de diffraction tous les plans (hkl). Il sera alors possible de représenter les figures de pôles de plusieurs familles de plans (hkl) non parallèles, notées $P_h(y)$, où $h=\langle hkl \rangle$ les normales aux plans (hkl) et $y=(\chi, \varphi)$. Une figure de pôle est une représentation des orientations dans l'espace par projection stéréographique. On imagine une sphère coupée en son centre C par un plan quelconque. Il en résulte un cercle de même diamètre que celui de la sphère. Prenons à présent la droite passant par le centre de la sphère et normale au plan. Les intersections de la droite avec la sphère sont deux points P_1 et P_2 appelés pôles, comme représentés sur la figure 18. La projection stéréographique des pôles s'effectue en utilisant un plan de référence, qui constitue l'équateur de la sphère, et dont la droite normale à ce plan coupe la sphère en un pôle nord (N) et un pôle sud (S). On peut alors relier par exemple le point P_1 au pôle sud, coupant le plan de référence en un point P_1' . P_1' est la projection stéréographique de P_1 . Dans notre cas, le plan équatorial sera une orientation cristallographique choisie (par exemple (003)) dont le pôle sera au centre du cercle. On trace sur ce cercle les autres pôles correspondant aux autres plans (hkl). Si ces pôles sont distribués aléatoirement, il n'y a pas d'orientation préférentielle. Au contraire, si les points sont concentrés en certains endroits, l'orientation préférentielle est démontrée. La densité des pôles est en pratique schématisée par des lignes de niveau, comme nous le verrons plus tard.

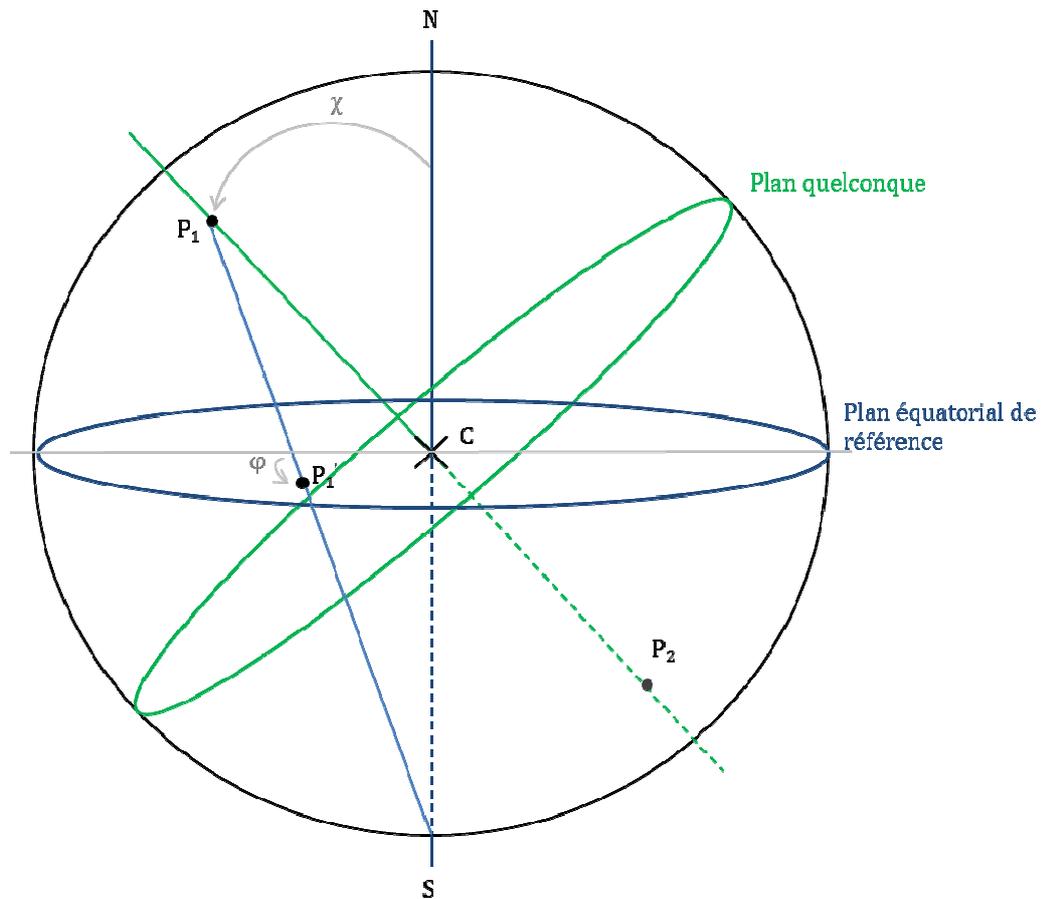


Figure 18 – Schéma du tracé d'une projection stéréographique d'un pôle

Il est important de s'attarder sur l'unité utilisée par les figures de pôles. En effet, la diffraction va dépendre de nombreux paramètres tels que la densité du matériau (taux de porosité et proportion de la phase voulue dans le cas de matériaux multiphasés), le taux de cristallinité, l'épaisseur de l'échantillon, les tailles de particules et états de contraintes ainsi que les domaines de diffraction où différents plans diffractent avec des intensités différentes. Le but va donc être de normaliser les différentes intensités pour s'affranchir de ces facteurs de forme. Il serait en effet trop compliqué voire impossible de comparer les densités d'orientation entre plusieurs échantillons sans les normaliser. Les figures de pôles se normalisent de la façon suivante :

$$\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\chi=0}^{\pi/2} P_h(\gamma) \sin\chi d\chi d\varphi = 4\pi$$

Prenons un échantillon de référence qui ne possède aucune texture et dont les grains sont disposés de façon parfaitement aléatoire. La densité d'orientations est ainsi par défaut égale à 1. Une orientation n'est pas privilégiée par rapport à une autre. Si on connaît maintenant l'intensité diffractée par cet échantillon, notée I_{hkl} , on peut alors calculer les valeurs de densité d'orientation $D_{hkl}(\chi, \varphi)$ à partir des intensités diffractées aux angles correspondants : $I_{hkl}(\chi, \varphi)$.

$$D_{hkl}(\chi, \varphi) = \frac{I_{hkl}(\chi, \varphi)}{I_{hkl}^r}$$

L'unité de la densité d'orientation est le multiple de distribution aléatoire ou mrd (Multiple of Random Distribution). Pour un échantillon non texturé, les figures de pôles seront donc uniformes avec une valeur de 1 mrd, alors que pour un échantillon parfaitement texturé (monocristal par exemple) le minimum et le maximum seront 0 et $+\infty$ respectivement. Le calcul de I_{hkl} consiste en la somme des intensités $I_{hkl}(\chi, \varphi)$ mesurées. L'intensité diffractée par les plans (hkl) correspond donc à toutes les cristallites irradiées. Il suffit ensuite de diviser cette intensité totale par le nombre de points qui ont servi à la sommation pour obtenir I_{hkl}^r :

$$I_{hkl}^r = \frac{\sum_{\chi\varphi} I_{hkl}(\chi, \varphi) \cdot \sin\chi \cdot d\chi \cdot d\varphi}{\sum_{\chi\varphi} \sin\chi \cdot d\chi \cdot d\varphi}$$

Afin de représenter les différentes orientations des cristallites, nous allons introduire la fonction de distribution d'orientations (ODF) que l'on note $f(g)$, obtenue à partir de l'affinement des figures de pôles. Elle permet la quantification de la texture de l'échantillon. Si on considère g

l'orientation d'une cristallite par rapport à l'échantillon et un volume V de cet échantillon, $f(g)$ est la fraction de cristallites ayant une orientation comprise entre g et $g+dg$ au sein de $dV(g)$:

$$\frac{dV(g)}{V} = \frac{f(g)}{8\pi^2} dg$$

où $dg = \sin\beta.d\beta.d\alpha.d\gamma$ est défini par les trois angles d'Euler β , α et γ .

La fonction $f(g)$ doit également être normalisée et s'exprime alors sous la forme :

$$\int_{\alpha=0}^{2\pi} \int_{\beta=0}^{\pi/2} \int_{\gamma=0}^{2\pi} f(g)dg = 8\pi^2$$

Procédé expérimental

Le principe de la mesure va être de déterminer la densité, ou l'intensité, des pôles selon les orientations χ et φ . Pour ce faire, nous utiliserons un diffractomètre 4 cercles Philips X'Pert couplé à un détecteur courbe CPS 120 de INEL SA, représentés sur la figure 19. L'avantage du détecteur courbe est de réduire considérablement le temps d'acquisition de la manipulation par rapport à un détecteur ponctuel. Pour obtenir la même quantité d'informations, un détecteur ponctuel mettrait plusieurs semaines contre quelques heures pour le détecteur courbe. La radiation utilisée est la $K\alpha$ du cuivre moyennée. Les diffractogrammes θ - 2θ sont obtenus entre 25 et 90° en fonction des angles χ et φ , ces derniers allant de 0 à 55° pour l'angle de tilt, et de 0 à 355° pour l'angle azimutal. Le pas de chaque mesure est de 5°, résultant en 864 diffractogrammes (12x72) montrant chacun environ 4000 points mesurés. La calibration de l'appareil (largeur de χ et φ , forme des pics, décalage du zéro) est effectuée en utilisant une poudre standard LaB_6 du NIST (National Institute of Standards and Technology). Chaque orientation (χ , φ) d'échantillon subit un scan de 2 minutes. Les données sont ensuite analysées avec le programme MAUD ^{LUT 2010} qui permet de déterminer la texture via un affinement de Rietveld cyclique. Le logiciel est ainsi capable de déterminer la structure de l'échantillon mais surtout les contraintes résiduelles, la taille des cristallites, les micro-distorsions et l'analyse de la phase (par exemple le taux d'occupation du sélénium sur les différents sites du tellure).

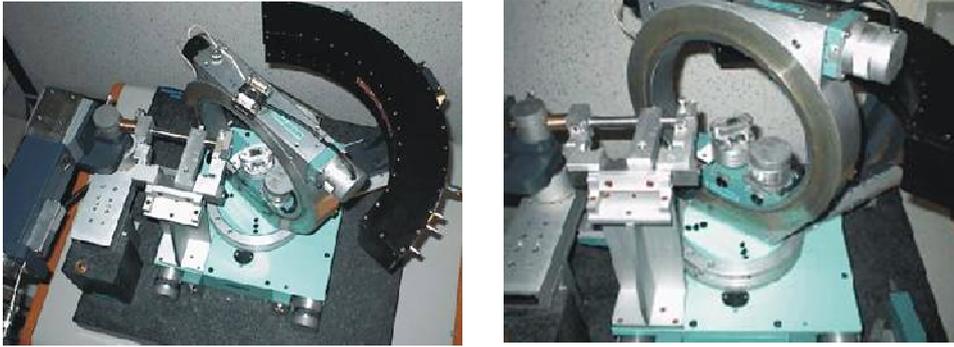


Figure 19 – Dispositif de mesure de la texture : cercle d'Euler HUBER fermé et détecteur courbe INEL CPS 120

Les figures de pôles sont normalisées en m.r.d. (multiples of random distribution), unité qui comme nous l'avons vu précédemment ne dépend que de l'orientation des cristaux. Elles sont calculées à partir des densités d'orientation des cristallites en utilisant l'algorithme E-WIMV que nous allons détailler par la suite. Cet algorithme va utiliser les intensités des pics obtenues pendant l'affinement Rietveld, ce dernier prenant comme référence la maille de Bi_2Te_3 trouvée dans la Crystallography Open Database n°1511976 ^{GRA 2009}, possédant le groupe d'espace R-3mh. Cependant, les données obtenues ne peuvent être facilement exploitées. Les effets microstructuraux présents dans le matériau tels que la taille des cristallites (isotropes ou non), les défauts cristallins, les variations de composition et les microdéformations vont fortement influencer l'interprétation de nos données. On comprend donc qu'il va être nécessaire de traiter toutes les données de manière combinée, en prenant en compte simultanément tous les phénomènes que l'on peut rencontrer dans le matériau. Ceci est possible grâce au logiciel MAUD.

Analyse combinée et formalismes

Le logiciel MAUD incorpore les formalismes suivants :

WIMV et E-WIMV: analyse quantitative de texture

Rietveld : analyse de structure, microstructure et phase

Popa : taille des cristallites anisotropes

Le Bail : extraction des pics de diffraction

$\text{Sin}^2\psi$ et SDF : contraintes résiduelles

On peut d'ores et déjà mettre de côté les formalismes $\text{Sin}^2\psi$ et SDF, les contraintes résiduelles ne semblant pas être présentes au sein de nos échantillons, ou bien alors inférieures à 10 MPa, valeur limite de la résolution. Les différents formalismes sont implémentés en suivant un schéma logique et qui leur permet d'influer les uns sur les autres à travers un affinement global. La figure 20 montre les interactions de ces formalismes au sein du logiciel. Par exemple, un premier cycle d'affinements Rietveld est effectué sur une série de diffractogrammes obtenus pour des angles (χ , φ) différents. Les intensités extraites servent à affiner la texture et le résultat

de cet affinement servira à corriger les intensités diffractées initiales. S'ensuit alors un nouvel affinement Rietveld etc...

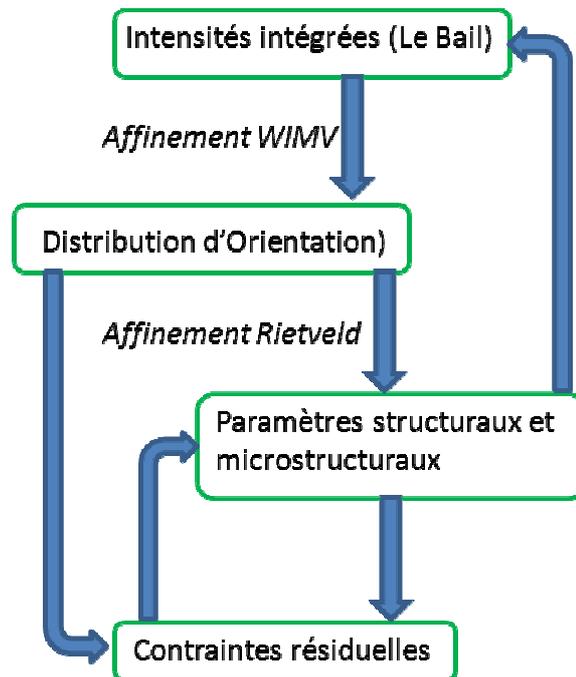


Figure 20 – Schéma du principe de fonctionnement du logiciel MAUD

Nous allons nous intéresser plus particulièrement aux trois formalismes qui ont été majoritairement utilisés au cours de cette thèse, à savoir Rietveld, WIMV/E-WIMV et Popa.

Formalisme Rietveld

La méthode d'affinement de Rietveld, a été élaborée par ce dernier au cours des années 1960^{RIE 1969}. Elle a été conçue dans un contexte où de plus en plus de structures de matériaux sont déterminées par diffraction sur poudre et non plus sur monocristaux. Malgré la facilité d'obtention d'une poudre par rapport à un monocristal, un désavantage de taille est rencontré lors de la diffraction. En effet, un chevauchement des pics de diffraction est présent sur tout diagramme obtenu par diffraction sur poudre. L'idée de Rietveld est donc de déconvoluer les pics de diffraction à partir de leurs profils, et non pas à partir de leur quantité intégrée, afin de garder un maximum d'informations. Pour chaque pic de diffraction, un terme vient de l'échantillon lui-même, et un autre de l'appareillage. Le principe de la méthode va être de simuler un diffractogramme théorique à partir des données cristallographiques du matériau (si connues) afin que celui-ci corresponde au diffractogramme expérimental. Pour cela, on va jouer sur plusieurs paramètres tels que les paramètres de maille, l'orientation préférentielle etc.

Pour simuler un pic, on peut le définir en une ou plusieurs fonctions mathématiques. Une définition commune des pics de diffraction consiste en la somme d'une composante gaussienne et d'une composante lorentzienne. Ainsi, la fonction de profil définissant l'intensité diffractée au pas i provenant du pic de Bragg centré au pas k est définie de la sorte :

$$\Omega_{ik} = A_{ik} [(1 - \eta)G_{ik} + \eta L_{ik}]$$

avec A_{ik} la fonction d'asymétrie de la raie, G_{ik} la composante gaussienne, L_{ik} la composante lorentzienne et η la fraction de profil lorentzien.

Les composantes gaussienne et lorentzienne s'expriment de la façon suivante :

$$G_{ik}(\Delta 2\theta_{ik}, H_k) = \frac{2}{H_k} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left[-4 \ln 2 \frac{(\Delta 2\theta_{ik})^2}{H_k^2}\right]$$

$$L_{ik}(\Delta 2\theta_{ik}, H_k) = \frac{2}{H_k \cdot \pi} \left[1 + 4 \frac{(\Delta 2\theta_{ik})^2}{H_k^2}\right]^{-1}$$

où $2\Delta\theta_{ik} = (2\theta_i - 2\theta_k)$: différence entre position du barycentre du pic de Bragg ($2\theta_k$) et position du $i^{\text{ème}}$ pas ($2\theta_i$) ; et H_k est la loi de Cagliotti : $H_k = U \cdot \tan^2\theta_k + V \cdot \tan\theta_k + W$ qui va prendre en compte que la largeur des pics est fonction de la position en 2θ .

Ne reste plus qu'à calculer l'intensité théorique intégrée pour un pic et qui s'exprime de la sorte :

$$I_k = m_k \cdot C_k(\theta) \cdot L_k(\theta) \cdot P_k(\theta) \cdot |F_k(hkl)|^2$$

avec m_k la multiplicité de la réflexion k , $L_k(\theta)$ la correction de Lorentz, $P_k(\theta)$ la correction de polarisation, $F_k(hkl)$ le facteur de structure prenant en compte l'agitation thermique et enfin $C_k(\theta)$ le facteur prenant en compte l'orientation préférentielle. Ce dernier paramètre sera dans notre cas utilisé en incorporant la fonction de distribution d'orientation des cristallites (FDOC) elle-même déterminée par le formalisme WIMV que nous décrivons par la suite.

Nous pouvons finalement calculer l'intensité théorique à chaque pas i par la relation suivante :

$$y_{ic} = s \cdot \sum_k I_k \Omega_{ik} + b_i$$

où s est un facteur d'échelle et b_i la contribution du bruit de fond.

L'affinement consiste à faire tourner en boucle ces différents calculs afin que l'écart quadratique entre les points théoriques et expérimentaux soit le plus faible possible.

Formalismes WIMV (Williams-Imhot-Matthies-Vinel) et E(xtended)-WIMV

Le formalisme WIMV est une méthode itérative convergente d'affinement de la fonction de distribution des orientations $f(g)$. Elle est basée sur son affinement à l'étape $n+1$ suivant l'équation:

$$f^{n+1}(g) = N \frac{f^n(g) f^0(g)}{\prod_{hkl} (P_h^n(y))^{1/I}}$$

avec I le nombre de figures de pôles effectuées, N un facteur de normalisation, et $f^n(g)$ et $P_h^n(y)$ les valeurs affinées de l'ODF et de la figure de pôle au $n^{\text{ième}}$ pas d'itération.

A chaque étape de calcul de cette fonction, une figure de pôle théorique est elle aussi calculée et comparée à la figure de pôle expérimentale. Un facteur appelé facteur de multiplicité est alors introduit et va permettre de contrôler la justesse de l'affinement en contrôlant si la représentation des figures de pôles à partir de l'ODF est convenable. La différence entre figure de pôle calculée et expérimentale doit être la plus faible possible. Une prolongation de WIMV, appelée E-WIMV pour Extended-WIMV, est utilisée comme méthode d'affinement pour les travaux de cette thèse. A la différence de la méthode WIMV, E-WIMV ne nécessite pas forcément de pavage régulier en angles χ et φ lors de l'acquisition des données. En effet, WIMV nécessite d'avoir une valeur fixe de fonction de distribution d'orientation pour chaque « case » sondée, alors qu'une valeur irrégulière est possible pour E-WIMV. Cette méthode va tout comme celle de WIMV estimer une première distribution des orientations dans chaque case à partir des figures de pôles obtenues expérimentalement. L'affinement se fera ensuite en utilisant un algorithme qui cherchera à maximiser l'entropie de chacune des cases tout en prenant en compte leur poids à travers un facteur de pondération. Maximiser l'entropie, c'est-à-dire le désordre ou la non-orientation préférentielle, va permettre de ne pas surestimer une orientation privilégiée. Cela peut se comprendre à travers la figure 21. On trace la fonction de distribution d'orientation $f(g)$ en fonction de g . La fonction $f(g)$ est composée d'une composante aléatoire (grains non orientés) et d'une composante de texture (grains préférentiellement orientés). Calculer l'entropie maximale consiste donc à donner une valeur maximale correcte de la composante aléatoire.

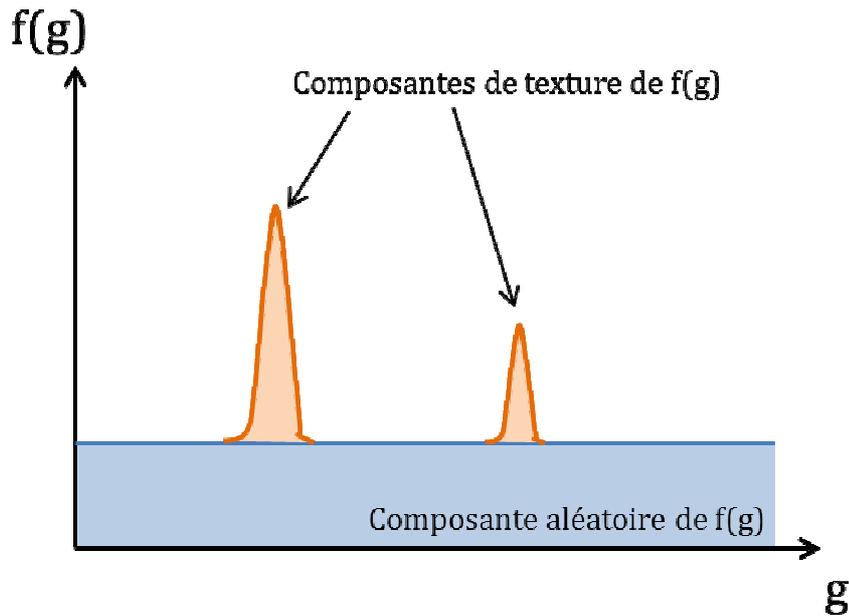


Figure 21 - Schéma illustratif des composantes de $f(g)$

La figure 22 montre quant à elle l'organigramme schématisant les algorithmes utilisés par WIMV et E-WIMV.

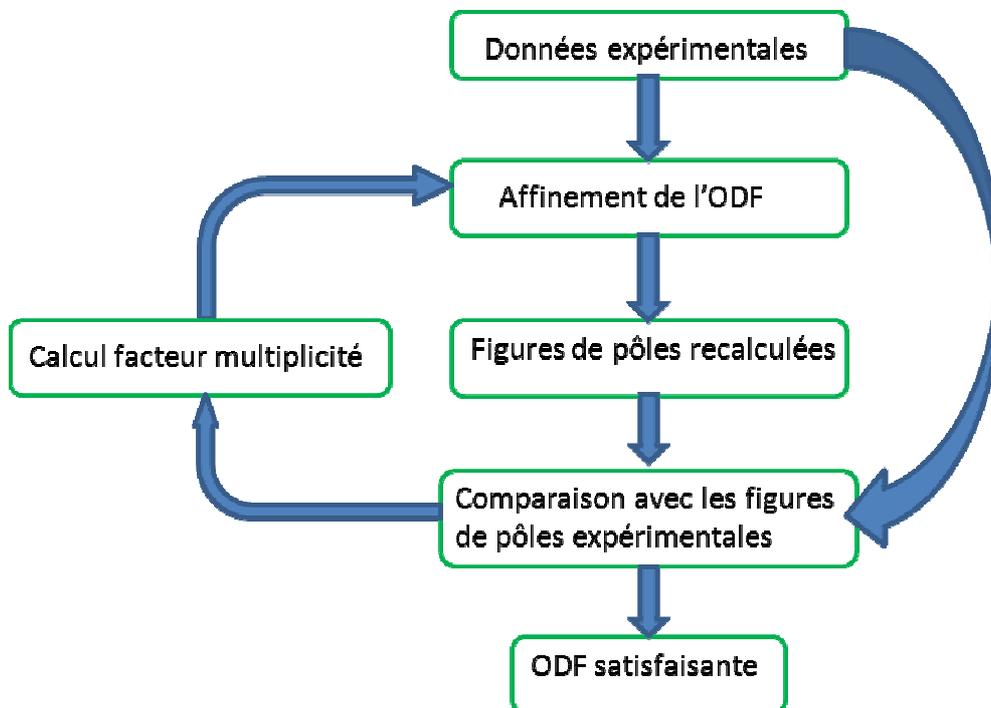


Figure 22 - Organigramme de principe des algorithmes d'affinement WIMV et E-WIMV

Formalisme Popa

L'approche Popa consiste à obtenir des informations sur la microstructure en se servant des profils des pics de diffraction. Pour cela, on considère que la fonction de profil des pics de diffraction est en fait la convolution de plusieurs effets comme la taille des domaines cohérents et des microdéformations, mais également des dislocations et autres défauts ponctuels. L'élargissement des pics est une composante gaussienne alors qu'une composante lorentzienne va apporter des informations sur la taille des cristallites. La déconvolution de ces deux contributions s'effectue via un développement en série harmonique à partir des largeurs intégrales des pics.

Chapitre 3

Synthèse des phases $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$

Chapitre III :

Synthèse des phases $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$

Le but de ce chapitre va être de relater le raisonnement qui a été suivi afin d'optimiser les propriétés thermoélectriques de notre matériau. Dans un premier temps, nous verrons les conditions de synthèse qui ont été retenues pour la mécano-synthèse. Comme nous l'avons vu dans le précédent chapitre, de nombreux paramètres vont influencer la poudre finale obtenue. Nous verrons ensuite les conditions retenues pour le frittage via SPS, ainsi que pour le second pressage présenté également dans le chapitre II. Nous aborderons ensuite les propriétés de transport obtenues pour les différents échantillons $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ pour des valeurs de x comprises entre 0,075 et 1,5. Les propriétés après un second pressage seront également présentées. On s'interrogera alors à savoir quelle composition sera la plus judicieuse pour notre étude. Finalement, nous chercherons à travers une étude de texturation à expliquer les propriétés obtenues après le second cycle de pressage.

Conditions de mécano-synthèse

Synthèse « sèche »

La détermination des conditions de synthèse par broyage mécanique est une tâche nécessitant un plan de travail efficace et ordonné. Un seul paramètre doit être changé à la fois, afin de ne pas en négliger un autre. Dans un premier temps, nous nous attarderons aux effets de la vitesse de rotation et au temps de broyage. Le volume des bols utilisé est de 20mL. La quantité de billes de diamètre 10mm est de 6 ou 7, donnant lieu à des BPR approximativement compris entre 1,4 :1 et 1,6 :1. En effet, 12 grammes du composé sont préparés par synthèse, ce qui correspond à environ 2,3cm³ de volume occupé par celui-ci (en admettant que la poudre brute non compactée représente 150% du volume occupé lorsqu'elle est densifiée). Le volume libre laissé dans le bol est donc d'environ 14mL, soit près de 75% de son volume total. La mécano-synthèse s'effectue à sec, les précurseurs sont placés dans les bols à l'air libre.

La mécano-synthèse de Bi_2Te_3 est effectuée au préalable, avant de commencer les substitutions au sélénium. Les vitesses de rotation allant de 300 à 700 rpm sont étudiées, pour des temps de broyage compris entre 10 et 60 minutes. Quel que soit le temps de broyage, nous remarquons que la phase Bi_2Te_3 n'est pas obtenue pour une vitesse de rotation de 300 rpm, comme représenté sur la figure 1.

Les pics de diffraction sont témoins de la présence de bismuth et de tellure à l'état pur, mais en aucun cas la phase voulue n'est observée. Une vitesse de 300 rpm est donc à exclure. A 400 rpm, la phase commence à être observée seulement après 60 minutes de broyage. Plus la vitesse augmente, plus le temps nécessaire à l'obtention de la phase diminue, comme on pouvait s'y attendre après l'explication du mécanisme de mécano-synthèse du chapitre II. Ainsi, pour 500 rpm, la phase commence à apparaître à partir de 20 minutes de broyage, mais contient toujours des impuretés de bismuth et tellure purs. Après 30 minutes, ces impuretés disparaissent, la phase Bi_2Te_3 est totalement formée. La figure 2 représente le diffractogramme obtenu après

synthèse complète. Pour les vitesses encore supérieures, 600 et 700 rpm (700 rpm est la vitesse maximale utilisable avec des billes de 10mm de diamètre), le temps d'obtention de la phase peut être abaissé à 20 minutes. Cependant pour garder une certaine marge, des cycles de 30 minutes avec une vitesse de 700 rpm seront utilisées par la suite. Les tests effectués sur $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ avec $x=0,6$ amèneront les mêmes conclusions quant au cycle à utiliser. On notera que bien qu'une vitesse de 500 rpm pendant 30 minutes suffise pour obtenir la phase, nous préférons utiliser 700 rpm pour éviter une agglomération de la poudre sur les parois internes du moule et sur les billes. Ce phénomène est en effet rencontré plus ou moins abondamment pour les vitesses inférieures à 700 rpm.

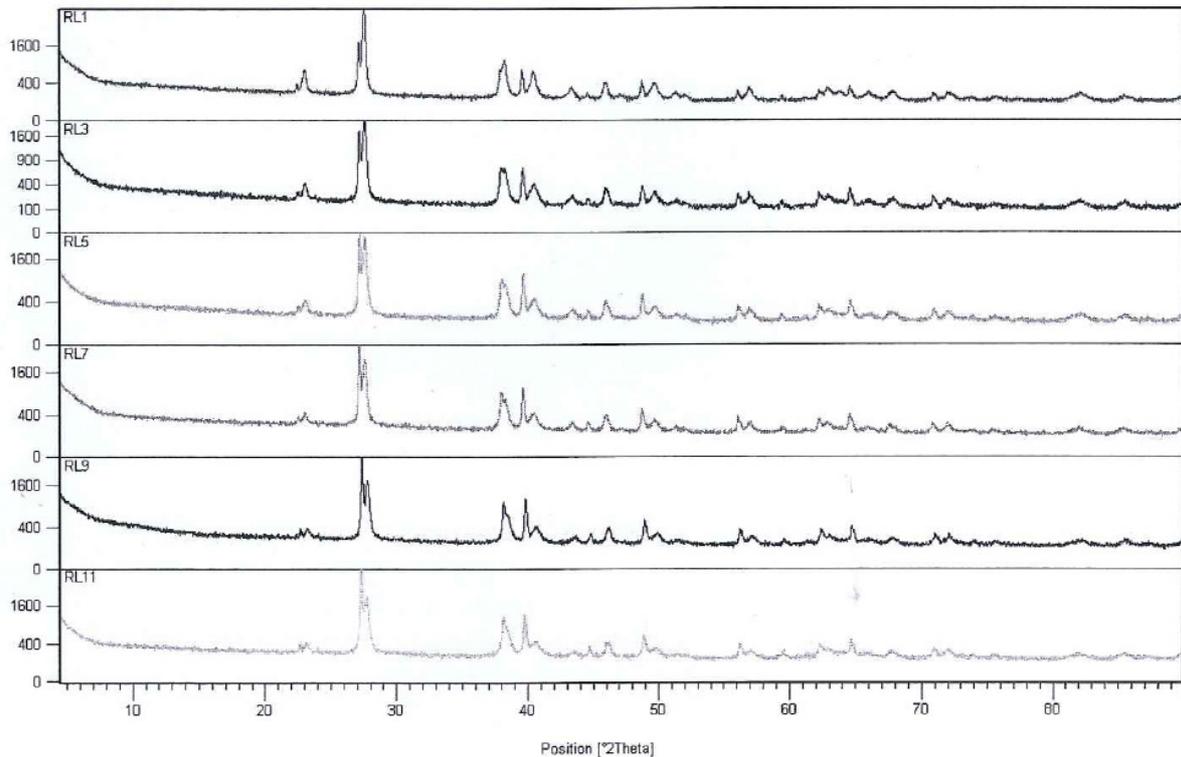


Figure 1 - Diagrammes de diffraction X obtenus pour différents temps de synthèse mécanique à 300 rpm

Les mêmes essais ont été effectués avec des billes de 5mm de diamètre. Afin de garder des BPR similaires, 47 billes sont utilisées pour avoir un volume de billes identique. Typiquement, on observe qu'il faut un temps plus long pour obtenir la phase. Par exemple, 30 minutes à 500 rpm ne suffisent pas, du bismuth et du tellure sont toujours observés. Bien que le volume de bille soit conservé, celles-ci ne possèdent pas la même énergie. Une bille de 10mm de diamètre possède une masse environ 8 fois supérieure à une bille de 5mm de diamètre. En considérant que l'énergie des billes est cinétique et suit l'équation $E_C = 1/2 mv^2$, alors l'énergie des billes de 5mm sera 8 fois inférieure à celle des billes de 10mm. De plus, malgré des volumes de billes égaux, le libre parcours moyen de 47 billes de 5mm sera plus court que celui de 7 billes de 10mm, le nombre de chocs étant plus important avec 47 billes. La vitesse acquise par les billes de 10 mm sera donc plus grande.

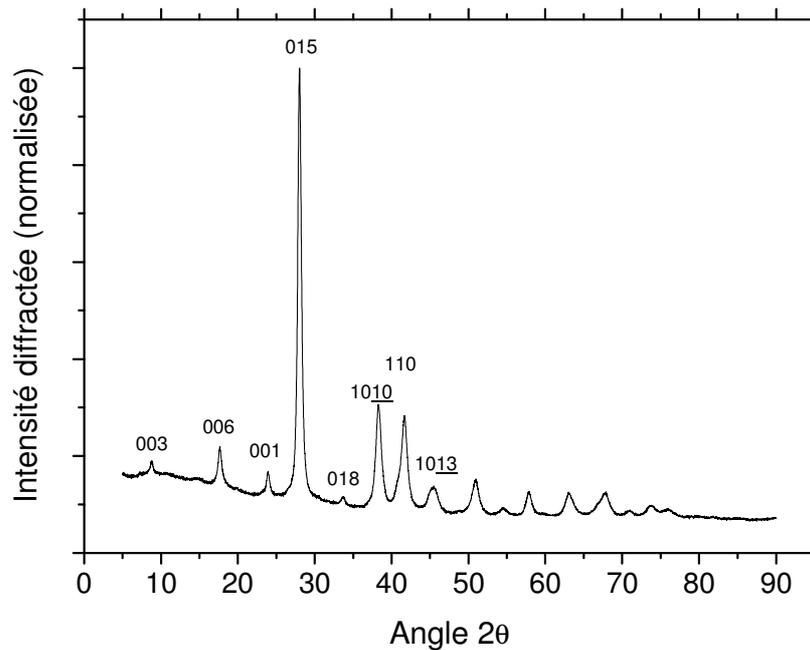


Figure 2 – Diagramme de diffraction X de la phase Bi_2Te_3 totalement formée après synthèse mécanique

Le volume libre étant actuellement de 75% du volume total, des tests avec une plus grande quantité de précurseurs sont exécutés. Vingt grammes de précurseurs sont introduits dans le bol avec cette fois 7 billes de 10mm pour un BPR d'environ 1 :1. Le volume libre est donc cette fois d'approximativement 60%. Dans les conditions que nous venons d'énoncer, à savoir 700 rpm pendant 30 minutes, nous constatons une agglomération très importante de la poudre sur les parois internes du moule. L'explication de cette observation réside certainement dans le fait que le volume libre n'est plus assez important. Comme expliqué dans le chapitre II ^{SUR 2001}, si les billes n'ont plus suffisamment d'espace pour se mouvoir, elles peuvent perdre leur mouvement aléatoire et venir « tasser » progressivement la poudre contre les parois. Ce malgré le fait que les 30 minutes de broyage soient décomposées en 15 cycles de 2 minutes entre lesquels le sens de rotation est inversé pour éviter tout chemin préférentiel des billes. Le résultat de cette agglomération est un mélange de phase entre Bi_2Te_3 , Bi et Te purs, ce que nous ne cherchons pas à obtenir. Des masses inférieures ou égales à maximum 12 grammes seront donc synthétisées par cycle de broyage.

La morphologie des poudres à la sortie de la mécano-synthèse a été observée à la fois au MEB et au MET. Nous pouvons voir sur la figure 3 représentant de la poudre analysée par MEB que la granulométrie de la poudre est légèrement dispersée, les particules allant de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres et de forme approximativement sphérique. La technique de granulométrie laser qui peut être utilisée pour déterminer la taille moyenne des particules et leur dispersion montre ses limites pour ce genre de poudre, la limite de définition basse étant située aux alentours de 1 μm . Nous pouvons cependant voir par microscopie électronique en transmission que la taille des grains (à différencier de la taille des particules) est bien plus petite et comporte bon nombre de nano-domaines, comme mis en évidence par la figure 4. Ces

nanodomains ou nanocrystallites déjà évoqués auparavant ^{KOC 1993, SUR 1995} devraient jouer un rôle déterminant dans l'augmentation du facteur de mérite ZT en diminuant la conductivité thermique de réseau.

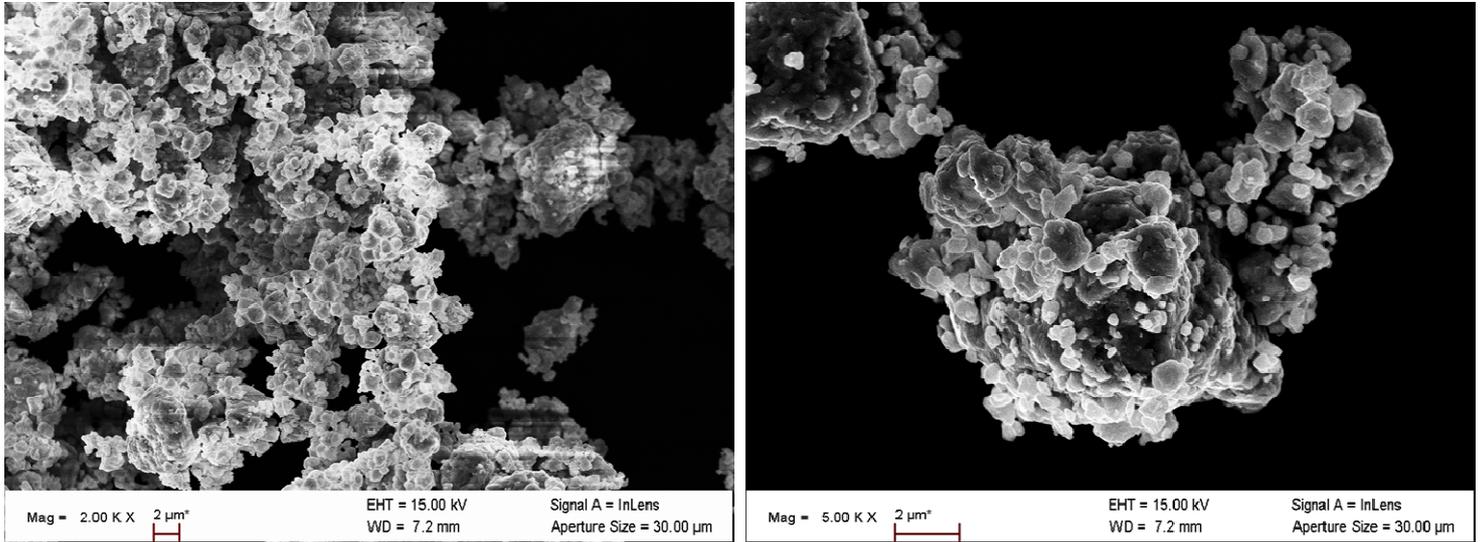


Figure 3 – Poudre de la phase $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ à la sortie d'une mécano-synthèse

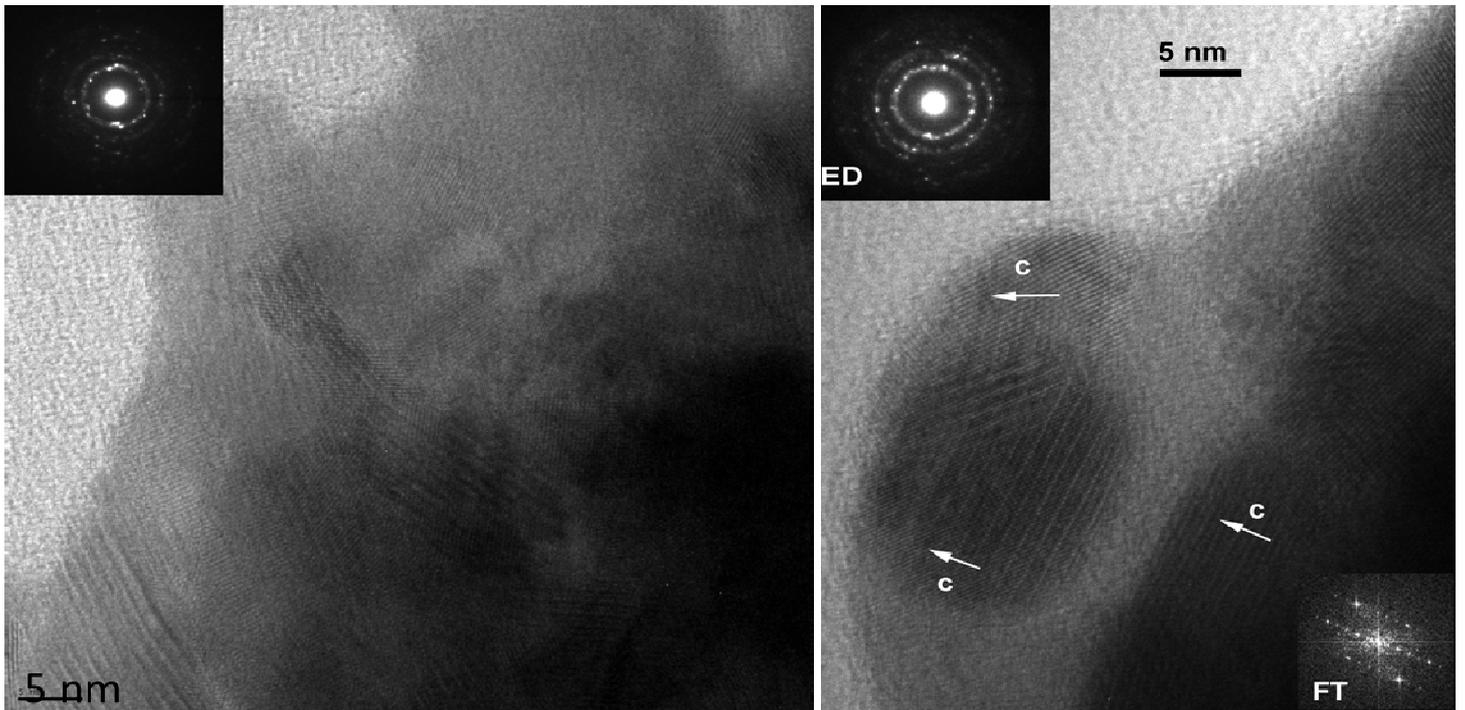


Figure 4 – Nanodomains observés par MET à la sortie de la mécano-synthèse

Broyage « liquide »

Une fois la phase formée par une première mécano-synthèse et dans le but d'obtenir une granulométrie plus fine et se rapprocher d'une taille de particules nanométrique, des tests de broyage sont effectués avec de plus petites billes, de diamètre 3 et 1.6mm. Le broyage est en effet effectué après avoir synthétisé la phase, car nous avons vu précédemment que plus la taille des billes est faible, moins l'obtention du matériau est facile. De telles tailles nécessitent un milieu de broyage liquide afin d'éviter toute agglomération. Nous utilisons des liquides tels que l'hexane et l'éthanol, utilisés également par la communauté de la mécano-synthèse ^{HUA 1997, IMA 1996, MIL 1994}. La poudre obtenue est plus fine, comme nous pouvons le voir sur la figure 5, et montre ainsi l'efficacité du broyage en milieu liquide couplé à de plus petites billes. Cependant, comme nous le verrons plus en détail par la suite, des problèmes sont rencontrés lors de l'étape de frittage pour cette poudre. En effet, la densification de la poudre est incomplète, ceci résultant en un matériau très poreux, comme l'illustre la figure 6.

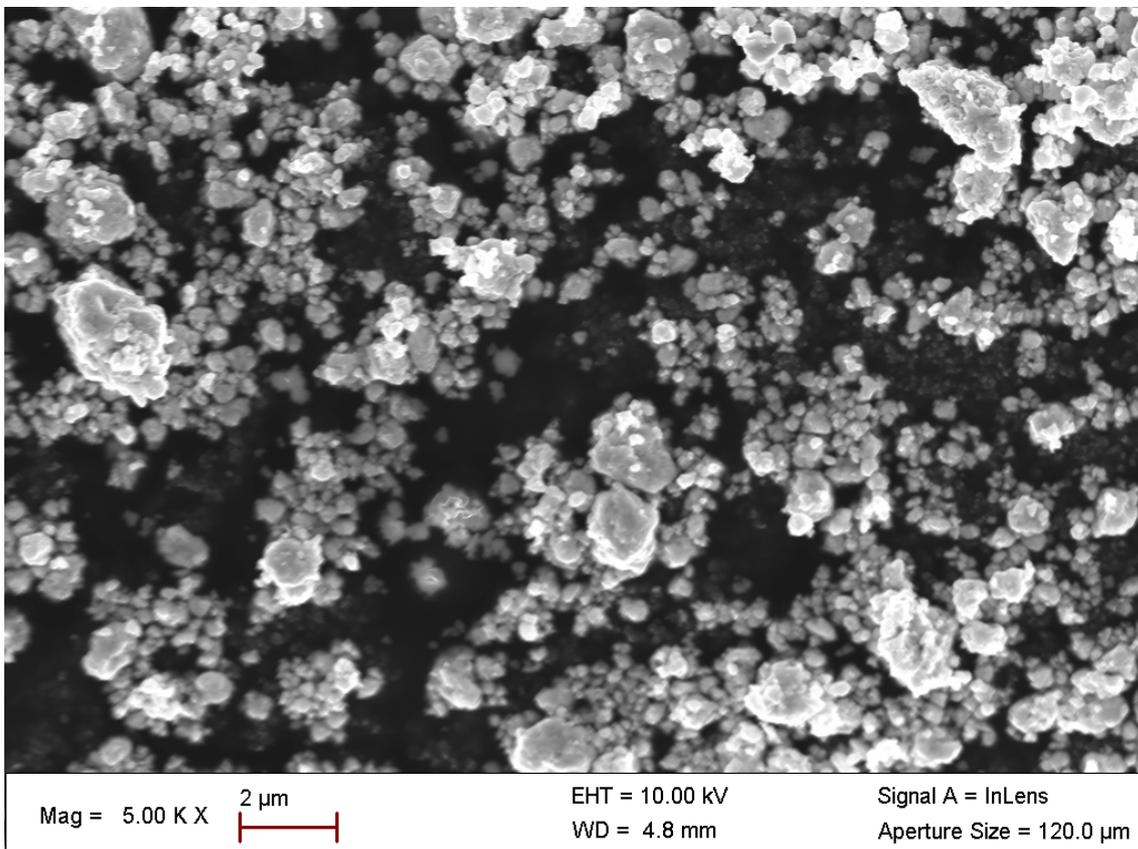


Figure 5 - Poudre issue d'un broyage en milieu liquide (hexane)

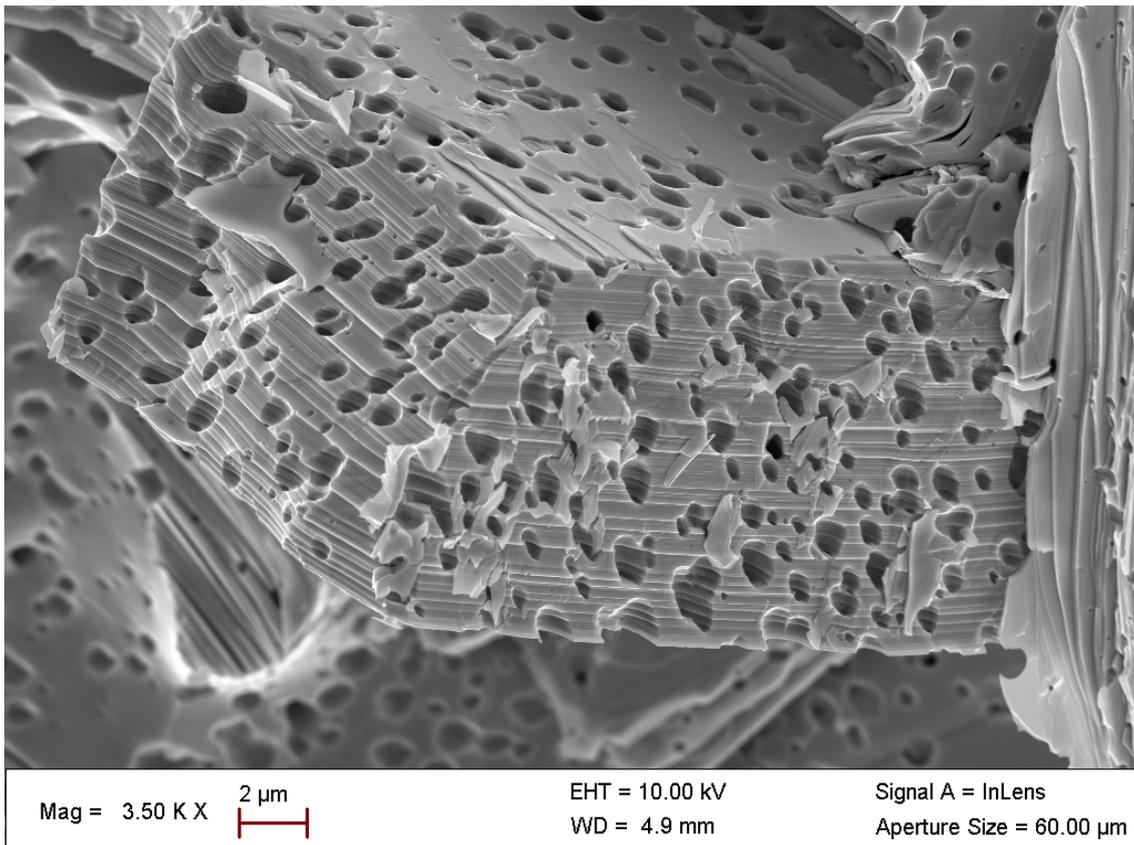


Figure 6 – Porosités sur matériau fritté suite à un broyage de la poudre en milieu liquide

Conditions de procédé de melt-spinning

Dans le cadre de la collaboration de cette thèse avec le laboratoire IJL de Nancy, des essais de melt-spinning ont été effectués sur quelques lots de poudre de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ préparés au préalable par mécano-synthèse. On rappelle que cette poudre est fondue avant d'être projetée sur la roue. La surpression appliquée est de 200 mbar, projetant le liquide par un trou de diamètre 1 mm sur la roue tournant à une vitesse de 40m/s. Les rubans de matériau résultant de ces essais possèdent une microstructure complètement différente de celle obtenue sur la poudre à la fin d'une synthèse mécanique. Nous pouvons la voir sur la figure 7 représentant à gauche, la microstructure de la face en contact avec la roue lors du refroidissement, et à droite la face opposée, qui a subi un refroidissement plus lent.

La face en contact avec la roue possède une surface lisse contenant quelques craquelures dues au refroidissement rapide alors que la surface « libre » présente une multitude d'aiguilles montrant une cristallisation du matériau. La longueur de ces aiguilles est de quelques micromètres alors que leur largeur n'est que de quelques centaines de nanomètres.

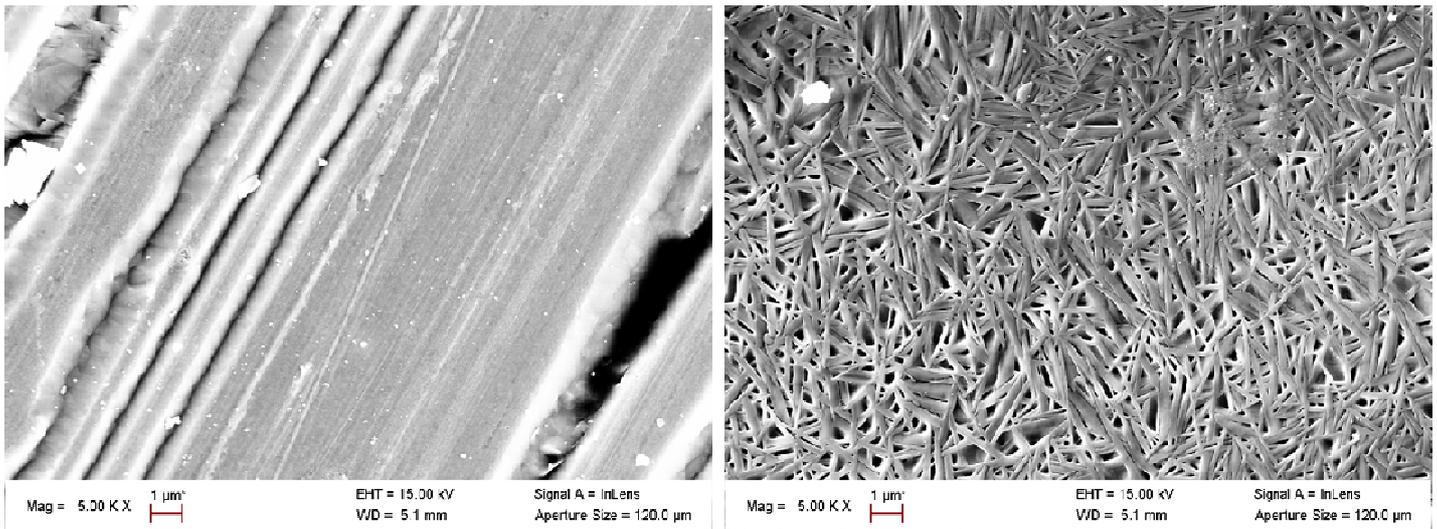


Figure 7 – Microstructure des rubans de matériau obtenus par melt-spinning

Frittage SPS

Premier cycle de frittage

Le frittage des composés intermétalliques de la famille $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ne rencontre pas de difficulté particulière. Par exemple, un simple pressage à froid sous 150 MPa suffit à atteindre 85% de la densité théorique. Les moules en graphite utilisés pour les frittages SPS ne résistent pas à une telle pression et il va être nécessaire de la diminuer et d'augmenter la température pour faciliter la cohésion des grains. Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre II, la température de frittage utilisée pour fritter le composé $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ sera de 450°C. Comme nous pouvons le voir sur la figure 8, le frittage de la poudre commence selon les échantillons entre 70°C et 110°C environ. L'avancée du piston représentée en bleu sur la figure montre bien une densification maximale atteinte aux alentours de 360°C pour chacun des échantillons. Le déplacement plus ou moins important est uniquement dû à des quantités de poudre différentes dans le moule. Le palier de 30 minutes à 450°C va permettre une coalescence des grains et améliorer la tenue mécanique des pastilles, ainsi que la conductivité électrique, comme en témoigne la figure 9. On note que pour la même composition, une résistivité légèrement inférieure est obtenue pour un palier de 30 minutes à 450°C par rapport à un palier de 3 minutes à la même température.

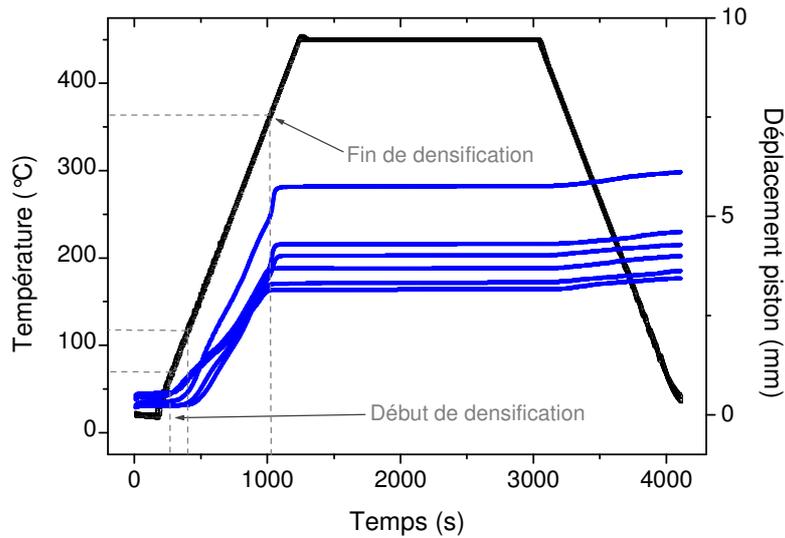


Figure 8 - Courbe de frittage de plusieurs échantillons. Le palier du déplacement du piston est témoin d'un frittage complet

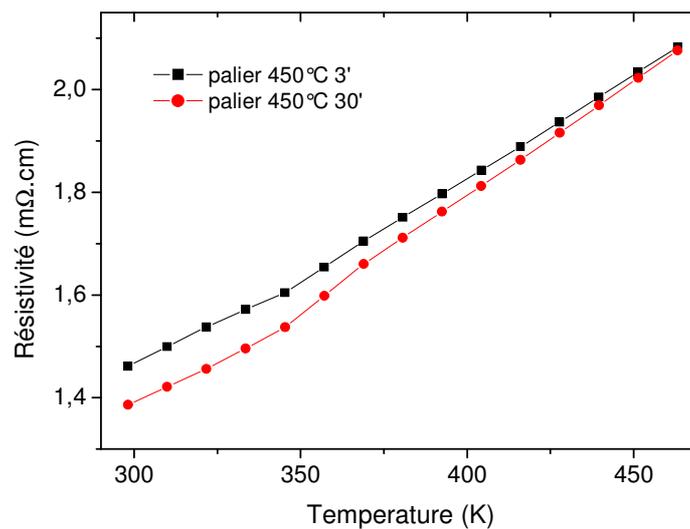


Figure 9 - Résistivités électriques de deux échantillons ayant subis des cycles de SPS différents

Second cycle de frittage

A l'issue du premier cycle de frittage, la densité obtenue de l'échantillon est toujours supérieure à 95% de la densité théorique. Le second cycle en question ne servira donc pas à améliorer la densité mais simplement à obtenir une orientation préférentielle des lamelles tout en conservant cette même densité.

Comme nous l'avons vu dans le second chapitre, lorsqu'elle est soumise à un second pressage, la pastille va commencer à fluer aux alentours de 200-210°C, pour une pression initiale subie

d'environ 50 MPa. En effet, le second moule possède un diamètre de 20mm et pour conserver une pression égale entre les deux cycles de SPS, il faut augmenter la force (on passe de 5 à 9 kN). Or le diamètre de la pastille en début de second cycle est toujours de 15mm, la pression qu'elle va subir sera donc plus importante. On notera également que la température lue par le thermocouple jusqu'à ce que la pastille ait totalement fluée et touche les parois du moule est approximative. Il y a en effet un vide au début du fluage entre la pastille et le moule, qui peut apporter une légère différence entre température réelle d'échantillon et température lue par le thermocouple. Cependant, le Bi_2Te_3 étant conducteur, le courant n'a aucun souci à le traverser et le chauffage ne se fait pas par diffusion à partir du moule. Lorsque le fluage de la pastille est complété et que celle-ci touche alors la paroi interne du moule, aucun saut de température n'est remarqué par le thermocouple, tenant à affirmer que la température du moule et du matériau sont sensiblement équivalentes tout au long du procédé. Nous nous affranchirons donc de cette remarque et considérerons que la température lue est égale ou très proche de celle de l'échantillon.

Nous avons voulu vérifier l'effet de la pression (ou force) appliquée pendant le cycle de second pressage. La figure 10 représente les différents déplacements du piston (partie haute de la figure) et les forces appliquées (partie basse), en fonction du temps écoulé. Les différentes couleurs bleues, noires, cyan et rouges correspondent à des forces appliquées de 9, 18, 23 et 31kN respectivement. Une force de 9kN peut être directement appliquée sur la pastille, même à froid, sans risque de voir l'échantillon se détruire. Cependant, pour les forces appliquées plus grandes, il est important de les augmenter progressivement en même temps que la température, pour que le matériau obtienne une certaine ductilité et puisse se déformer un minimum. Ainsi nous voyons que les forces de 18 et 23 kN sont atteintes à 450°C et vont subir un palier. Les courbes rouges représentatives d'une force appliquée de 31kN montrent l'impossibilité d'utiliser une si grande force, l'échantillon et le moule cassant avant même de l'atteindre. Le point important à noter de cette figure est que quelle que soit la force appliquée sur l'échantillon, le fluage du piston se produit sensiblement de la même manière, à la même température. Il n'y a donc pas d'intérêt à vouloir utiliser une forte pression lors du second cycle de pressage.

Nous nous sommes intéressés dans un second temps à réduire la température de palier. Le fluage opérant comme nous l'avons vu aux alentours de 210°C, on peut raisonnablement imaginer pouvoir réduire la température du second cycle. Des essais sont effectués à 325°C, pendant 30 minutes sous une force de 9kN. Bien que le déplacement du piston atteigne une valeur constante et que le fluage soit complet dès 10 minutes de palier, certaines des pastilles résultantes comportent de nombreuses fissures, comme l'attestent les figures 11-a et 11-b. La solution consisterait à prolonger le temps de palier, mais on perd alors de l'intérêt du frittage rapide. Augmenter la pression ne semble pas non plus résoudre le problème, des fissures apparaissent toujours, même avec une force appliquée de 16kN. La déformation subie par les échantillons est telle qu'il y a besoin d'une température suffisamment forte pour reconsolider la pastille. Pendant tout ce chapitre, le cycle de second pressage subit sera donc de 30 minutes à 450°C, sous une force de 9kN.

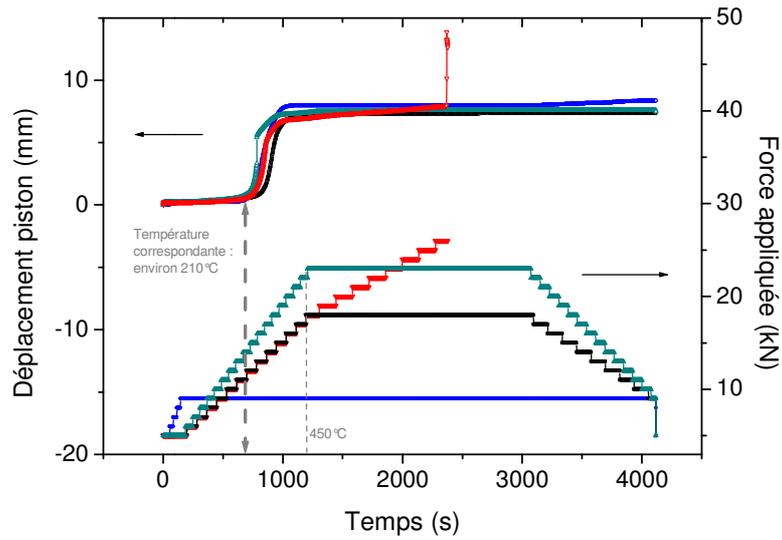


Figure 10 – déplacement du piston en fonction de la force appliquée

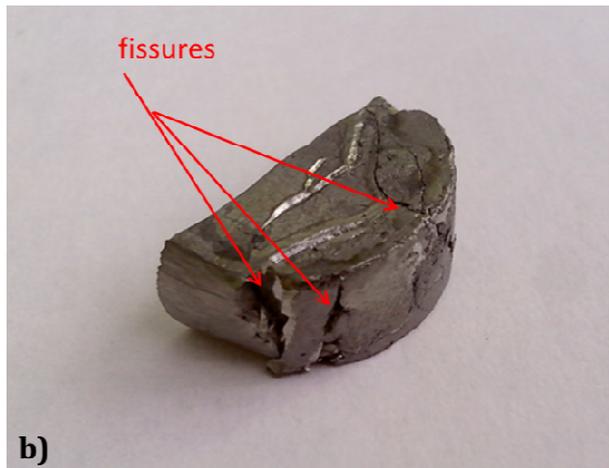
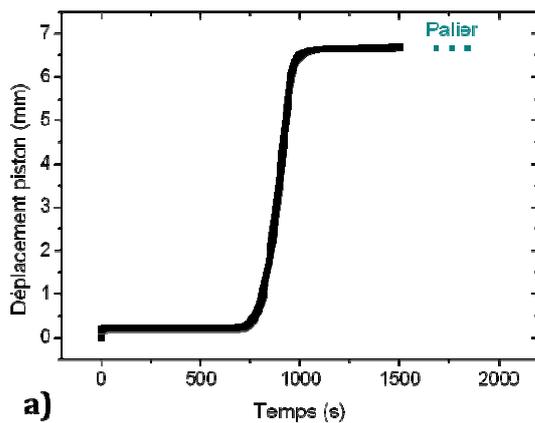


Figure 11 – a) Déplacement maximal atteint par le piston ; b) Fissures apparentes sur les bords de l'échantillon

Propriétés thermoélectriques

Intéressons-nous désormais aux propriétés de transports des échantillons. Dans un premier temps, nous montrerons les différences obtenues pour un matériau de même composition nominale mais ayant subi différents traitements à travers sa synthèse, ceci dans le but de montrer l'importance de la méthode utilisée. Nous verrons ensuite l'influence de la stœchiométrie et plus précisément de la teneur en sélénium des échantillons avant de s'attarder sur l'anisotropie des propriétés avant et après le second pressage. Finalement, nous montrerons à partir de nos observations quelle composition semble idéale pour ces travaux de thèse.

Influence des différents traitements sur les propriétés

Afin de bien comprendre l'importance de la méthode de synthèse sur les propriétés de transport, nous allons comparer cinq échantillons de composition $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$. Les cinq échantillons ont été obtenus de la façon suivante :

Echantillon 1 : Mécano-synthèse

Echantillon 2 : Mécano-synthèse + Melt Spinning

Echantillon 3 : Mécano-synthèse + Broyage mécanique en voie liquide

Echantillon 4 : Tube scellé + Broyage manuel

Echantillon 5 : Tube scellé + Broyage mécanique en voie sèche, cycle identique échantillons 1, 2 et 3.

Suite à la synthèse, chacun des échantillons sera fritté en suivant le même cycle de SPS afin de seulement prendre en compte l'effet de celle-ci.

Les morphologies des poudres, comme précédemment montrés par les figures 3, 5 et 7, et la taille des grains avant le frittage sont différentes selon les cas. La figure 12 représentant les diagrammes de diffraction X en rend également compte, les profils étant clairement distincts. Les pics des échantillons 1 et 3 sont larges, témoins d'une taille de grains fine et d'une faible cristallinité. Les échantillons 2 et 4 présentent eux des pics plus fins, montrant des grains ou domaines cohérents de diffraction de plus grande taille. Le broyage manuel est évidemment moins énergétique qu'un broyage en machine, et le melt-spinning, bien que censé refroidir très rapidement le matériau, ne le fait que sur une face, laissant la possibilité aux cristaux de croître. L'orientation préférentielle est très marquée sur ce dernier échantillon, où le pic (015) disparaît quasiment du diagramme. Le diagramme de l'échantillon n°5, non représenté, est strictement identique au n°1. Après frittage de ces poudres, les diagrammes de diffraction sont cette fois plus similaires, comme en atteste la figure 13. Chacun des échantillons est désormais bien cristallisé.

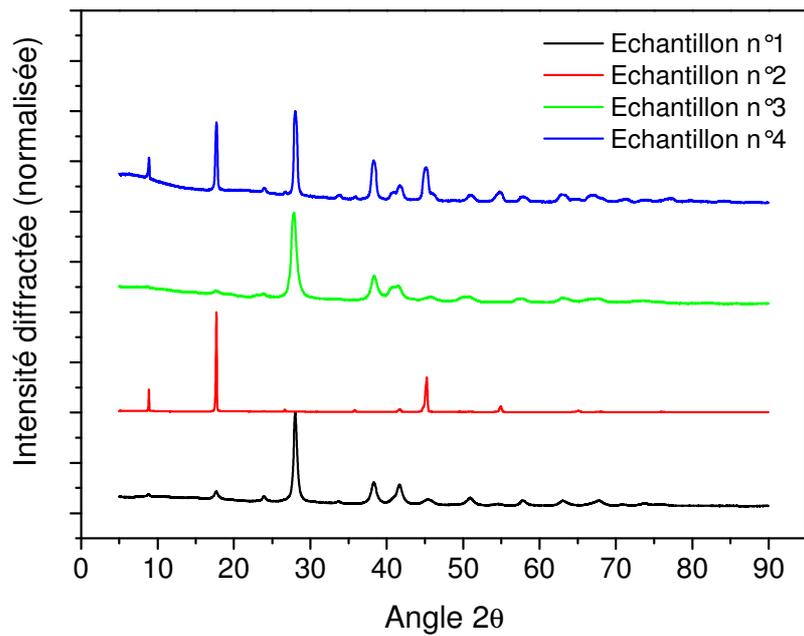


Figure 12 - Diagrammes de diffraction X du composé $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ obtenu par différentes voies de synthèse

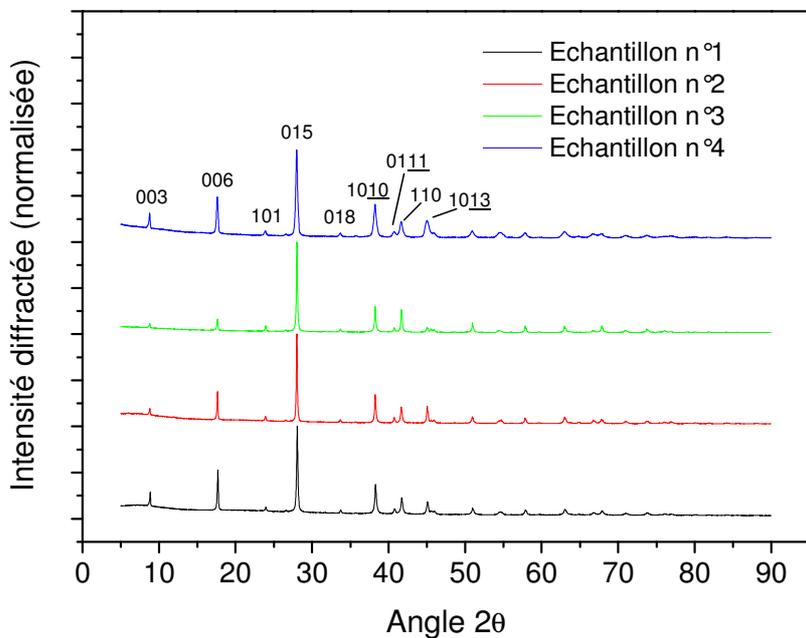


Figure 13 - Diagrammes de diffraction X des différents échantillons après frittage SPS

Cependant, malgré des diffractogrammes similaires, les morphologies des échantillons densifiés demeurent différentes, comme nous le voyons sur la figure 14.

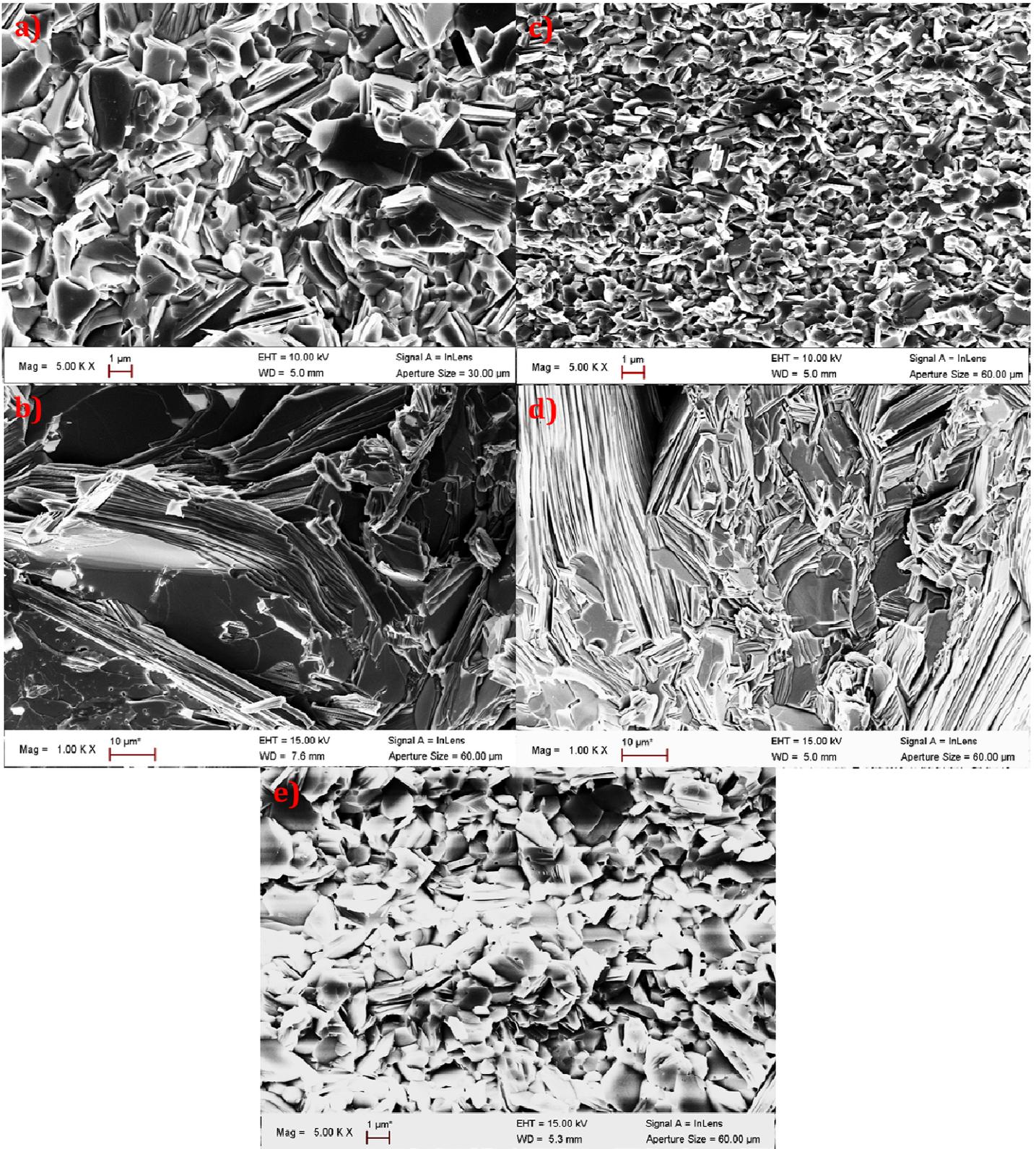


Figure 14 – Microstructure des échantillons après SPS ; a) échantillon n°1 ; b) échantillon n°2 ; c) échantillon n°3 ; d) échantillon n°4 ; e) échantillon n°5

Les échantillons n°1 et 5 ayant tous deux subis le cycle de broyage à 700 rpm en milieu sec possèdent la même microstructure et une taille de grains sensiblement équivalente, soit quelques micromètres. L'échantillon n°3, ayant lui subi un broyage supplémentaire en milieu liquide montre une taille de grains plus fine, de l'ordre du micromètre et légèrement au-deçà. Pour une meilleure comparaison, nous avons gardé un grossissement égal pour ces trois échantillons, mais une magnitude plus importante sur l'échantillon n°3 permettrait de mettre en évidence les nombreuses porosités présentes responsables de la faible densité de l'échantillon. Pour les matériaux n°2 et 4, le grossissement est plus faible afin de rendre compte plus clairement de la taille importante des grains. Ceux-ci ont une taille allant de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres et la structure lamellaire est alors bien observée. Cette croissance est directement liée à la cristallinité initiale de la poudre. Comme nous l'avons vu au travers des diagrammes de rayons X, la poudre venant du tube et ayant été broyée à la main, ainsi que les rubans obtenus par melt-spinning ont une cristallinité bien plus importante que la poudre ayant subi les cycles de broyage hautement énergétique. La croissance des cristaux est donc facilitée. Ces différentes morphologies et différentes tailles de grains laissent penser que les propriétés de transport des échantillons présenteront de nombreuses inégalités.

Regardons alors les propriétés de transport de ces différents échantillons, compilées dans le tableau 1 pour la température ambiante. Si on s'intéresse dans un premier temps au coefficient Seebeck, on observe de nombreuses disparités entre les échantillons. Prenons par exemple les échantillons 4 et 5 obtenus tous deux via une synthèse en tube, mais l'un ayant été ensuite broyé manuellement et l'autre ayant été broyé en utilisant le broyeur planétaire (vitesse de 700 rpm et 15 cycles de 2 minutes). Dans le cas de l'échantillon broyé manuellement, le pouvoir thermoélectrique à la température ambiante est de $-146\mu\text{V}/\text{K}$ alors qu'il atteint $-187\mu\text{V}/\text{K}$ dans le second cas. L'effet du broyage à haute énergie est clairement visible et peut être apparenté à une forme de dopage de l'échantillon. Il a été en effet évoqué dans le premier chapitre que la concentration de porteurs de charge est intimement liée à la concentration de défauts d'antisite et/ou lacunes. Le broyage mécanique semble donc dans notre cas diminuer le nombre de porteurs en créant de nombreux défauts, d'où l'augmentation du pouvoir thermoélectrique. Si l'on considère les trois défauts principaux évoqués dans le chapitre I, à savoir les lacunes sur sites de bismuth (résultant en 3 trous) et tellure (2 électrons) et les défauts d'antisites Bi_{Te} (1 trou), alors nous pouvons penser que dans notre cas, de nombreuses lacunes sur les sites de tellure sont créées. Cela permet au bismuth d'occuper ces lacunes et ainsi de libérer des trous qui vont diminuer le nombre de porteurs. Ceci est en accord avec le coefficient Seebeck trouvé pour l'échantillon n°1, obtenu par mécano-synthèse, où la valeur est égale (à l'incertitude près) à celle de l'échantillon n°5. L'échantillon obtenu par melt-spinning présente lui un pouvoir thermoélectrique bien plus faible. L'évaporation d'un ou plusieurs composants pendant la manipulation (tellure et/ou sélénium), ainsi qu'un nombre de défauts réduits (le melt-spinning revient à une synthèse en tube scellé mais avec un refroidissement beaucoup plus rapide) sont certainement à l'origine des propriétés altérées. Finalement, les propriétés de l'échantillon n°2 ayant subi un cycle de broyage en milieu liquide sont également différentes. On s'attend à un pouvoir thermoélectrique proche de ceux des échantillons n° 1 et 5, l'échantillon ayant subi lui aussi le cycle "classique" de mécano-synthèse, mais ce n'est clairement pas le cas. Ceci peut être en partie dû à la morphologie complètement différente de l'échantillon. Comme nous l'avons vu sur le cliché de MEB, ce dernier présente de nombreuses porosités, et sa densité n'est que de 82% celle de la théorique. Avec une si basse densité, il est alors difficile d'interpréter les propriétés de transport. La valeur de résistivité électrique rencontrée pour cet échantillon en

témoigne. Celle-ci est en effet très élevée, environ 20 fois ce que l'on obtient pour les autres échantillons, ce qui est logique du fait de la fraction importante de "trous" ou porosités au sein du matériau.

Echantillon	Coefficient Seebeck ($\mu\text{V/K}$)	Résistivité ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$)	Conductivité thermique totale ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)	Conductivité thermique électronique ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)	Conductivité thermique de réseau ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)	ZT
1	-186	1,72	1,00	0,35	0,65	0,60
2	-135	27,51	0,67	0,02	0,64	0,03
3	-135	0,88	1,29	0,67	0,61	0,46
4	-146	1,42	1,33	0,42	0,91	0,34
5	-187	1,58	1,05	0,38	0,67	0,63

Tableau 1 – Récapitulatif des propriétés de transport des échantillons à 300 K

Les résistivités des échantillons n° 1, 4 et 5 sont similaires. Il est tout de même intéressant de noter qu'entre les échantillons 4 et 5, bien que ce dernier ait un pouvoir thermoélectrique plus élevé grâce au cycle de broyage hautement énergétique, sa résistivité ne montre qu'une faible augmentation par rapport à l'échantillon n°4. Le broyage est donc nettement bénéfique. De plus, l'effet sur la conductivité thermique est également remarquable. Alors que l'échantillon n°4 possède à la température ambiante une conductivité thermique de $1,33 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, celle-ci n'est que de $1,05 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ pour le n°5. Ces échantillons ayant comme nous venons de l'énoncer des résistivités électriques proches, nous pouvons calculer que leur contribution électronique au transport de chaleur est pratiquement équivalente. On en déduit que la différence est alors directement liée au transport de chaleur par les phonons, avec une valeur de $0,91 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ pour l'échantillon broyé manuellement, et $0,67 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ pour le second. Là encore, cette différence est rendue compréhensible par le fait qu'un broyage via ball-milling va réduire de manière beaucoup plus importante la taille des grains et des cristallites qu'un broyage manuel. Les phonons sont alors bien plus diffusés.

Finalement, si on regarde le facteur de mérite de chacun de ces échantillons, ceux des n°1 et 5 sont les plus élevés. Les écarts observés entre chacun des échantillons montre bien l'influence du mode de synthèse sur les propriétés finales. Il est donc primordial d'en tenir compte lorsque l'on souhaite comparer des résultats entre divers lots de poudre préparés ou bien encore lorsque l'on veut comparer les résultats rencontrés dans la littérature.

Influence de la stœchiométrie

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous avons évoqué l'importance du mode de synthèse et son effet sur les propriétés thermoélectriques. Nous venons de le vérifier et allons maintenant nous attarder aux propriétés en fonction de la teneur en sélénium au sein du matériau. Bien qu'évoquée là encore dans le tableau 2 du chapitre I, nous voulons vérifier l'évolution des propriétés, à partir d'une méthode de synthèse unique, des différentes compositions. En effet, les propriétés des diverses compositions de ce tableau sont obtenues sur

des matériaux synthétisés de diverses manières. Il apparaît donc intéressant et utile de déterminer les propriétés des compositions $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ en utilisant le procédé de mécanosynthèse. Nous caractériserons les échantillons pour un x compris entre 0,075 et 1,5.

Dans un premier temps, chacun des matériaux est caractérisé par diffraction des rayons X afin de vérifier que l'évolution des paramètres de maille est correcte. Les diagrammes sont représentés sur la figure 15. Après avoir effectué un affinement pour chaque composition, nous trouvons les paramètres de maille compilés dans le tableau 2. Ces derniers sont en accord avec la littérature et les différentes valeurs reportées dans le tableau 1 du chapitre I.

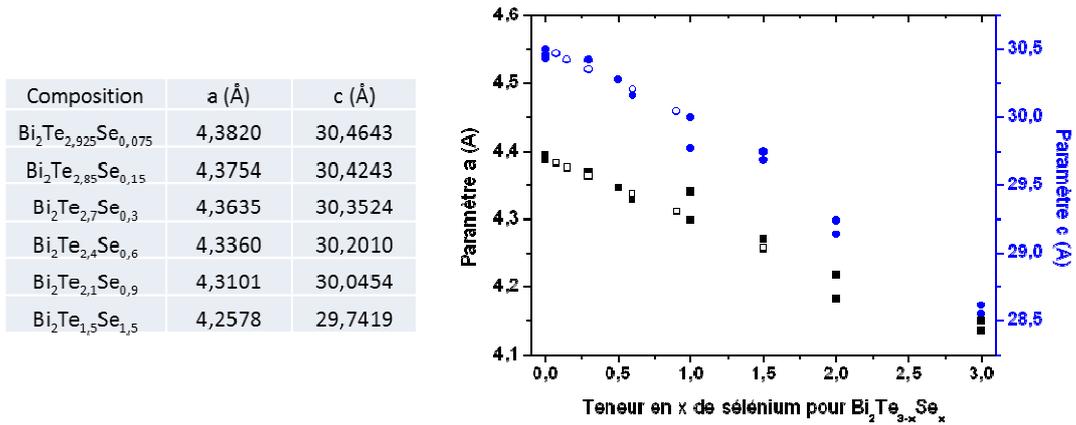


Tableau 2 – Paramètres de maille affinés et comparaison avec la littérature. Les formes pleines correspondent aux différentes références du chapitre I et les formes vides à nos matériaux

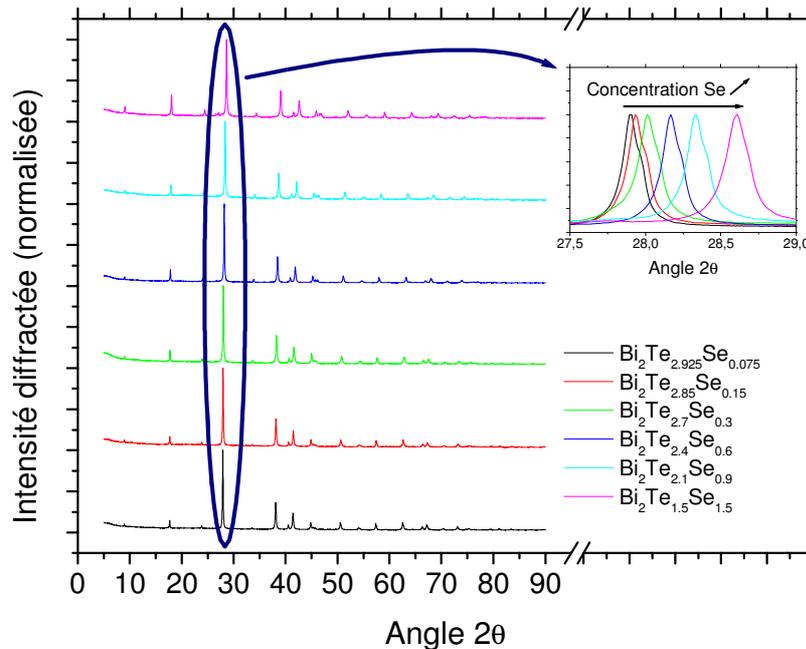


Figure 15 – Diagramme de diffraction X des différentes compositions

Le tableau 3 récapitule les propriétés de transport illustrée par la figure 16 des différentes compositions, cette fois encore à température ambiante. Les valeurs reportées représentent la moyenne obtenue à partir de plusieurs échantillons, allant de 3 à 6 selon la stœchiométrie. Les chiffres entre parenthèses indiquent eux l'écart type à cette moyenne. Une fois convertis en pourcentages, les écarts-types sur le pouvoir thermoélectrique, la résistivité et la conductivité thermique sont d'environ 5%, et approche les 8% pour le facteur de mérite.

Composition	Coefficient Seebeck ($\mu\text{V}/\text{K}$)	Résistivité ($\text{m}\Omega.\text{cm}$)	Conductivité thermique totale ($\text{W}/\text{m.K}$)	Conductivité thermique électronique ($\text{W}/\text{m.K}$)	Conductivité thermique de réseau ($\text{W}/\text{m.K}$)	ZT
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,925}\text{Se}_{0,075}$	-140 (6)	0,71 (0,01)	1,57 (0,08)	0,83 (0,01)	0,73 (0,08)	0,52 (0,03)
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$	-142 (7)	0,79 (0,05)	1,50 (0,06)	0,76 (0,04)	0,73 (0,05)	0,51 (0,03)
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	-120 (2)	0,73 (0,06)	1,48 (0,02)	0,82 (0,06)	0,66 (0,04)	0,40 (0,01)
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$	-172 (7)	1,41 (0,11)	1,09 (0,07)	0,42 (0,03)	0,67 (0,04)	0,57 (0,02)
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,1}\text{Se}_{0,9}$	-155 (8)	1,38 (0,01)	1,2 (0,01)	0,43 (0,01)	0,76 (0,01)	0,43 (0,05)
$\text{Bi}_2\text{Te}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$	-124 (5)	1,29 (0,05)	1,19 (0,09)	0,46 (0,02)	0,73 (0,07)	0,30 (0,03)

Tableau 3 – Récapitulatif des propriétés de transport moyennes des différentes compositions à 300 K

En comparant les différentes propriétés en fonction de la quantité de sélénium substituant le tellure à la température ambiante, il est évident que celle-ci joue un rôle important. Pour les plus faibles quantités étudiées, ici $\text{Se}_{0,075}$ et $\text{Se}_{0,15}$, on constate un pouvoir thermoélectrique moyen couplé à une faible résistivité électrique, comprise entre 0,7 et 0,8 $\text{m}\Omega.\text{cm}$ environ. Cette faible résistivité va néanmoins engendrer une conductivité thermique électronique élevée, la conductivité thermique totale atteignant alors des hautes valeurs de l'ordre de 1,5 $\text{W}/\text{m.K}$. Ces propriétés sont très différentes de la littérature, tant au niveau du coefficient Seebeck que de la résistivité ^{CAR 1995, YAN 2000} (voir tableau 2 du chapitre I pour comparaisons), comme on pouvait s'y attendre après avoir vu l'effet de la synthèse sur les propriétés de transport. Le facteur de mérite que nous trouvons pour ces compositions est situé aux alentours de 0,5. Pour les quantités les plus importantes de sélénium, $\text{Se}_{0,9}$ et $\text{Se}_{1,5}$, on observe cette fois des résistivités électrique plus élevées et ainsi une diminution de la conductivité thermique. Cette diminution ne suffit cependant pas à contre balancer l'augmentation de résistivité et les facteurs de mérite finaux ne dépassent pas la barre des 0,5 atteinte par les plus faibles concentrations. Cette valeur est finalement dépassée pour un taux de substitution de 20%, soit $\text{Se}_{0,6}$. C'est pour cette composition que l'on observe le plus grand pouvoir thermoélectrique, qui atteint $-172\mu\text{V}/\text{K}$ en moyenne à l'ambiante. On note également la conductivité thermique la plus faible, ceci étant également dû à une légère diminution de la composante de réseau, comme observé par nous allons le voir, plusieurs auteurs.

Concernant donc la composante de conductivité thermique de réseau, nous n'observons pas d'évolution radicale entre les différentes stœchiométries. Ceci peut être dans un premier temps surprenant. En effet, d'après la thèse de Michel Carle ^{CAR 1992} qui recense plusieurs travaux traitant de la conductivité thermique de réseau, on constate une large évolution de cette dernière en fonction de la quantité de sélénium dans la structure, comme montré sur la figure 17. On constate d'après les travaux de Rosi et al. ^{ROS 1959} et Lachance et al. ^{LAC 1961} des fluctuations dans les valeurs de $\kappa_{\text{rés}}$ en fonction de la composition. Des minimums sont trouvés aux alentours des compositions $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_1\text{Se}_2$ et des maximums aux alentours de la composition $\text{Bi}_2\text{Te}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ et pour le Bi_2Se_3 pur. Bien que n'observant pas le même comportement, Birkholz et al. ^{BIR 1958} trouvent une amplitude de $\kappa_{\text{rés}}$ allant de 1,2 à 2,4 W/m.K. Goldsmid ^{GOL 1961}, n'étudiant pas l'ensemble des solutions solides, note également une forte décroissance de $\kappa_{\text{rés}}$ de Bi_2Te_3 à $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$. Cependant il est capital de noter que ces travaux sont effectués sur des monocristaux alors que nos échantillons sont polycristallins. Nous avons vu dans la partie précédente qu'un échantillon de même composition mais avec une taille de grains très différente peut voir cette composante de réseau passer de 0,91 à 0,67 W/m.K pour des gros et petits grains respectivement. La valeur de 0,91 W/m.K pour l'échantillon possédant de gros grains, et se rapprochant ainsi d'un monocristal, se rapproche aussi des valeurs trouvées par les différents auteurs cités quelques lignes auparavant. Il apparaît donc être plus important d'avoir au préalable une taille de grains fine qu'un taux de substitution important pour diminuer la conductivité thermique de réseau de notre composé.

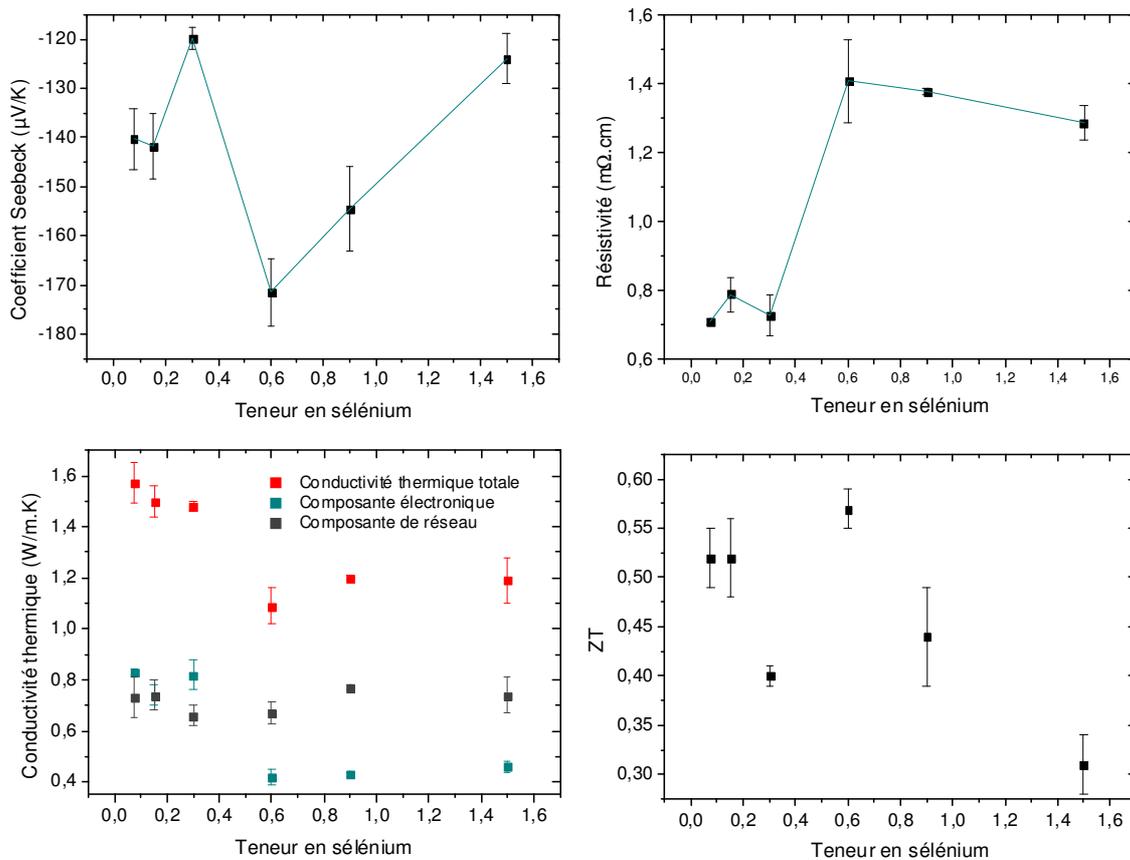


Figure 16 – Illustrations des propriétés de transport à 300 K en fonction des teneurs en sélénium des échantillons

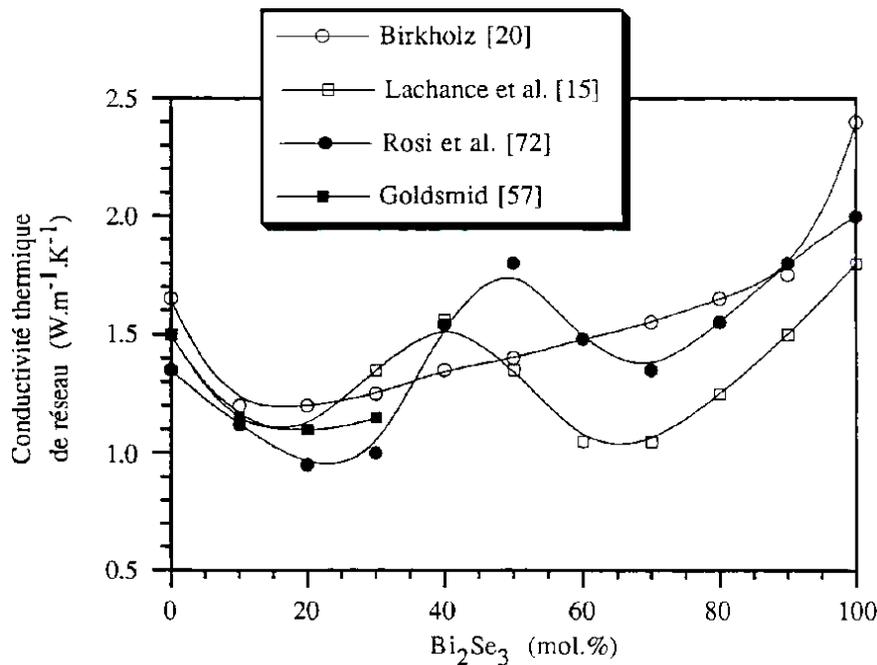


Figure 17 – Evolution de la conductivité thermique de réseau en fonction du pourcentage molaire de sélénium (figure empruntée de la thèse de Michel CARLE ^{CAR 1992})

Bien qu'au cours de cette thèse nous cherchons à optimiser les propriétés et surtout le facteur de mérite à la température ambiante, il est inévitable de s'intéresser à leur évolution avec la température. Pour cela, nous prendrons un échantillon de chaque stœchiométrie se rapprochant le plus de la moyenne calculée et regarderons ses propriétés de 300 à 473 K. L'ensemble des propriétés est représenté sur la figure 18. Pour un souci de clarté, seule la conductivité thermique totale de chaque composition est tracée, nous nous affranchissons de sa séparation en deux composantes électronique et phononique. L'évolution de la conductivité thermique totale entre les échantillons est comme nous l'avons vu essentiellement dictée par l'évolution de la composante électronique étant elle-même liée à l'évolution de résistivité électrique.

L'évolution en température des différentes propriétés permet de mettre en relief l'effet de la conduction bipolaire. Les composés de tellure de bismuth font partie des premiers matériaux à montrer un tel comportement ^{GOL 1956} et c'est la conductivité thermique qui permet le plus clairement de s'en rendre compte. Pour les matériaux fortement dopés, ici avec les taux de sélénium les plus importants ($\text{Se}_{0,9}$ et $\text{Se}_{1,5}$), le comportement est essentiellement extrinsèque jusque 473 K. On voit effectivement que la conductivité thermique n'atteint pas de minimum. Les compositions les moins dopées ($\text{Se}_{0,075}$ et $\text{Se}_{0,15}$) montrent des minimums de conductivité thermique aux alentours de 375 K, et ces valeurs augmentent ensuite avec la température. Les échantillons deviennent alors conducteurs intrinsèques aux hautes températures, comme également montré par Nolas et Goldsmid ^{NOL 2003}. Ceci est également rendu visible par l'évolution du coefficient Seebeck qui montre un maximum aux alentours de 400 K avant de diminuer. Pour les échantillons de composition intermédiaires, $\text{Se}_{0,3}$ et $\text{Se}_{0,6}$, le phénomène est situé comme attendu entre les deux cas précédents. On observe là encore un effet bipolaire avec une augmentation de conductivité thermique, mais celle-ci opère à plus haute température, aux

environs de 425 K. Cet effet bipolaire étant conjointement dépendant à la fois de la concentration en porteurs de charge (dopage plus ou moins important) et de la température, va influencer la position du facteur de mérite maximum. C'est effectivement ce qui est observé sur la figure 18. Les maximums obtenus pour les échantillons faiblement dopés sont situés entre 375 et 400 K, et vers 425 K pour les échantillons intermédiaires. Les maximums de ZT pour les échantillons fortement dopés sont au-delà des températures de mesure effectuées.

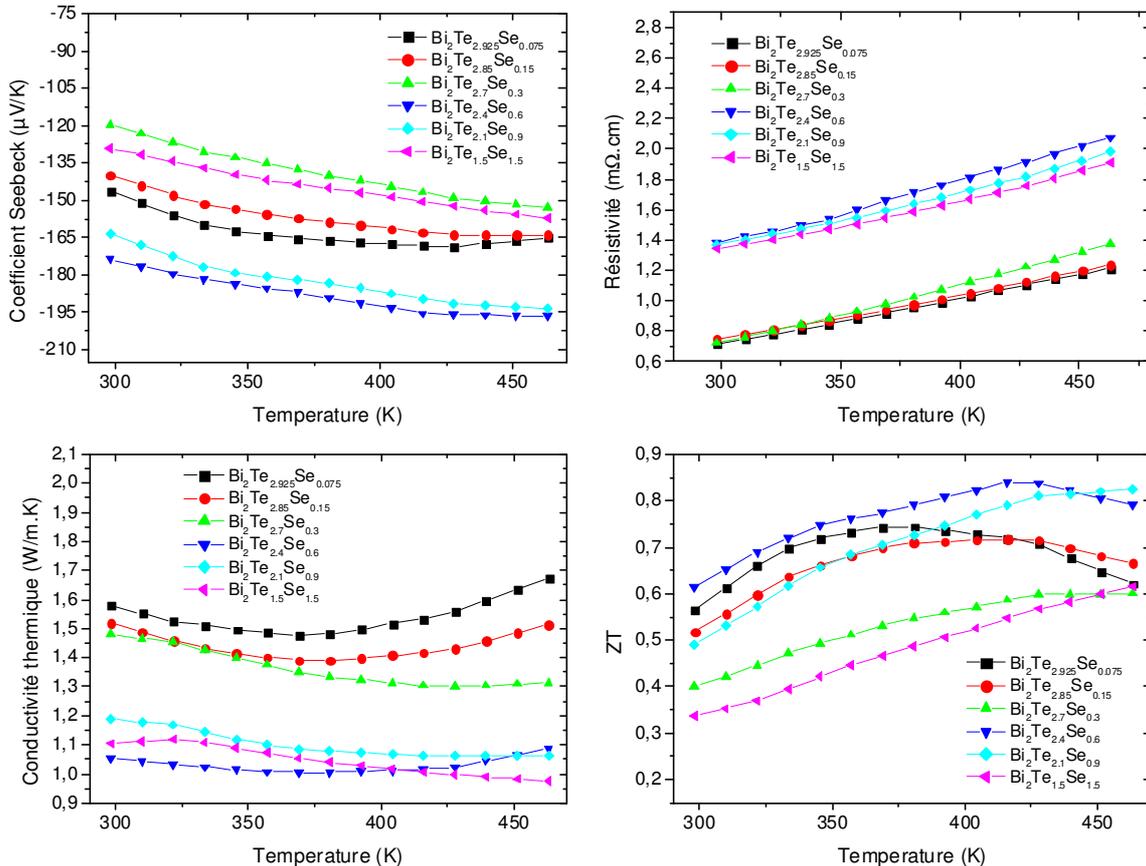


Figure 18 - Evolution des propriétés en fonction de la température

Prenant tout ceci en compte, nous pouvons nous interroger sur la composition à choisir. La composition $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ semble la plus intéressante de par son facteur de mérite le plus grand, mais nous venons de voir que ses propriétés ne sont pas forcément optimisées pour la température ambiante, qui rappelons-le, est notre objectif dans ces travaux de thèse.

Anisotropie des propriétés

Nous allons maintenant regarder de plus près l'anisotropie des propriétés et mesurer celles-ci dans les deux directions suivantes :

Perpendiculairement à l'axe de pression (appliquée lors du frittage SPS)

Parallèlement à ce même axe de pression

comme illustré par la figure 19. Jusqu'à présent, les mesures présentées ont toutes été effectuées dans le sens perpendiculaire, afin de se placer dans les mêmes conditions. D'après la structure en lamelle du matériau, on s'attend à ce qu'une pression uniaxiale lui confère une orientation préférentielle et que les lamelles soient orientées perpendiculairement à l'axe de pression. Ainsi, nous définissons les termes « plan ab » et « direction c » lorsque nous caractérisons les échantillons perpendiculairement et parallèlement à l'axe de pression respectivement. Afin de rendre compte de l'anisotropie des propriétés, nous allons prendre deux compositions en particulier : $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,925}\text{Se}_{0,075}$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$. La raison de ce choix est d'une part de vérifier si l'anisotropie des propriétés est plus ou moins prononcée selon la teneur en sélénium, et d'autre part car ces deux composés montrent les propriétés les plus prometteuses pour nos applications. Les essais sur les autres compositions présentées précédemment ont également été réalisés mais les résultats étant initialement en-deçà des compositions retenues, il ne semble pas nécessaire de s'y attarder.

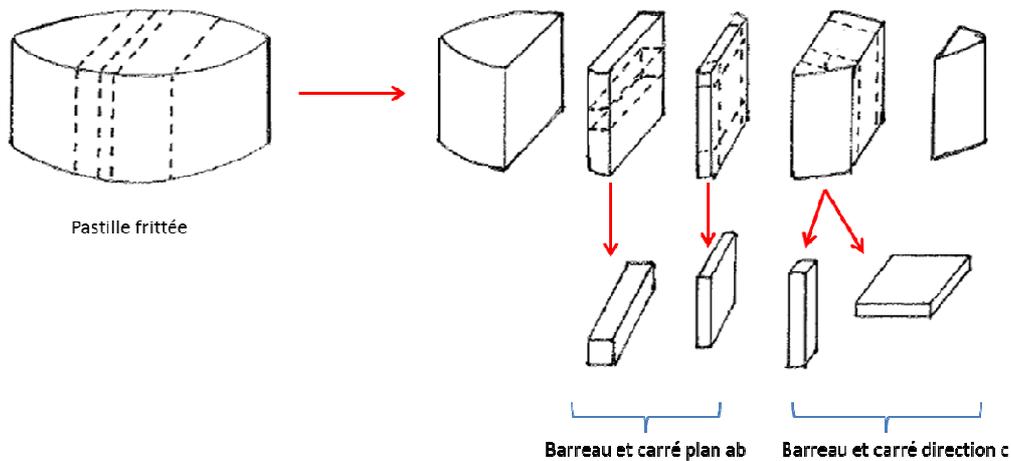


Figure 19 – Schéma de découpe des échantillons pour mesures dans les deux directions

Avant de s'intéresser aux propriétés de transport, nous allons regarder les profils de fracture des échantillons selon le plan ab et selon la direction c, obtenus par microscopie électronique à balayage. Ces échantillons n'ont pour le moment subis qu'un seul cycle de frittage par SPS. L'objectif est de voir si la microstructure nous permet d'apprécier à l'œil, qualitativement donc, une éventuelle orientation préférentielle. Ces microstructures sont représentées par les figures 20-a et 20-b pour les images selon le plan ab et selon la direction c respectivement, sur un échantillon de composition $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$. Les clichés obtenus sur les autres compositions présentent les mêmes microstructures. Ce que l'on observe sont des grains de tailles

relativement petites et avec une faible dispersion. La taille la plus petite est d'environ $1\mu\text{m}$, voir même légèrement en-deçà, alors que les grains les plus gros atteignent difficilement $5\mu\text{m}$. Au niveau de l'orientation des grains, il ne semble pas y avoir de direction préférentielle entre les deux clichés. Ces derniers sont vraiment très semblables, et il est impossible en les regardant de premier abord de déterminer selon quelle direction ils sont observés. On s'attend donc à avoir des propriétés de transport très voisines entre les deux directions de mesures.

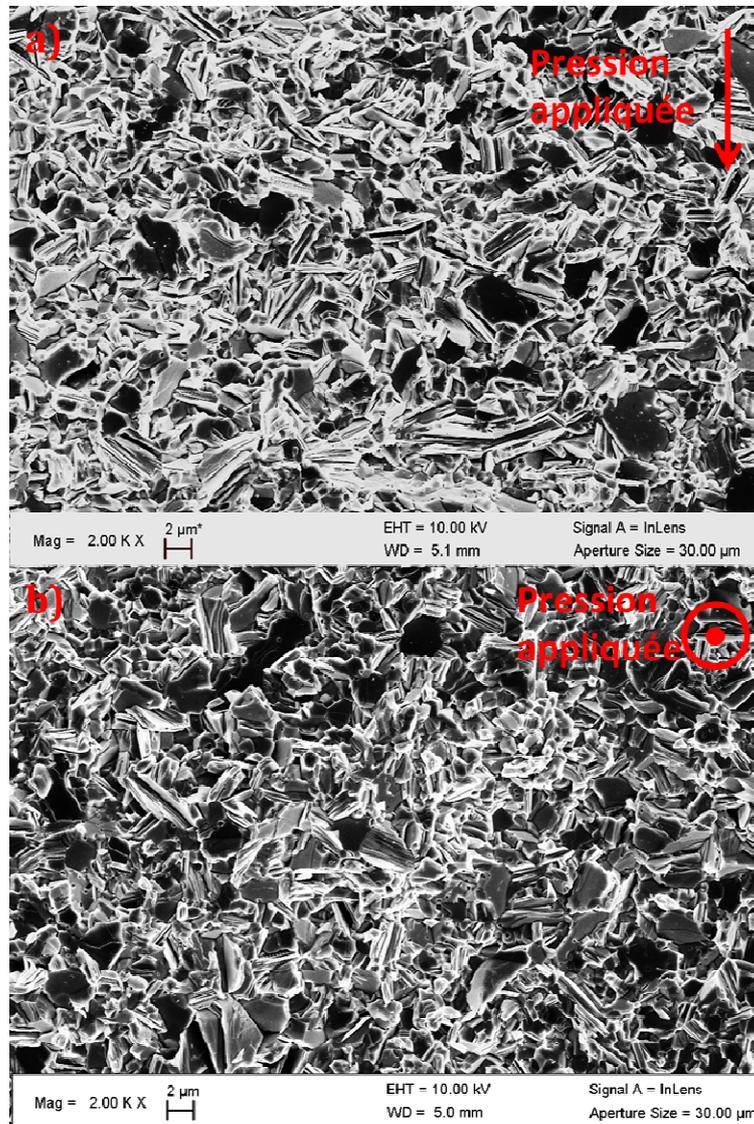


Figure 20 – Microstructure observée après le cycle de frittage

Des clichés obtenus sur le même échantillon, mais ayant subi un cycle de fluage (voir chapitre II) sont représentés par les figures 21-a et 21-b, toujours pour le plan ab et la direction c respectivement. Deux observations principales émanent de la comparaison entre ces figures 20 et 21, dont le grossissement est gardé identique. Premièrement, une augmentation de la taille des grains est évidente. Bien qu'il subsiste des grains dont la taille soit de l'ordre du micromètre, la majorité d'entre eux possède désormais une taille qui approche la dizaine de micromètre. La seconde observation qui peut être faite est une différence de microstructure. En effet, il apparaît sur la figure 21-a la structure lamellaire de nombreux grains. Ces lamelles ne sont pas

parfaitement orientées perpendiculairement par rapport à l'axe de pression, mais une tendance est tout de même observable. La plupart des grains sont parallèles les uns les autres. La figure 21-b est en accord avec ces observations. La forme des grains semble être « plate », et représente ainsi les grains vus de dessus. Là encore, il subsiste quelques grains dont l'orientation est aléatoire, mais ceci ne représente pas la majorité de ce qui est observé.

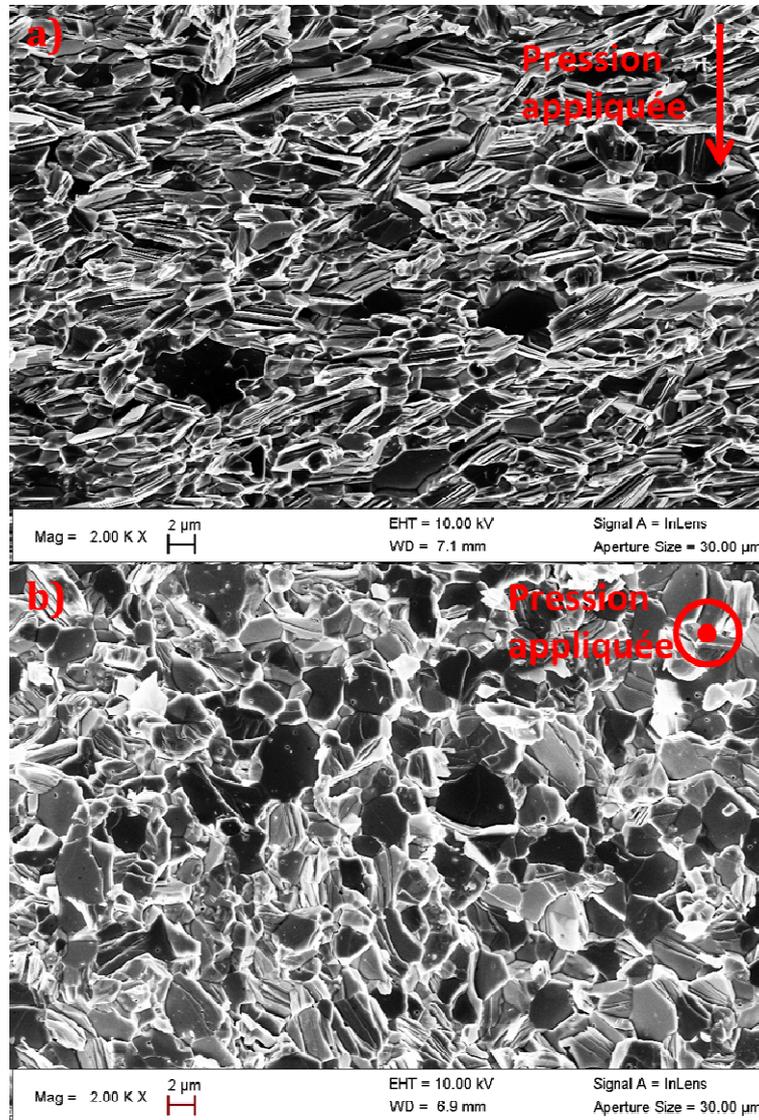


Figure 21 – Microstructure observée après le cycle de fluage

De par la nouvelle microstructure de nos matériaux suite au cycle de fluage, nous pouvons imaginer une différence des propriétés de transport selon les directions. Regardons dans un premier temps à travers la figure 22 l'évolution des propriétés pour la composition $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,925}\text{Se}_{0,075}$. A noter que selon la direction c, il est impossible pour des raisons purement géométriques de suivre l'évolution de la conductivité thermique avant et après le cycle de fluage. Seule la mesure après fluage est possible. Ne seront donc présentés pour cette direction que les évolutions du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique. Sont appelées « SPS 1 » les échantillons à la sortie du premier cycle de frittage, et « SPS 2 » les échantillons à la sortie du second cycle, ayant donc subi un fluage.

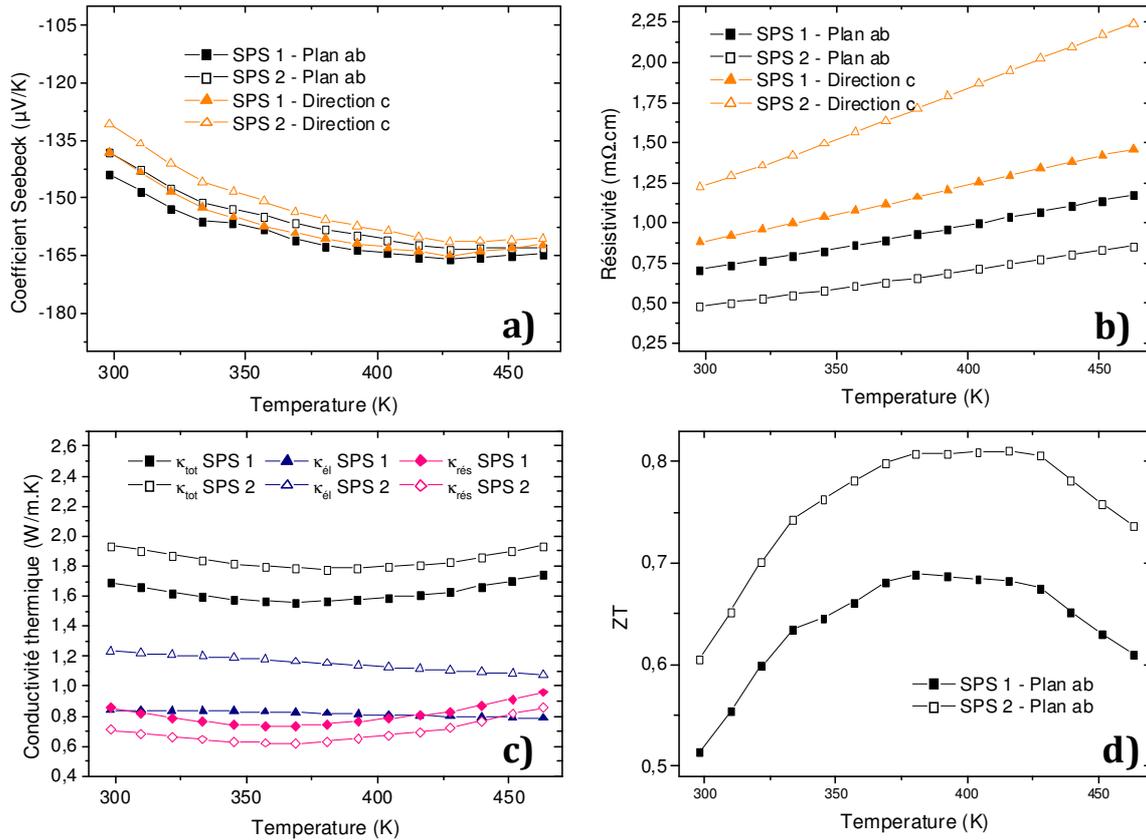


Figure 22 – Evolution des propriétés du composé $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.925}\text{Se}_{0.075}$ suite au cycle de fluage ; a) Pouvoir thermoélectrique ; b) Résistivité ; c) Conductivité thermique ; d) Facteur de mérite

Si l'on commence par s'intéresser au coefficient Seebeck, on remarque que celui-ci est isotrope, et qu'il possède une valeur identique quelle que soit la direction de mesure, à l'incertitude de mesure près. Un léger écart est observé autour de la température ambiante mais n'est pas significatif d'une quelconque anisotropie. Après le cycle de fluage (courbes avec symboles vides) les valeurs sont également identiques. Les courbes de résistivité électrique montrent des résultats qui sont eux différents. Après le premier frittage, les valeurs de résistivité montrent un léger écart quasiment constant tout au long de la gamme de mesure, d'environ 0,15-0,2 mΩ.cm. Comme nous l'avons vu sur les clichés de MEB, la microstructure des profils de fracture des échantillons est sensiblement la même dans les deux directions d'observation. L'orientation des grains étant aléatoire, il n'est alors cependant pas à exclure que statistiquement, une certaine zone dans la pastille comporte légèrement plus de grains orientés dans un sens que dans l'autre. Les courbes de résistivité des échantillons ayant subi le fluage sont sans équivoque. La différence entre les deux est cette fois importante. Pour des valeurs initiales à 300 K de 0,72 et 0,88 mΩ.cm pour le plan ab et la direction c respectivement, les valeurs « SPS 2 » sont à présent de 0,48 et 1,22 mΩ.cm. Ceci représente une augmentation de 38% selon la direction c, et une diminution de 33% selon le plan ab. Par comparaison, d'autres auteurs comme Yan et al. ^{YAN 2010} qui étudient également l'effet d'un double pressage sur les propriétés thermoélectriques, notent une diminution de 25% pour le plan ab, et une augmentation de 60% selon la direction c.

L'évolution de la résistivité laisse présager une évolution de la conductivité thermique. La figure 22-c représente les conductivités thermiques totale, électronique et de réseau des échantillons observés selon le plan ab uniquement. Les symboles pleins représentent les propriétés après le premier cycle de frittage et les vides ces mêmes propriétés après le cycle de fluage. La diminution de résistivité entre SPS 1 et SPS 2 induit une inévitable augmentation de la composante électronique de conductivité thermique. Cette dernière passe effectivement de 0,84 à 1,23 W/m.K à 300 K, soit une augmentation d'environ 0,40 W/m.K. Cependant, après les mesures de diffusivité thermique et calculs des conductivités thermiques totales, on observe une augmentation de seulement 0,25 W/m.K, passant de 1,69 à 1,94W/m.K à la température ambiante. En soustrayant la composante de conductivité électronique à la conductivité totale, on s'aperçoit alors qu'une diminution de la conductivité liée au réseau a lieu, et ce d'environ 20%. Finalement, un coefficient Seebeck constant, une diminution de résistivité dans la direction perpendiculaire à l'axe de pression, et une augmentation modérée de conductivité thermique totale vont amener à une augmentation importante du facteur de mérite ZT. A 300 K, la valeur passe de 0,51 à 0,61, soit une augmentation de 20%, et atteint la valeur maximale de 0,81 aux alentours de 415 K.

Ces résultats encourageants demandent néanmoins à être interprétés avec attention. La diminution de résistivité dans le plan ab est un phénomène déjà observé dans la littérature et semble être associé à une meilleure orientation des grains. La diminution de conductivité thermique de réseau est quant à elle un phénomène ne semblant pas avoir été observé dans la littérature. Il est donc nécessaire dans un premier temps de vérifier la répétabilité de cette observation et d'en comprendre la raison. La figure 23 présente dans cet intérêt les mêmes mesures de propriétés mais cette fois pour le composé $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$.

Nous pouvons constater que les résultats sont globalement identiques à ceux de la composition précédente. Là encore, une légère différence de coefficient Seebeck est observée entre le plan ab et la direction c, mais on constate que cette différence n'évolue pas après le cycle de fluage. L'évolution de résistivité est comme précédemment dans le cas du $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,925}\text{Se}_{0,075}$ très prononcée. Alors que les résistivités initiales selon les deux directions sont plus proches que précédemment, avec même une valeur plus basse pour la direction c de 1,14 contre 1,20 m Ω .cm à 300 K pour le plan ab, les évolutions dans les deux directions sont comparables. Après le fluage, la résistivité du plan ab est désormais de 0,77 m Ω .cm à 300 K, soit une diminution de 36%, et celle de la direction c est de 1,81 m Ω .cm, représentant une augmentation de 59% (désormais plus proche de celle trouvée par Yan et al. ^{YAN 2010}).

En regardant maintenant l'évolution de conductivité thermique pour le plan ab, nous constatons que le comportement est identique à la précédente composition étudiée. Une hausse de la composante de conductivité électronique est évidente, et une diminution de la composante de réseau avoisinant comme auparavant les 20% est calculée. Là encore, l'augmentation de conductivité thermique totale est amoindrie par cette diminution de conductivité de réseau. Il est cependant intéressant de noter que l'augmentation de conductivité thermique totale n'est dans le cas présent que d'environ 0,1 W/m.K contre 0,25 W/m.K pour le composé précédent. Nous allons nous intéresser à expliquer cette différence dans la section suivante. De plus, après avoir observé ces différents effets apportés par le cycle de fluage de nombreuses fois sur nos échantillons, nous allons chercher à comprendre ce qui se passe réellement au sein du matériau. Pourquoi y-a-t-il une diminution de la conductivité thermique de réseau et est-ce que la

diminution de résistivité dans le plan ab est réellement due uniquement à un alignement cristallographique des lamelles comme largement pensé par la communauté scientifique?

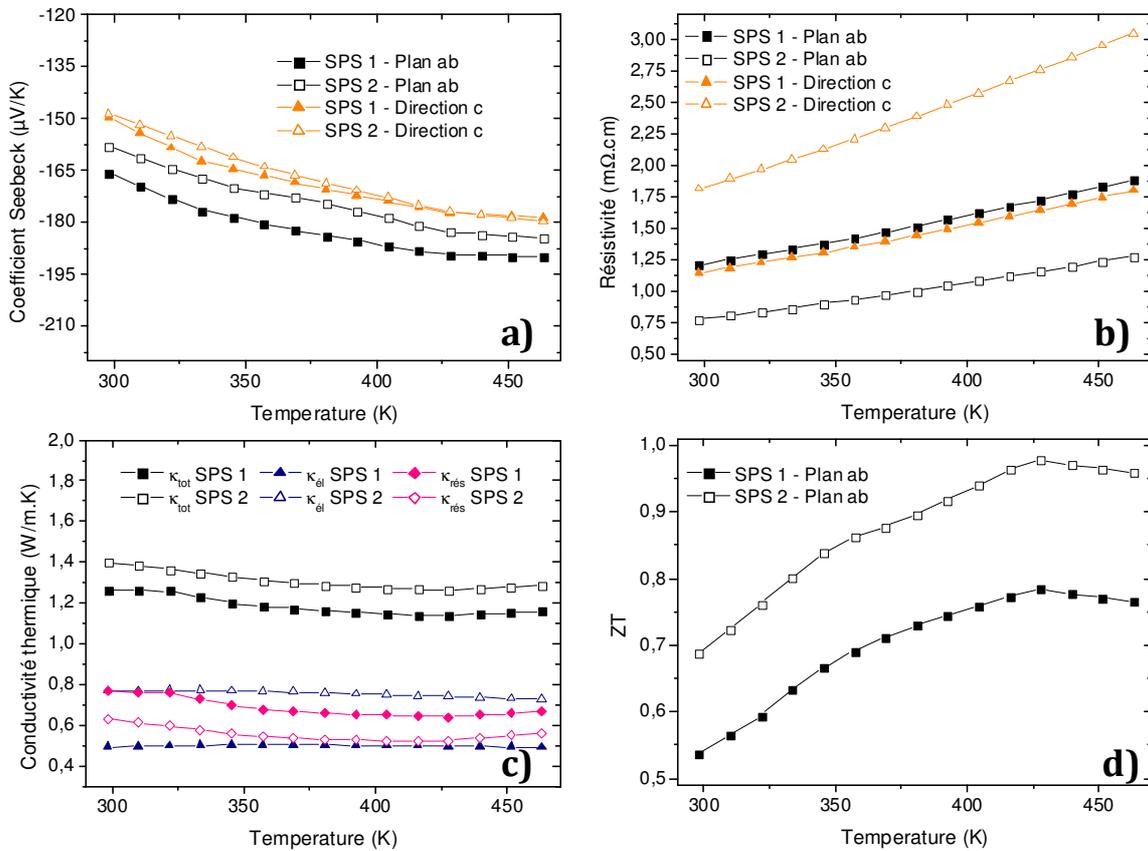


Figure 23 - Evolution des propriétés du composé $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ suite au cycle de fluage ; a) Pouvoir thermoélectrique ; b) Résistivité ; c) Conductivité thermique ; d) Facteur de mérite

Quelle composition pour optimiser le fluage?

Nous venons de voir que le cycle de fluage induit sur nos matériaux une diminution d'environ 35% de la résistivité dans le plan ab et ce, quelle que soit la composition. En dehors des résultats présentés ici, cette diminution est en effet toujours comprise entre 30 et 40% sur l'ensemble des échantillons mesurés. Cette baisse de résistivité est indéniablement une bonne chose pour accroître le facteur de mérite du matériau, mais l'effet de celle-ci est amoindri de par l'augmentation simultanée de la conductivité thermique électronique. Afin de suivre l'évolution de la conductivité thermique électronique au cours du fluage, nous allons tracer cette dernière en fonction de la résistivité électrique, à 300 K, représentée sur la figure 24.

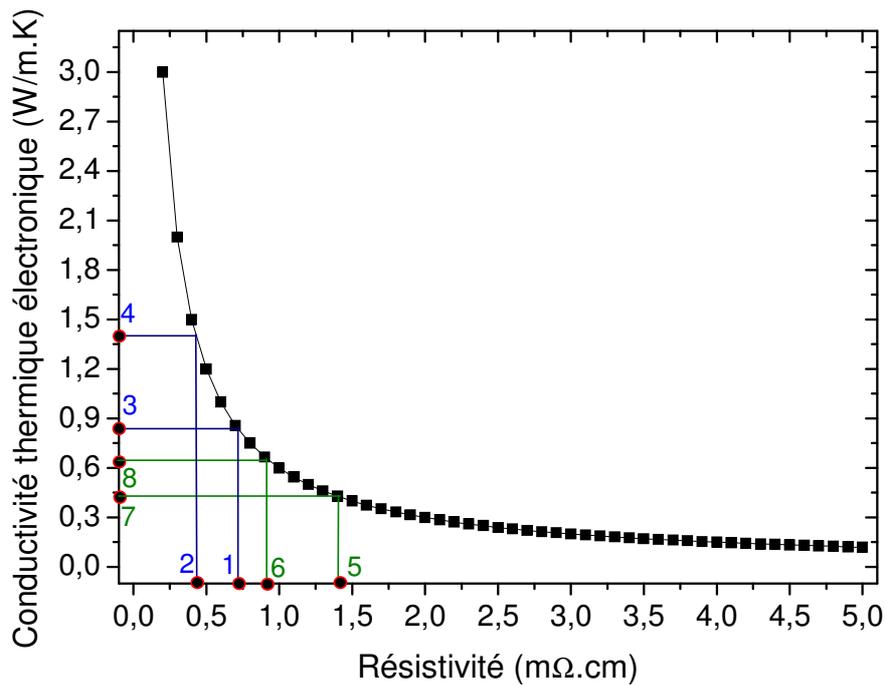


Figure 24 – Représentation de la composante de conductivité thermique électronique en fonction de la résistivité

La courbe représente la conductivité thermique électronique calculée à partir de la loi de Wiedemann-Franz, en utilisant un facteur de Lorentz égal à $2,0 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$ (La valeur $L = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$ est en effet valable pour les métaux avec électrons libres. Dans le cas des semi-conducteurs, la valeur utilisée est souvent moindre, comme pour les composés $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ où elle peut atteindre $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$ KIM 2013, ZHA 2005, VEN 2001. Son allure est de la forme $1/x$. Afin d'illustrer l'évolution de $\kappa_{\text{él}}$ entre SPS 1 et SPS 2, nous prenons deux points « 1 » et « 5 ». Le point « 1 » représente la résistivité moyenne initiale pour le composé $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,925}\text{Se}_{0,075}$, et le point « 5 » représente son homologue pour la composition $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$. A ces deux points correspondent deux valeurs de $\kappa_{\text{él}}$, représentées par les points « 3 » et « 7 » respectivement. Nous avons alors les différentes valeurs pour l'échantillon au stade SPS 1. Appliquons maintenant virtuellement le cycle de fluage et abaissons les résistivités de 35% : nous obtenons les points « 2 » et « 6 » pour les compositions $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,925}\text{Se}_{0,075}$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ respectivement. A ces nouvelles valeurs de résistivité sont associées deux nouvelles valeurs de $\kappa_{\text{él}}$, représentées par les points « 4 » et « 8 ». Pour la composition $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,925}\text{Se}_{0,075}$, une diminution de 35% de résistivité induit une augmentation de $0,47 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ pour $\kappa_{\text{él}}$, alors que le même pourcentage de diminution de résistivité pour $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ induit une augmentation de seulement $0,23 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$. Ce comportement est directement lié à l'évolution en $1/x$ de la conductivité thermique électronique. Plus les résistivités initiales seront élevées, moins l'augmentation de $\kappa_{\text{él}}$ via la diminution de la résistivité (à pourcentage égal) se fera ressentir. Si nous prenons par exemple l'extrême de cette courbe avec une résistivité de $5 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, une diminution de 35% de celle-ci n'induirait qu'une augmentation de $0,06 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ de $\kappa_{\text{él}}$.

En prenant en compte le fait que quelle que soit la résistivité initiale de nos matériaux nous pouvons la diminuer de 35% grâce au fluage, nous pouvons alors nous demander s'il n'existe pas une résistivité ou une gamme de résistivité optimales n'étant pas trop élevées mais limitant au maximum l'augmentation de $\kappa_{\text{él}}$. Afin de répondre à cette question, nous allons calculer des facteurs ZT artificiels en incorporant dans le calcul des valeurs de coefficient Seebeck et de conductivité thermique de réseau constantes quelle que soit la valeur de la résistivité. Ceci est bien entendu une approximation qui n'a que pour but d'isoler l'effet de l'évolution de la résistivité électrique au sein d'un cycle de fluage. La valeur du coefficient Seebeck tend en effet vers 0 pour les très faibles résistivités (métal). La démarche de la simulation va être de calculer un premier facteur de mérite ZT_1 , en prenant un pouvoir thermoélectrique constant et moyen de $-150 \mu\text{V/K}$, une valeur également constante et moyenne de $\kappa_{\text{rés}}$ de $0,70 \text{ W/m.K}$ et une température fixe de 300 K . Les deux seules variables du calcul de ZT_1 sont la résistivité électrique ρ_{initiale} ainsi que $\kappa_{\text{él}}$. Une fois ce facteur de mérite tracé en fonction de ρ_{initiale} , nous appliquons une réduction de 35% de la valeur de celle-ci pour calculer un second ZT : ZT_2 . Le calcul de ZT_2 utilise le même pouvoir thermoélectrique (nous avons vu que ce dernier est constant entre SPS 1 et SPS 2) que le calcul ZT_1 , la même valeur de $\kappa_{\text{rés}}$, et bien évidemment la même température. Les seules valeurs changeantes sont ρ_{initiale} et $\kappa_{\text{él}}$. Une fois ce second facteur de mérite calculé, nous le traçons en fonction de ρ_{initiale} , comme représenté sur la figure 25-a. Ces calculs n'ayant pas de réalité physique (pouvoir thermoélectrique différent selon la résistivité comme vu précédemment), nous n'attachons pas d'importance à la valeur du ZT et regardons seulement son évolution à travers la figure 25-b.

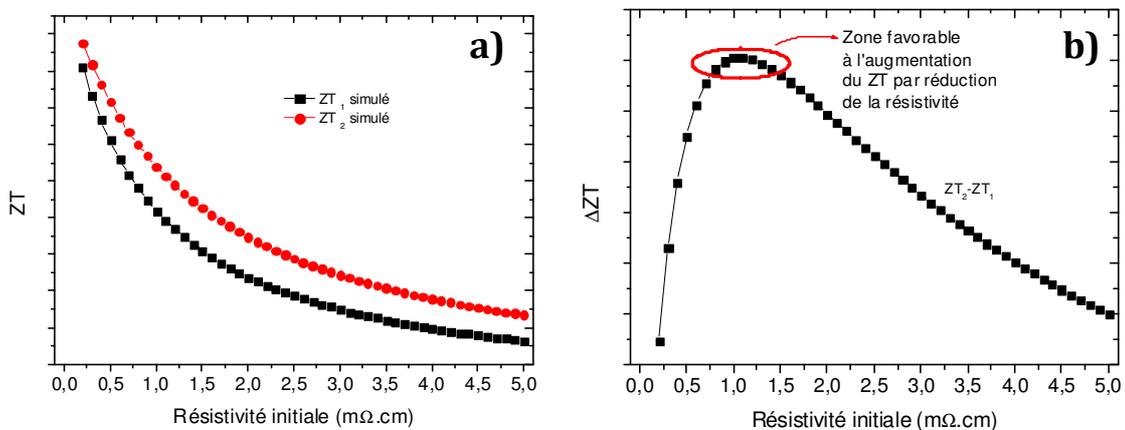


Figure 25 – Tirer un profit maximal du fluage : calculs de simulation d'évolution de ZT

D'après ces simulations, nous nous apercevons qu'il existe effectivement une zone qui va tirer un profit maximal de la technique du fluage qui permet de réduire la résistivité. Cette zone est située pour des résistivités d'échantillons initiales comprises entre $0,75$ et $1,5 \text{ m}\Omega.\text{cm}$, soit les valeurs correspondantes à nos matériaux $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,925}\text{Se}_{0,075}$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$. Cependant, l'approximation de ces calculs consistant à utiliser un pouvoir thermoélectrique constant pour n'importe quelle composition (équivalent à n'importe quelle résistivité) est, rappelons le, faux. En effet, à travers les précédentes parties, nous avons vu que la composition $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ possède un coefficient Seebeck bien supérieur à celui de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,925}\text{Se}_{0,075}$. Il en résulte que le gain possible sur le ZT sera bien plus important pour des valeurs de résistivité initiales avoisinant $1,5$

$\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$) que pour des valeurs initiales proches de $0,75 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$. C'est en effet ce que nous constatons à travers nos résultats. Le gain sur le ZT à 300 K pour $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,925}\text{Se}_{0,075}$ est de 0,1, ce qui représente 20% d'augmentation, et de 0,16 pour $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$, représentant cette fois 30% d'augmentation. Pour des valeurs de ρ_{initiale} supérieures à $1,5 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, on aura toujours un gain sur le ZT suite à un cycle de fluage mais moins important dû à une résistivité trop haute.

Quantification de la texture et compréhension de l'évolution des propriétés

Après avoir observé et décrit l'évolution des propriétés de transport à travers le cycle de fluage, nous allons maintenant chercher à comprendre ce qui se passe physiquement au sein de l'échantillon afin de pouvoir expliquer ces phénomènes. Comme annoncé précédemment, la diminution de résistivité électrique est un fait déjà observé dans la littérature et qui semble s'expliquer pour le simple alignement des lamelles du matériau. Cependant, nous voulons vérifier si seule la « force » de notre texture est à l'origine de cette diminution. De plus, la baisse de conductivité thermique de réseau est pour le moment inexpliquée et c'est à travers ces mêmes études de texturation, couplé avec des observations par microscopie électronique à transmission, que nous allons chercher nos réponses.

Analyse Combinée et figures de pôles : désaccord avec l'opinion commune

Les variations d'intensité selon les orientations (χ , φ) de l'échantillon après le premier et second cycle de SPS sont représentées par les diagrammes dans la partie basse de la figure 26. On note que les intensités sont plus intenses après SPS 2, témoignant d'une texture cristallographique plus importante. L'affinement des diffractogrammes par analyse combinée est quant à elle représentée par la partie haute de cette même figure 26. Les diagrammes expérimentaux sont correctement représentés avec des facteurs de confiance $R_w = 33,2\%$, $R_{\text{exp}} = 26,3\%$ et $R_w = 31,6\%$, $R_{\text{exp}} = 26,4\%$ pour SPS 1 et SPS 2 respectivement. Bien que ces valeurs puissent sembler élevées, nous rappelons que les facteurs de confiance sont directement reliés au nombre de points expérimentaux qui sont dans notre cas de plusieurs millions. Finalement, les valeurs de χ^2 résultantes sont de 1,26 et 1,19 pour SPS 1 et SPS 2 respectivement, correspondant à des valeurs d'affinement correct.

Intéressons nous désormais aux figures de pôles des deux directions cristallographiques principales : $\{300\}$ et $\{003\}$. Celles-ci sont représentées sur la figure 27, pour SPS 1 et SPS 2. On constate que les deux échantillons (SPS 1 et SPS 2) présentent une texture en fibre avec l'axe de la fibre correspondant à l'axe c de la maille cristallographique. L'axe de la fibre est incliné d'environ 40° par rapport à l'axe de pression P appliquée pendant le frittage pour l'échantillon SPS 1. Après le second pressage, l'alignement des axes est plus prononcé, comme nous pouvons le voir sur la figure où l'intensité maximale est désormais au centre de la figure de pôle. Cependant, les calculs de figures de pôles dans la direction $\{003\}$ pour SPS 1 et SPS 2 amenant à des valeurs maximales de 1,7 mrd et 4,5 mrd respectivement, ne sont pas témoins d'une orientation préférentielle importante. Le calcul du facteur de texture globale, F^2 , montre également des valeurs faibles, $1,01 \text{ mrd}^2$ et $3,9 \text{ mrd}^2$ pour SPS 1 et SPS 2 respectivement, ce qui

confirme la faible orientation préférentielle. Celle-ci reste néanmoins plus marquée pour l'échantillon SPS 2.

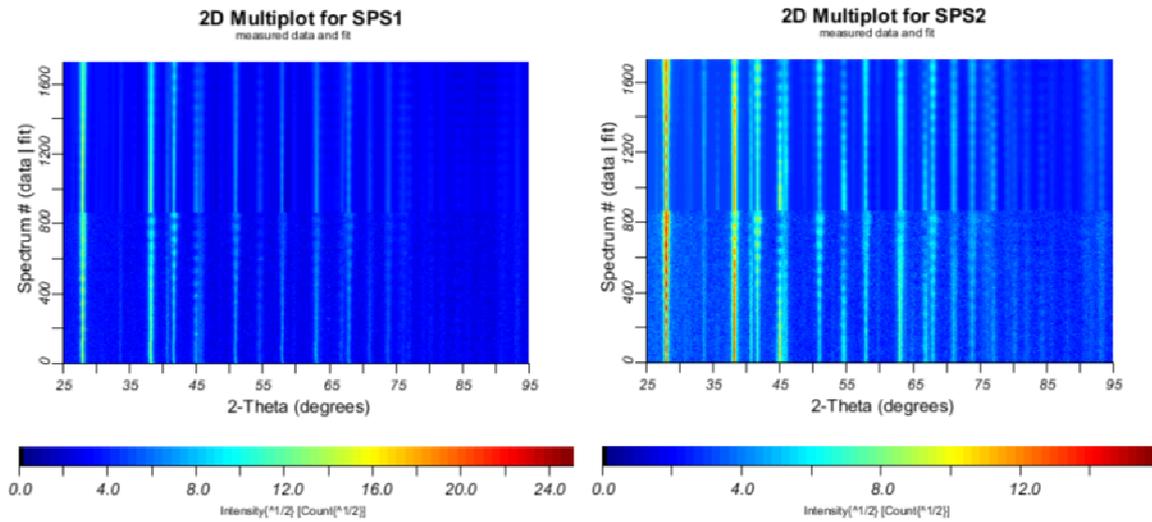


Figure 26 - Diagrammes de diffraction X pour toutes les orientations (χ, φ) des échantillons (partie basse) et diagrammes affinés par analyse combinée (partie haute)

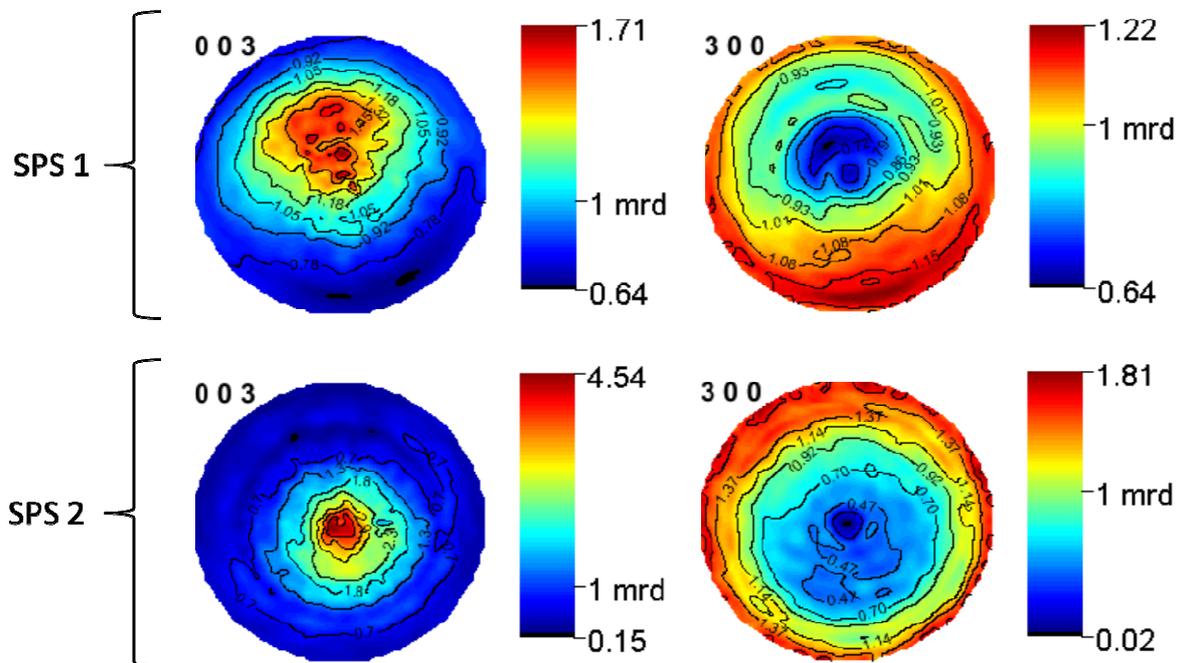


Figure 27 - Figures de pôles des orientations $\{003\}$ et $\{300\}$ pour SPS 1 et SPS 2

La construction des figures de pôles s'effectue via l'affinement des distributions d'orientation. Cet affinement montre des valeurs de facteurs de confiance satisfaisantes, avec $R_w = 14,8\%$ et

14,4% pour SPS 1 et SPS 2 respectivement. De plus, l'affinement converge convenablement vers les paramètres de maille attendus pour la composition $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ d'après la loi de Vegard, soit $a = 4,32715 \text{ \AA}$ et $c = 30,1514 \text{ \AA}$ pour SPS 1, et $a = 4,32452 \text{ \AA}$ et $c = 30,1458 \text{ \AA}$ pour SPS 2. Cependant, bien que les paramètres de maille soient quasiment identiques pour les deux échantillons, la morphologie des cristallites est différente, comme illustré par les figures 28-a et 28-b. La taille moyenne des cristallites pour SPS 1 se caractérise par une taille de 370 \AA le long de l'axe c et de 470 \AA selon l'axe a . Après SPS 2, la morphologie des cristallites a subi des changements de dimension selon les deux axes, avec une élongation d'un facteur 3 selon l'axe c , atteignant désormais 1085 \AA , et un rétrécissement d'environ 33% selon l'axe a , amenant à une longueur de 250 \AA . Ce changement de morphologie couplé au grossissement des grains observé sur la figure 21 va amener à des grains complètement différents entre SPS 1 et SPS 2, comme illustré schématiquement sur les figures 28-c et 28-d. Cette différence permet de s'attendre à des propriétés de transport différentes selon les deux échantillons.

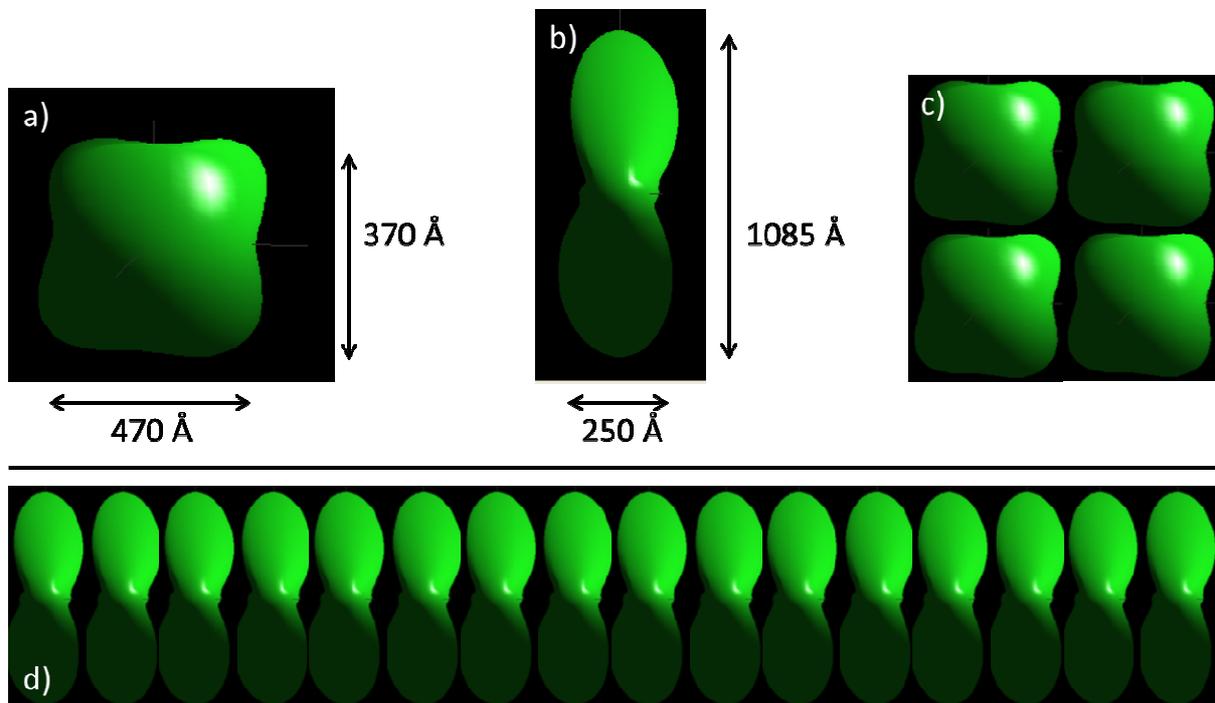


Figure 28 - Evolution de la forme des cristallites ; a) cristallite après SPS 1 et b) après SPS 2 ; c) schéma d'un grain après SPS 1 et d) après SPS 2

Nous allons dans cet intérêt exprimer la résistivité électrique, la conductivité thermique et pouvoir thermoélectrique sous forme de tenseurs. Pour cela, une référence des propriétés de transport d'un monocristal (qui représente l'anisotropie maximale) est nécessaire. Cette référence doit présenter des valeurs les plus proches possibles de notre échantillon (travaux de Scherrer et al. ^{SCH 1995}, Tableau 10, $n = 5,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Le but est de savoir où se situent nos échantillons entre les deux directions extrêmes du monocristal. A partir des valeurs obtenues pour le monocristal et de l'affinement des distributions d'orientation, nous obtenons les tenseurs suivants, desquels nous pouvons calculer les facteurs d'anisotropie « théoriques » comme montrés dans le tableau 4:

Pour SPS 1 :

$$\rho_{ij} = \begin{vmatrix} 1,73 & - & - \\ - & 1,73 & - \\ - & - & 1,73 \end{vmatrix}; \kappa_{ij} = \begin{vmatrix} 1,32 & - & - \\ - & 1,32 & - \\ - & - & 1,27 \end{vmatrix}; \alpha_{ij} = \begin{vmatrix} 203 & - & - \\ - & 203 & - \\ - & - & 202 \end{vmatrix}$$

Pour SPS 2 :

$$\rho_{ij} = \begin{vmatrix} 1,68 & - & - \\ - & 1,68 & - \\ - & - & 1,84 \end{vmatrix}; \kappa_{ij} = \begin{vmatrix} 1,32 & - & - \\ - & 1,32 & - \\ - & - & 1,25 \end{vmatrix}; \alpha_{ij} = \begin{vmatrix} 203 & - & - \\ - & 203 & - \\ - & - & 202 \end{vmatrix}$$

Dans ces tenseurs, le terme x_{11} correspond à la direction a, x_{22} à la direction b, et x_{33} à la direction c.

	ρ_{33}/ρ_{11}	κ_{33}/κ_{11}	α_{33}/α_{11}
Single crystal	5,51	0,44	0,94
SPS 1	1,00	0,97	1,00
SPS 2	1,10	0,95	1,00

Tableau 4 – Facteurs d’anisotropie d’un monocristal et de nos échantillons, calculées par affinement des distributions d’orientations

Les valeurs calculées à partir de l’affinement et des valeurs pour monocristal reflètent les observations précédentes, à savoir les faibles valeurs des maximums de figures de pôles, et les faibles valeurs de force de texture. En effet, le rapport des résistivités entre les deux directions est égal à 1 après le premier SPS, et n’augmente que très peu, 10%, après le second SPS. L’évolution de conductivité thermique est également très faible, voire négligeable.

Ces valeurs sont de façon surprenante contradictoires avec les résultats des mesures de propriétés de transport exposées dans la partie précédente. Si nous prenons l’exemple du rapport ρ_{33}/ρ_{11} , celui-ci est de 0,95 pour SPS 1 et de 2,35 pour SPS 2. Ainsi, bien que l’on constate la quasi isotropie des propriétés de par le calcul et de par l’expérimentation pour l’échantillon SPS 1, les valeurs diffèrent pour SPS 2. Il apparait donc que la diminution de résistivité dans le plan ab (direction 11) après SPS 2 ne soit pas due uniquement à la réorientation des lamelles qui est faible, mais essentiellement à la croissance cristalline des cristaux et à l’évolution de leur morphologie. Ces résultats sont importants pour comprendre comment améliorer les propriétés. En effet, les nombreux auteurs ayant utilisés des techniques de texturation associent directement l’évolution des propriétés de transport à l’évolution d’orientation préférentielle ^{YAN 2010, SHE 2011}. Bien que ceci soit effectivement le cas, ce n’est pas ce mécanisme qui sera prépondérant et qui va apporter les différences de propriétés de transport.

Décroissance de $\kappa_{\text{rés}}$

Au-delà de l'évolution de résistivité électrique entre SPS 1 et SPS 2, la décroissance de la composante de réseau de conductivité thermique $\kappa_{\text{rés}}$ est un phénomène jusque-là non observé à notre connaissance dans la littérature. Cet effet est surprenant et est en directe opposition avec la croissance cristalline évoquée précédemment entre SPS 1 et SPS 2. En effet, une croissance cristalline devrait avoir pour effet d'augmenter la conductivité thermique de réseau. Ce comportement est très souvent justifié dans la littérature par la présence de nano domaines ou d'impuretés incorporées de tailles nanométrique. Ceci pourrait être le cas pour nos échantillons, la poudre ayant été préparée par synthèse mécanique et montrant de tels nano domaines (figure 4). Cependant, si tel était le cas, l'effet serait alors plus prononcé pour l'échantillon SPS 1 que pour l'échantillon SPS 2, ce dernier ayant subi un traitement thermique supplémentaire permettant aux nano domaines de croître. Il est alors peu probable que la diminution de $\kappa_{\text{rés}}$ soit liée à une nanostructure présente dans l'échantillon dès l'état initial de fabrication.

Afin d'apporter une réponse à ce phénomène, des observations par microscopie électronique en transmission sont effectuées. Les images obtenues et illustrées par la figure 29 montrent clairement une différence entre les deux échantillons SPS 1 et SPS 2. Pour l'échantillon SPS 1, les joints de cristallites (JC) montrent des interfaces parfaitement définies, planes et libres de toute phase secondaire, comme observé sur les figures 29-a où deux cristallites sont orientées à 90° l'une de l'autre et 29-b obtenue par MET à haute résolution (HRTEM) et montrant l'absence de seconde phase. En effet, le cliché de diffraction est caractéristique de la phase $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ et est ainsi complémentaire des diagrammes de diffraction X. De plus, la composition est également vérifiée par EDX et le résultat est en accord avec la composition nominale.

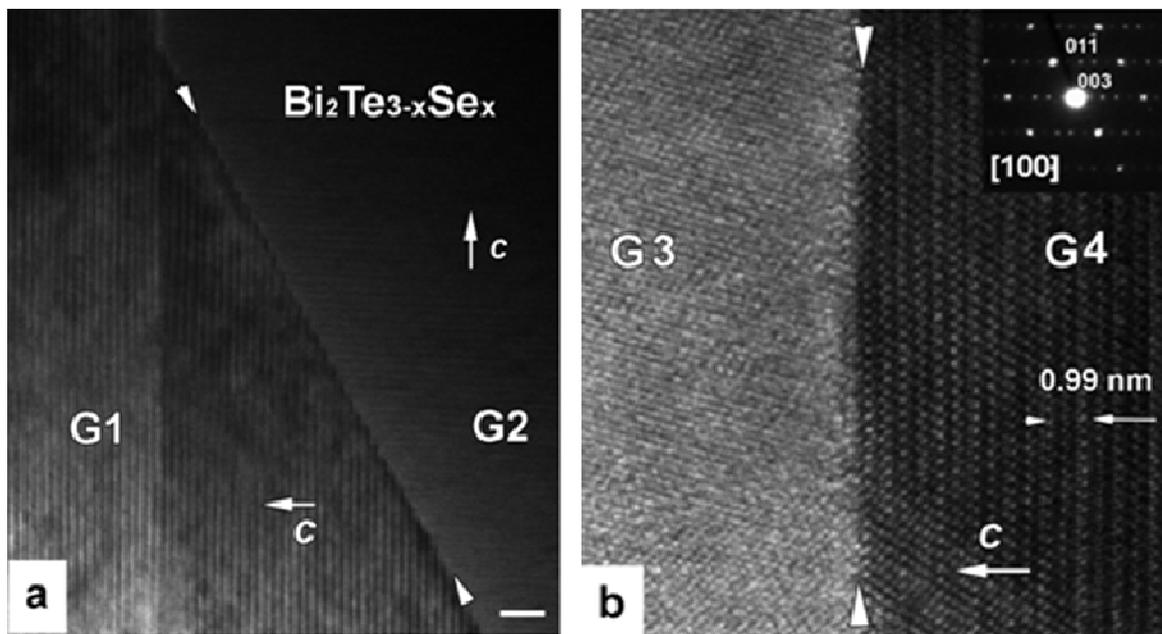


Figure 29 - Images par MET des joints de cristallites après SPS 1 ; a) deux réseaux orientés à 90° l'un de l'autre. L'échelle représente 5 nm ; b) autre joint de cristallite. Le cliché de diffraction inséré en haut à droite correspond à la phase $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$

L'observation des JC après SPS 2 est clairement différente, comme nous le voyons sur la figure 30. L'interface entre les cristallites n'est désormais plus linéaire, et possède une épaisseur uniforme d'environ 2 nm. De plus, cette zone entre cristallites possède un contraste plus élevé que la zone des cristallites eux-mêmes. Cette différence de contraste peut en microscopie être due à plusieurs mécanismes et dépend de l'échantillon (épaisseur) et conditions d'observations (orientation, focus). Cependant, les échantillons SPS 1 et SPS 2 ayant été préparé et observé dans les mêmes conditions, la différence de contraste peut être interprétée comme étant due à des différences d'absorption du faisceau incident. Si une zone de l'échantillon présente une structure désordonnée ou alors deux cristallites qui se chevauchent, cette zone verra une intensité diffractée plus importante, résultant en un contraste plus important comparé aux zones alentour. C'est effectivement ce que nous observons sur la figure. Nous en concluons que pour l'échantillon SPS 2, l'interface est désormais constituée d'une couche désordonnée/amorphe d'une épaisseur avoisinant les 2 nm. Ceci est également confirmé par une cartographie EDX ne montrant aucune différence de composition entre les deux échantillons SPS 1 et SPS 2. Une cartographie de l'échantillon SPS 2 sur une zone riche en JC ne montre également pas de différence de stœchiométrie selon la position, confortant l'idée de la présence de JC amorphes. Il est également intéressant de noter que la distance moyenne rencontrée entre les JC désordonnés est de 25 nm, soit la largeur des cristallites déterminée par diffraction des rayons X comme vu précédemment.

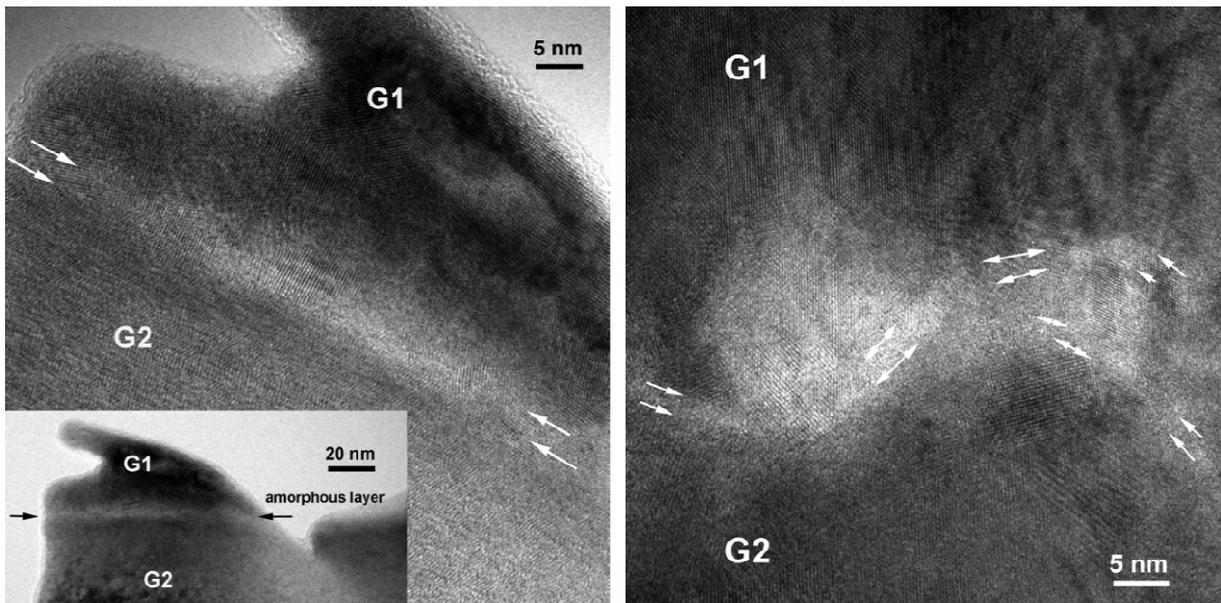


Figure 30 - Images par MET des joints de cristallites après SPS 1. Les JC sont représentés par les flèches blanches et sont caractérisés par une fine « bande » lumineuse

Bilan des analyses

Les différences observées des morphologies de cristallites entre SPS 1 et SPS 2 couplées au fait que les JC sont largement affectés après SPS 2 vont contribuer à une diffusion des phonons plus importante et expliquent ainsi la décroissance de $\kappa_{\text{rés}}$. La dégradation des JC provient du second cycle de pressage par SPS. Pendant ce cycle, l'orientation préférentielle des lamelles est rendue

possible grâce à la pression appliquée qui va forcer les grains à glisser les uns sur les autres. Cependant, cette réorientation se produit à l'état solide et une forte friction entre grains est alors rencontrée. C'est ce que nous assumons pour expliquer la dégradation des JC après SPS 2 par la création de nombreux défauts.

Les joints de cristallites amorphes affectent donc les phonons comme le montre la réduction de $\kappa_{\text{rés}}$, mais qu'en est-il des électrons ? Nous pouvons en effet penser que ces derniers seront également affectés et cela devrait en toute logique résulter en une augmentation de résistivité électrique. Toutefois, le libre parcours moyen des phonons et des électrons n'est pas du même ordre de grandeur dans les matériaux $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. Alors qu'il n'est que de quelques nanomètres pour les phonons, il atteint 550 nm pour les électrons à 300 K (et va décroître peu à peu pour les températures plus élevées) ^{GOS 1969, DAM 1988}. Les phonons seront alors plus affectés que les électrons par ces défauts de dimension quasi égale à la valeur de leur libre parcours moyen. De plus, bien que certainement affectée légèrement par la diffusion des porteurs, la résistivité électrique demeure faible selon le plan ab par l'effort conjugué de la croissance cristalline et de l'orientation préférentielle (même si faible) des grains.

Conclusion

Nous avons vu au cours de ce chapitre l'importance du mode de synthèse du matériau. Des paramètres pouvant s'avérer peu importants ont finalement un effet très marqué sur les propriétés finales du matériau. A travers l'étude des propriétés de chaque composition, nous avons isolé le matériau de stœchiométrie $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ qui montre les meilleures propriétés thermoélectriques sur la gamme de température 300-475 K. C'est également sur cette composition que les effets de la texturation sont les plus bénéfiques.

L'origine de l'évolution des propriétés de transport via ce même procédé de texturation a été étudiée de façon approfondie par diffraction des rayons X et par MET. Bien qu'il semble acquis dans l'opinion générale que la diminution de résistivité électrique soit uniquement liée à l'orientation préférentielle, nous avons montré que celle-ci n'a finalement qu'un effet limité. La diminution de résistivité est en effet principalement reliée à une évolution de morphologie des cristallites et une croissance cristalline importante due au second traitement thermique. De plus, il a été pour la première fois à notre connaissance montré qu'un tel traitement de texturation par double pressage induit des frictions très importantes entre les grains et cristallites, créant des joints de grains et joints de cristallites amorphes, permettant de réduire de façon efficace la conductivité thermique de réseau. La reproductibilité de ce phénomène a été testée et a montré des résultats satisfaisants.

Chapitre 4

Dopages du matériau

Chapitre IV : Dopages du matériau

Jusqu'à maintenant, nous nous sommes intéressés à l'étude des composés $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ « purs », en faisant uniquement varier la quantité de sélénium, et en étudiant l'effet d'une texturation pour tirer profit des propriétés anisotropes de nos matériaux. Nous avons montré l'efficacité d'un tel procédé et obtenu des facteurs de mérite atteignant l'unité aux alentours de 450 K pour le composé $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$. Le facteur de mérite à la température ambiante est quant à lui plus faible, aux alentours de 0,7-0,75 pour le même composé. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au dopage du matériau afin d'essayer de déplacer le pic du facteur de mérite vers des températures plus basses, via l'ajustement du nombre de porteurs de charge.

Dans le premier chapitre, nous avons vu que les études de dopage des composés $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ sont abondantes. Les éléments dopants sont essentiellement des halogénures comme le bromure de cuivre CuBr, l'iodure d'argent AgI, l'iodure d'antimoine SbI_3 ... mais peuvent également être des éléments simples comme le cuivre Cu, l'argent Ag, le nickel Ni... Nous ferons le choix d'étudier ici l'effet de l'halogénure CuBr et des éléments Cu et Ni sur les propriétés du composé $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$. Le CuBr est un élément dont l'effet est peu étudié, ce dernier étant souvent ajouté simultanément avec d'autres dopants ^{HYU 1998, YAM 2003, YAM 2004}. Il semble donc intéressant d'en isoler les propriétés. L'effet de l'ajout de Ni est également peu étudié à ce jour, bien que montrant un effet assez surprenant de dopage ^{ALE 2012}. Finalement, le cuivre attirera également notre attention de par la diversité des résultats obtenus dans la littérature suite à son utilisation.

Dopage par halogénure

Les quantités d'halogénures incorporées au matériau dans le but de le doper sont toujours faibles et ne représentent en général que 0,01 à 0,1% de la masse totale du composé. Le bromure de cuivre est effectivement ajouté dans ces proportions dans la littérature, entre 0,03% et 0,1% en masse. Au cours de nos travaux présentés ici, nous allons nous intéresser dans un premier temps à une concentration en CuBr intermédiaire, soit 0,06% en masse. Les résultats qui en découleront seront déterminants pour savoir si oui ou non, l'ajout de ce composé est bénéfique aux propriétés thermoélectriques de notre composé. En effet, comme nous l'avons déjà évoqué, l'ajout d'halogénures ne semble pas toujours apporter des améliorations des propriétés de transport tel que le montrent Yan et al. ^{YAN 2000} avec SbI_3 .

Les composés $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6} + 0,06\% \text{wt CuBr}$ sont préparés avec la même méthode que tous les autres échantillons précédemment. Une attention particulière doit tout de même être apportée au fait que la poudre de CuBr est très réactive et que celle-ci peut réagir facilement avec les instruments de pesée comme les coupelles en aluminium. Les propriétés de transport de trois échantillons identiques sont représentées par la figure 1. Comparativement au matériau non dopé, nous constatons une diminution de pouvoir thermoélectrique ainsi que de la résistivité électrique. Le comportement entre les trois échantillons est identique malgré quelques écarts dans les valeurs, ces derniers pouvant venir de la quantité effective de CuBr ajouté au système. Sa réactivité couplée aux faibles quantités ajoutées sont en effet deux facteurs qui rendent une parfaite reproductibilité difficile. Cependant, nous pouvons tout de même conclure quant à l'effet donneur du CuBr, ce que nous ne cherchions pas à obtenir. En effet, suite aux conclusions du

chapitre III où nous avons vu qu'une résistivité plus importante avec un meilleur coefficient Seebeck pouvait être d'autant plus bénéfique après un cycle de texturation, nous recherchons plus ce type d'échantillon que ce que nous avons dans le cas présent.

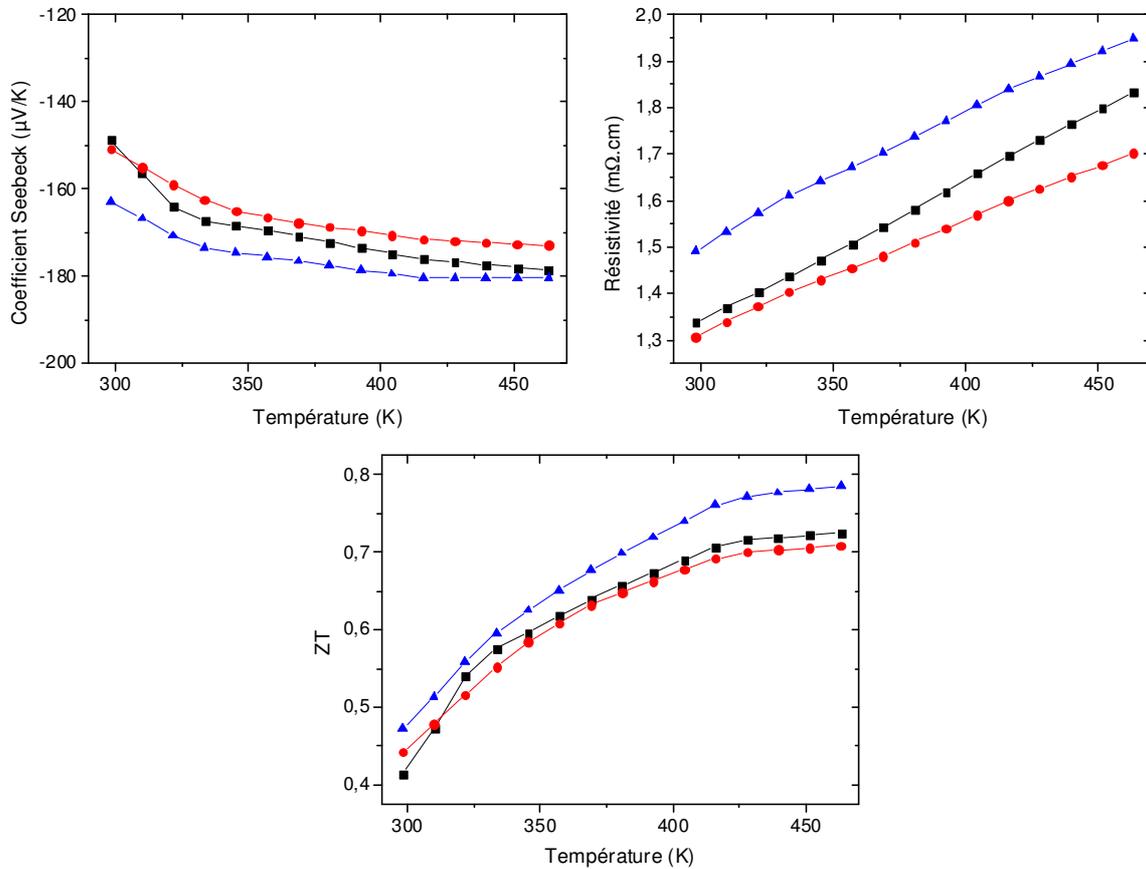


Figure 1 - Propriétés de transport du matériau $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ dopé avec 0,06% en masse de CuBr. Les différentes courbes représentent trois échantillons pour tester la reproductibilité

Dopage par éléments simples

Le cas du Cuivre

Evolution des propriétés en fonction du taux de cuivre

Nous voyons que le dopage avec halogénure, du moins CuBr, ne présente pas d'intérêt pour nos applications thermoélectriques visées. Ce dopage au CuBr consiste effectivement en un dopage de type n et réduit donc la résistivité ainsi que le coefficient Seebeck réduisant finalement le facteur de mérite. Nous allons donc désormais nous pencher sur le cas du cuivre. Comme nous l'avons vu précédemment dans le chapitre I, l'effet d'un ajout de cuivre dans une matrice de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ est un sujet largement controversé. Il est de plus difficile de recouper les résultats de par les mises en œuvre différentes rencontrées dans les différentes publications. Bien que le cuivre agisse dans la majorité des cas comme un donneur d'électrons, son caractère accepteur

est également montré au cours d'autres travaux. Plus récemment, une étude a aussi mis en avant la capacité du cuivre à limiter le nombre de lacunes de tellure V_{Te} en augmentant leur énergie de formation au sein du composé $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ lorsque l'alliage est formé par synthèse mécanique, améliorant ainsi la reproductibilité de la synthèse ^{LIU 2011}.

Afin d'essayer de comprendre ce qui se passe dans le matériau lors de l'ajout de cuivre, nous allons essayer de l'incorporer à la structure du $Bi_2Te_{2,4}Se_{0,6}$ pendant la synthèse de ce composé. Le cuivre utilisé est sous forme pulvérulente et est donc ajouté en même temps que les différents éléments dans le bol de broyage. Nous allons dans notre étude utiliser des masses de cuivre représentant entre 0,02% et 2% en masse du matériau final.

Tout d'abord, il est important de rappeler que le cuivre est connu pour être un élément qui peut migrer très facilement dans les composés $Bi_2Te_{3-x}Se_x$. Les travaux de Carlson ^{CAR 1960} montrent des valeurs de diffusion très anisotropes du cuivre au sein de notre matériau hôte, allant de $1.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{sec}^{-1}$ à $3.10^{-15} \text{ cm}^2.\text{sec}^{-1}$ selon les plans ab et la direction c, respectivement. Cette différence de neuf ordres de grandeurs s'explique par le fait que selon les plans ab, le cuivre s'intercale au niveau des liaisons faibles Te-Te de type Van der Waals et peut ainsi facilement se mouvoir. Selon la direction c, la pénétration du cuivre est rendue plus difficile de par les liaisons iono-covalentes entre les atomes de tellure et bismuth, bien plus énergétiques. Cependant, ces études sont effectuées sur monocristaux. Dans notre cas où les échantillons sont des polycristaux, on ne s'attend pas à observer une telle anisotropie de diffusion.

Afin d'éviter de mauvaises interprétations des résultats, il est nécessaire d'utiliser plusieurs cycles en température lors des mesures. En effet, comme l'illustre la figure 2-b représentant la résistivité en fonction de la température d'un échantillon dopé avec 0,02% en masse de Cu, les propriétés de transport varient en fonction du cyclage des mesures en température. Lors de la première montée en température (« point de départ » sur la figure) la résistivité initiale est d'environ $4,3 \text{ m}\Omega.\text{cm}$ à 300 K. Lorsque la température maximale de mesure est atteinte et que les mesures de résistivité sont effectuées pendant la descente en température, on constate que celles-ci ne suivent pas la courbe initiale. Après plusieurs cycles cependant, on tend vers une stabilisation de la résistivité. Les mesures lors des cycles ne peuvent être effectuées en-deçà de 350 K, le système de mesure ne pouvant pas redescendre si bas en température une fois la mesure commencée. Il semblerait donc à partir de ces observations que les échantillons dopés au cuivre aient besoin d'un recuit post-SPS afin d'homogénéiser la distribution en cuivre au sein de l'échantillon. En effet, nous pouvons raisonnablement penser grâce à la figure 2-a que l'effet d'un recuit n'affecte pas la composition du matériau via la diffusion du cuivre. Les mesures de coefficient Seebeck, directement relié à la concentration en porteurs de charge, sont constantes et ce indépendamment du cycle de mesure. Dans le but de confirmer qu'un recuit est nécessaire pour mesurer les propriétés de transport « définitives » des échantillons, un test est effectué sur un autre échantillon provenant de la même pastille frittée. Le nouvel échantillon est placé dans un tube scellé sous vide et soumis à une température de 473 K pendant deux heures. Les propriétés de transport de cet échantillon sont ensuite mesurées, et les résultats sont illustrés par les figures 2-c et 2-d. Désormais, les mesures de résistivité (ainsi que celles de pouvoir thermoélectrique) sont indépendantes du cycle en température et sont constantes (on notera que pour ces deux figures, les cycles en température redescendent à 300 K. Les points expérimentaux sont en fait une superposition de trois mesures effectuées les unes à la suite des autres, permettant ainsi de pouvoir toutes les commencer à 300 K et ainsi avoir plus de points

expérimentaux autour de la température ambiante). Par la suite, tous les résultats montrés proviendront d'échantillons ayant subis un recuit de deux heures à 473 K après le frittage SPS. Effectivement, il serait tout à fait inutile de montrer des valeurs de propriétés de transport instables avec la température, et ce même si la température de travail du matériau est censée rester aux alentours de la température ambiante.

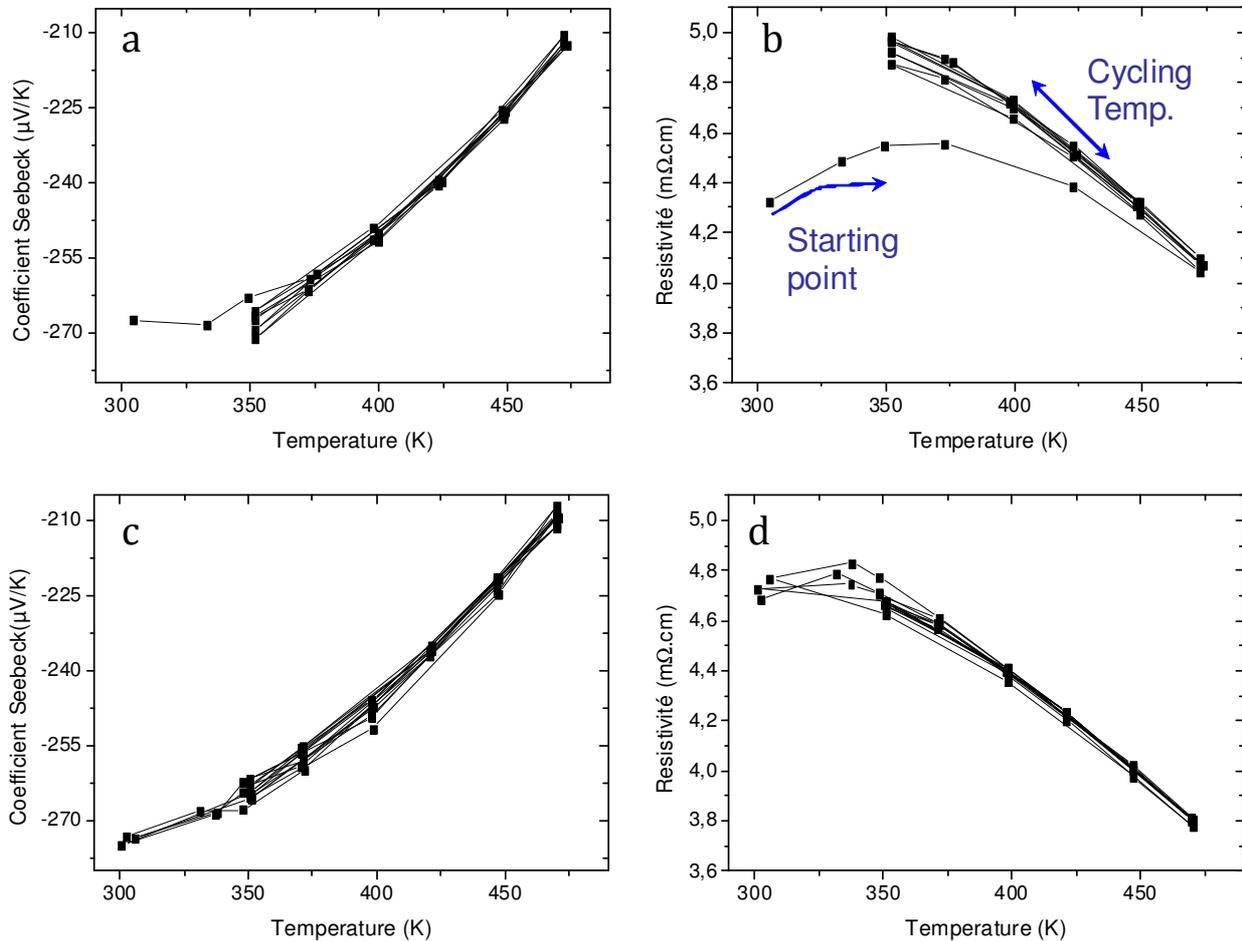


Figure 2 - Evolution des propriétés de transport en fonction de cyclages en température : a) et b) sans recuit préalable ; c) et d) après recuit de 2 heures à 200°C

Au-delà de l'observation montrant qu'un recuit est nécessaire pour obtenir des propriétés de transport stables avec les échantillons dopés au cuivre, on note également une grande différence de ces mêmes propriétés en comparaison au matériau $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ non dopé. La résistivité est en effet bien plus grande, ainsi que le coefficient Seebeck. La figure 3 représente les différentes valeurs de pouvoir thermoélectrique et de résistivité en fonction de la quantité de cuivre ajoutée, cette dernière allant de 0,03% à 2% en masse. Les courbes montrent de grandes disparités entre les différentes compositions. La plus petite concentration en cuivre ajoutée, soit 0,03% en masse, montre le plus grand écart avec l'échantillon non dopé. Cet écart est d'environ $90\mu\text{V/K}$ concernant le pouvoir thermoélectrique, celui-ci atteignant $-250\mu\text{V/K}$ à 300 K pour l'échantillon dopé. L'écart est également important sur la résistivité où celle-ci est approximativement deux fois plus grande pour l'échantillon dopé, atteignant $3,5\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ toujours

à la température ambiante. Ces résultats ont été répétés sur plusieurs échantillons pour assurer la reproductibilité du phénomène et malgré de faibles écarts entre ces échantillons (quelques $\mu\text{V}/\text{K}$ pour le pouvoir thermoélectrique et dixièmes de $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ pour la résistivité), la tendance est identique. Assurément, le comportement de nos échantillons est donc contraire à celui qui est communément trouvé dans la littérature. En effet, il est fréquemment montré le caractère «donneur» du cuivre, augmentant ainsi le nombre de porteurs de charge et réduisant à la fois la résistivité électrique et le coefficient Seebeck du composé. Néanmoins, les mesures de taux de porteur confirment les propriétés mesurées, ces derniers étant de $5,4\cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour l'échantillon non dopé et de $3,8\cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour l'échantillon avec 0,03% en masse de Cu. Ce qui se passe alors au sein du matériau n'est pas parfaitement compris mais nous supposons que l'évolution des propriétés via le changement du nombre de porteurs de charge est liée au processus de synthèse mécanique. Rappelons-le, la synthèse ou le broyage mécanique à haute énergie sont connus pour introduire de nombreux défauts au sein de notre matériau, dont des lacunes sur les sites de tellure, V_{Te} . Or, il a également été montré par un autre groupe ^{LIU 2011}, que le nombre de ce type de lacune libérant chacune deux électrons peut être réduit par un faible ajout de cuivre dans la structure, ce dernier augmentant l'énergie de formation de ces lacunes. Ainsi nous pouvons également postuler que le cuivre va réduire le nombre de lacunes V_{Te} et par conséquent réduire le nombre d'électrons (porteurs de charge) dans le matériau.

Lorsque le taux de cuivre augmente, et ce à partir de 0,05% en masse, le comportement du matériau change brusquement. Le coefficient Seebeck et la résistivité diminuent jusqu'à atteindre les valeurs respectives de $-105\mu\text{V}/\text{K}$ et $0,7 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ pour l'échantillon dopé à 0,5% en masse. Pour cette concentration en cuivre, le taux de porteurs est évidemment plus important, atteignant $8,3\cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Pour les compositions encore plus riches en cuivre, à partir de 1% en masse, un nouveau phénomène apparaît, ou du moins est maintenant mis en évidence. La figure 4 montre la formation dans la matrice de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ d'une seconde phase $\text{Cu}_2\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ identifiée par EDS (Energy Diffraction Spectroscopy). Il devient alors compliqué d'expliquer l'évolution des propriétés de transport pour ces échantillons. Effectivement, nous avons d'une part la présence d'une phase secondaire créant de nombreuses interfaces au sein du matériau, mais aussi des propriétés de transport propres à cette seconde phase, dont la stœchiométrie est difficile à déterminer, comme nous pouvons le voir sur la figure 5 représentant la complexité du diagramme binaire Cu-Te aux alentours de la composition nous intéressant.

De plus, la création de ce composé va inévitablement modifier la stœchiométrie initiale de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$, le cuivre réagissant à la fois avec le tellure et le sélénium. La détermination de la composition par EDS étant approximative, voir tableau attaché à la figure 4-b, nous ne pouvons pas affirmer dans quelles proportions le matériau initial a perdu le tellure et le sélénium. Comme nous pouvons le voir sur la figure 4-b où la croix rouge représente l'endroit où est appliqué le scan EDS, la zone ne mesure que quelques micromètres. La largeur du faisceau impactant l'échantillon peut alors sortir légèrement de cette zone et fausser les résultats.

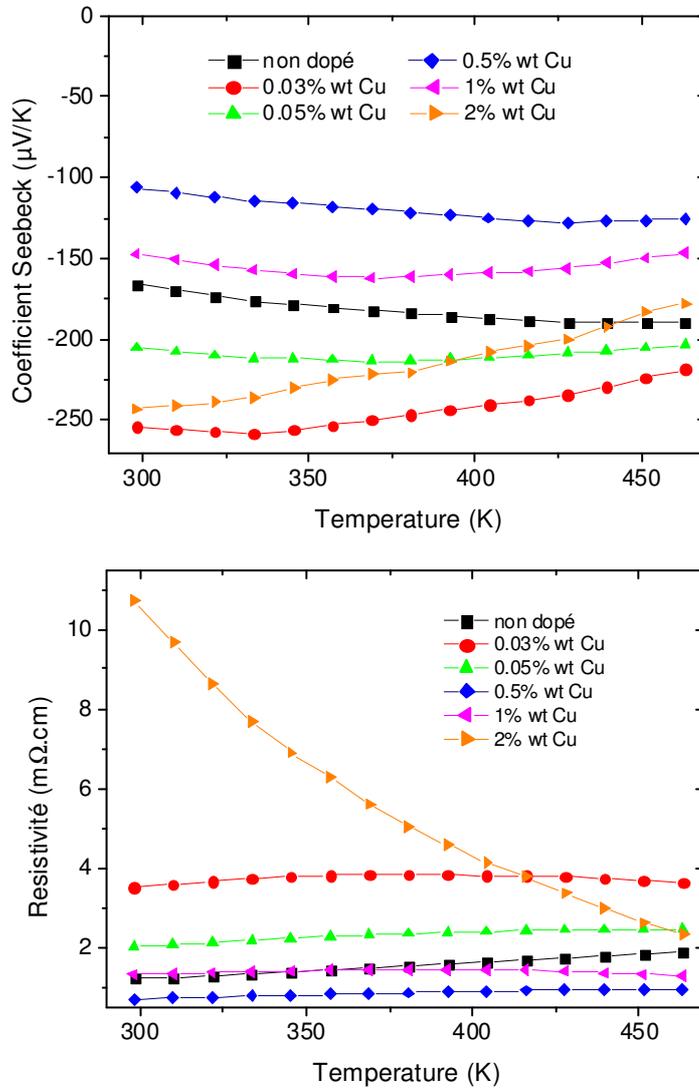


Figure 3 - Pouvoirs thermoélectriques et résistivités en fonction de la quantité de cuivre

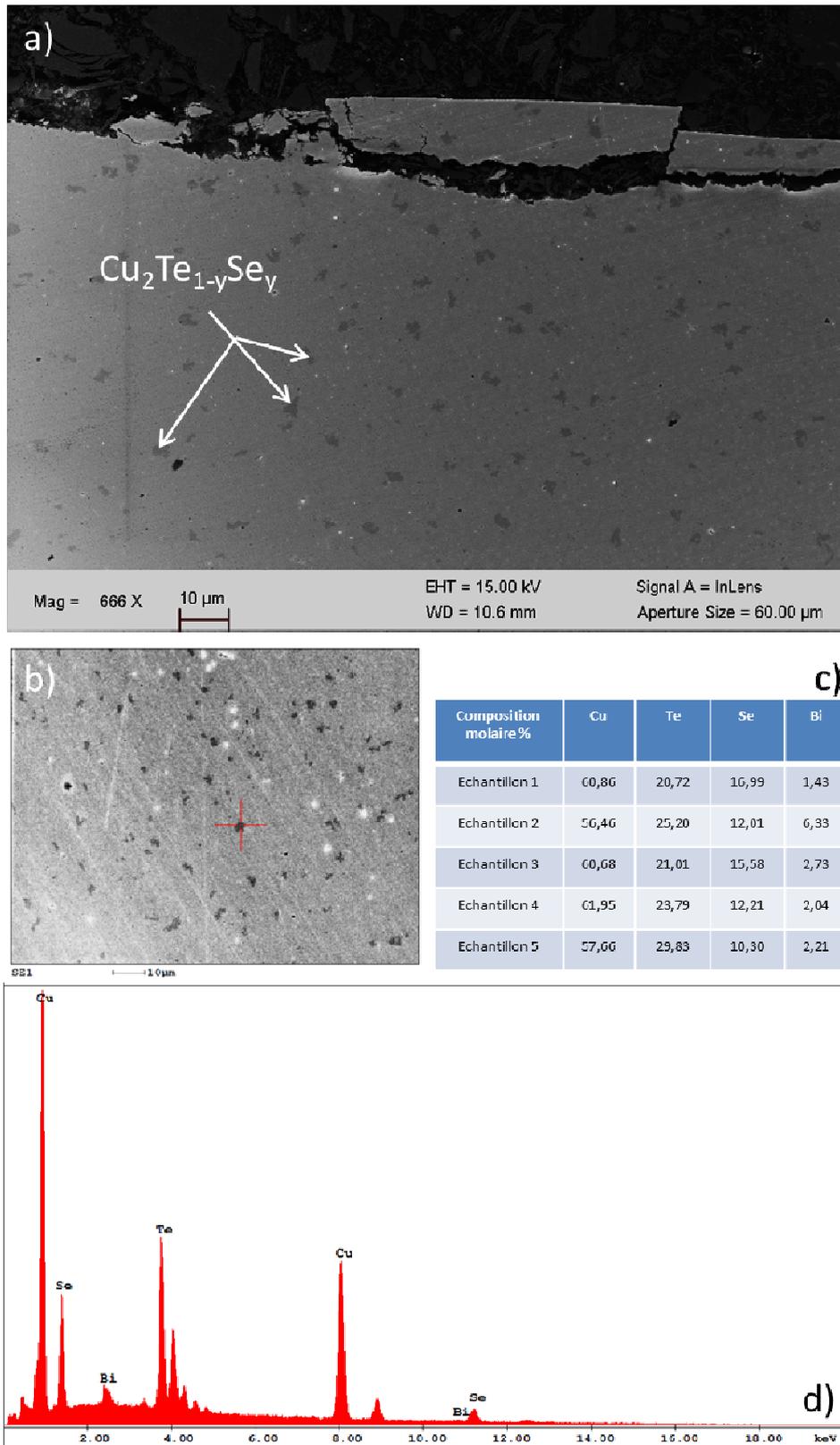


Figure 4 - Réaction du cuivre avec la matrice : a) Image MEB montrant la présence d'une seconde phase; b) Croix symbolisant l'endroit où est effectuée l'analyse EDS; c) Teneurs de différents échantillons; d) Diagramme d'énergie obtenu par analyse EDS

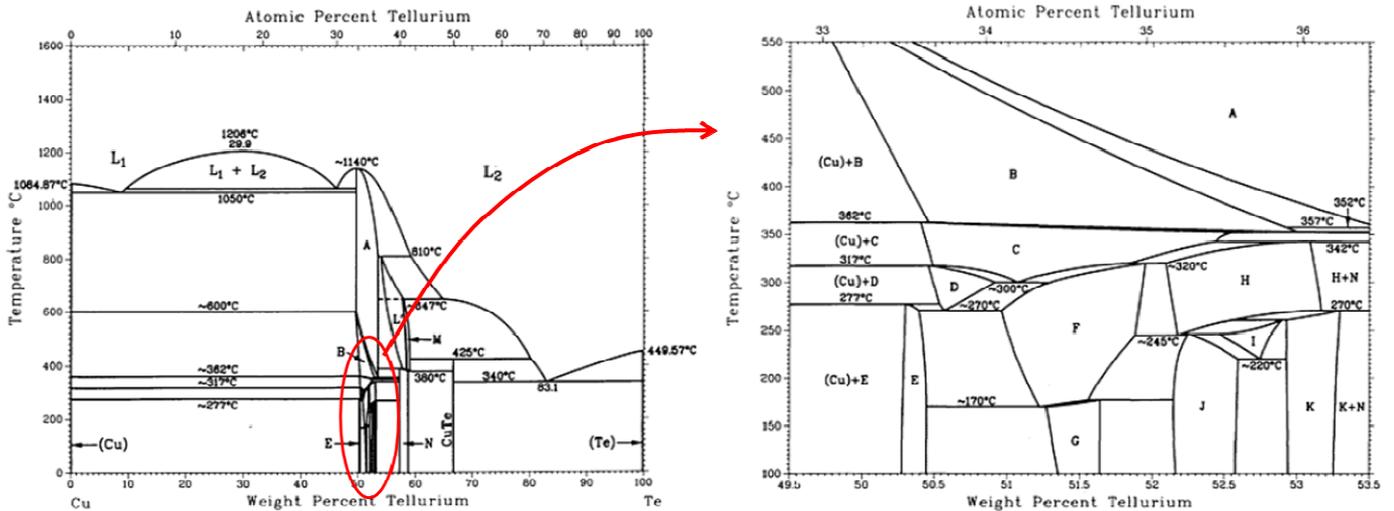


Figure 5 - Diagramme binaire Cu-Te (Metals Handbook)

Finalement, la diffusivité thermique et le facteur de mérite des différents échantillons sont illustrés par la figure 6. Nous pouvons noter que malgré des résistivités plus grandes que pour l'échantillon non dopé, les facteurs de mérite à la température ambiante des échantillons faiblement dopés (0,03 et 0,05% en masse de cuivre) sont plus importants, atteignant au maximum la valeur de 0,7. En effet, ces échantillons ayant une grande résistivité électrique, ils possèdent en contrepartie une plus faible conductivité thermique électronique, et par conséquent, une plus faible conductivité thermique totale.

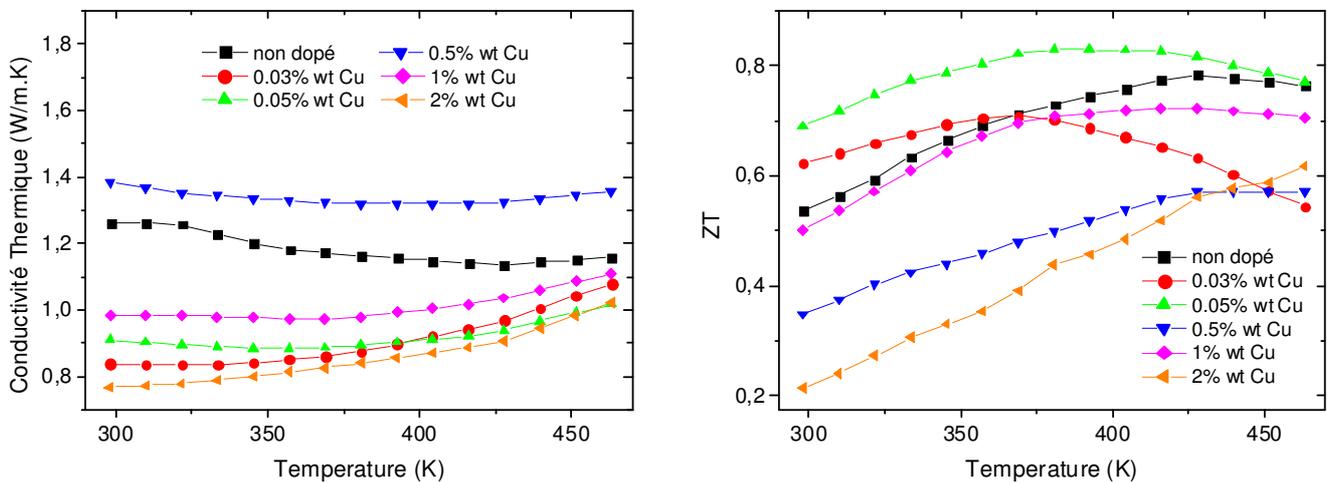


Figure 6 - Conductivités thermiques et facteurs de mérite en fonction de la composition

Nous avons postulé précédemment que l'évolution des propriétés de transport était liée à la diminution du nombre de lacunes créées dans le matériau via l'interaction entre le procédé de synthèse mécanique et la présence de cuivre. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons préparé deux échantillons simultanément par synthèse mécanique. Le premier, dont les

propriétés sont présentées figure 2, où les 0,02% de cuivre sont ajoutés pendant la synthèse. Le second, où le cuivre est lui ajouté après la synthèse de la phase $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$. Pour homogénéiser l'ajout de cuivre après la synthèse, les deux poudres sont sujettes à un cycle de 150 rpm pendant 30 minutes. Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'une « faible » vitesse ne permettait pas d'obtenir la phase de tellurure de bismuth et ne devrait donc pas apporter de modifications majeures à l'état de la poudre. Les différences de propriétés des deux matériaux sont représentées sur la figure 7, à travers l'évolution du coefficient Seebeck. Le pouvoir thermoélectrique de l'échantillon non dopé est également introduit afin de souligner la différence entre les courbes. Plusieurs observations peuvent être effectuées à partir de ce graphique. Tout d'abord, il est indéniable que l'ajout de cuivre pendant la synthèse mécanique va modifier la concentration de porteurs de charge en réduisant celle-ci. En effet, lorsque le cuivre est ajouté après la synthèse (courbe rouge) le pouvoir thermoélectrique est largement réduit, étant même plus faible que pour un échantillon non dopé. Ceci nous permet donc de conforter l'hypothèse que le cuivre va, pendant la mécano-synthèse, réduire le nombre de lacunes V_{Te} et donc réduire le nombre de porteurs de charge. Ceci est également mis en évidence par la position de la valeur maximale du pouvoir thermoélectrique des différents échantillons. Ce maximum est situé aux alentours de la température ambiante pour la courbe noire, témoin d'une concentration de porteurs relativement plus faible que pour les deux autres échantillons où les maximums sont situés à plus hautes températures. De plus, le fait que le coefficient Seebeck soit plus faible pour l'échantillon dopé post synthèse mécanique en comparaison à l'échantillon non dopé peut également laisser supposer une interaction du cuivre avec la matrice seulement à haute énergie. Lorsque le cuivre est ajouté après et mélangé à seulement 150 rpm, cette énergie n'est pas suffisante pour engendrer une interaction et les particules de cuivre vont simplement agir en tant que donneur d'électrons, ce qui pourrait expliquer la diminution de pouvoir thermoélectrique. Une faible diminution de résistivité (non représentée ici) est également notée entre ces deux échantillons et va dans ce sens.

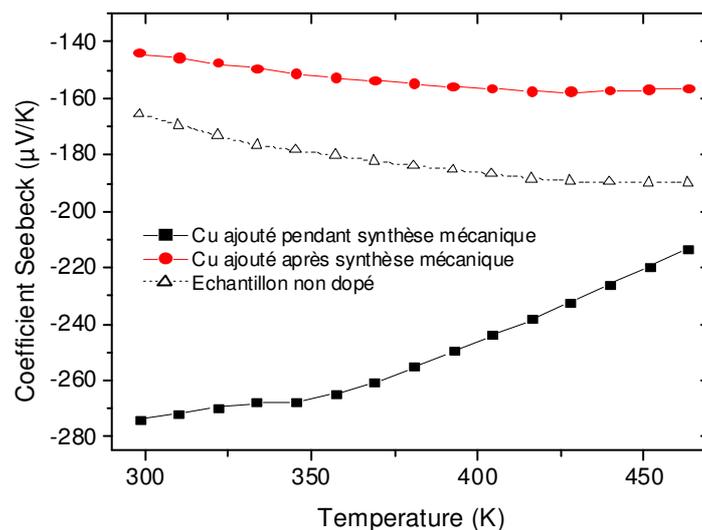


Figure 7 - Influence du cuivre pendant la synthèse mécanique

Suite à ces observations et dans le but d'essayer de fournir d'autres éléments sur le devenir du cuivre au sein des échantillons, nous allons à présent effectuer une série de tests de diffusion. Ceux-ci vont avoir pour objectif de confirmer ou non la stabilité des matériaux dopés.

Stabilité des matériaux

Le fait que le cuivre soit reconnu pour migrer facilement dans les composés $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ est quelque peu antagoniste avec le fait que nous trouvons des propriétés de transport stables et que l'on peut cycler en température sans noter de variations. Nous allons donc procéder à des tests de diffusion pour comprendre plus en détail les mécanismes se produisant au sein des matériaux.

Dans un premier temps, nous préparons deux pastilles de composition $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ dont les faces sont polies de manière à obtenir une surface miroir. Nous intercalons ensuite une fine pastille de cuivre pur entre les deux pastilles précédentes, de même diamètre et d'épaisseur avoisinant le millimètre, polie miroir sur ses deux faces, comme représenté sur la figure 8-a. Le polissage de chacune des faces est important pour assurer un bon contact entre chacune des pastilles. L'ensemble des 3 pastilles superposées est ensuite placé dans un moule en graphite où il est soumis à un cycle de SPS de 30 minutes à 350°C avec une pression appliquée de 25 MPa. La pastille consolidée finale obtenue est ensuite coupée de façon à en étudier le profil. Le résultat est alors saisissant dès que l'on regarde l'échantillon à l'œil nu. La pastille de cuivre, identifiable par sa couleur orangée, a totalement disparue pour laisser place à un composé bleu, comme nous pouvons le voir sur la figure 8-b. Il semble donc à dans un premier temps que l'ensemble du cuivre ait réagi.

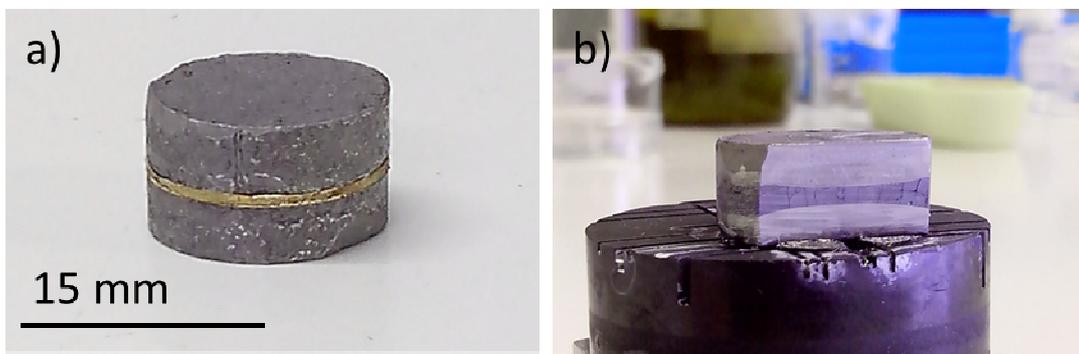


Figure 8 - Test de diffusion : a) Echantillon avant SPS; b) après SPS

Il est également intéressant de noter que l'épaisseur de cette « zone bleue » est plus importante que l'épaisseur initiale de la pastille de cuivre. Des clichés de microscopie comme sur la figure 10 montrent l'enchevêtrement des différentes phases les unes dans les autres où des scans EDS sont effectués. Quel que soit l'endroit, le cuivre sous forme pure ne peut être détecté et il apparaît que ce dernier a totalement réagi pour former comme évoqué précédemment, un composé $\text{Cu}_2\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$. L'enchevêtrement des phases les unes dans les autres peut être dû à l'orientation aléatoire des grains du matériau $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ initial. En effet, les coefficients de diffusion du cuivre dans $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ étant anisotropes (9 ordres de grandeur), il n'est pas surprenant de trouver une diffusion inhomogène pour un matériau orienté aléatoirement. La

figure 9 représente les scans EDS d'une vue large des interfaces entre les pastilles de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ et la pastille de Cu. Les pointillés schématisent la position initiale de la pastille de Cu, avant le passage en SPS. Comme attendu avec cette technique de frittage où le courant circule selon une direction définie, on remarque que le cuivre, représenté en vert sur la figure 9-a, migre essentiellement dans cette direction. Les autres éléments, représentés sur les figures 9-b, c et d, sont également cohérents avec les divers résultats. Le bismuth n'est pratiquement pas présent dans la « bande centrale », alors que les teneurs en sélénium et tellure semblent plus ou moins identiques partout, excepté au niveau des interfaces pour ce dernier. Cependant, si on considère un axe z parallèle à la direction de migration du cuivre, il est délicat d'opérer à des quantifications précises des éléments selon cet axe. Effectivement, le front de diffusion n'étant pas plan, nous ne pouvons pas procéder à ce genre d'analyse. Une dernière remarque à apporter suite à l'observation de ces clichés est la forme légèrement courbée de la bande centrale. Nous postulons que celle-ci est due à une différence de température entre les parois de l'échantillon (en contact avec le moule de graphite) et le cœur de ce dernier. Cette différence de température va induire une diffusivité plus ou moins importante, et ainsi des épaisseurs également plus ou moins importante de composé $\text{Cu}_2\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$.

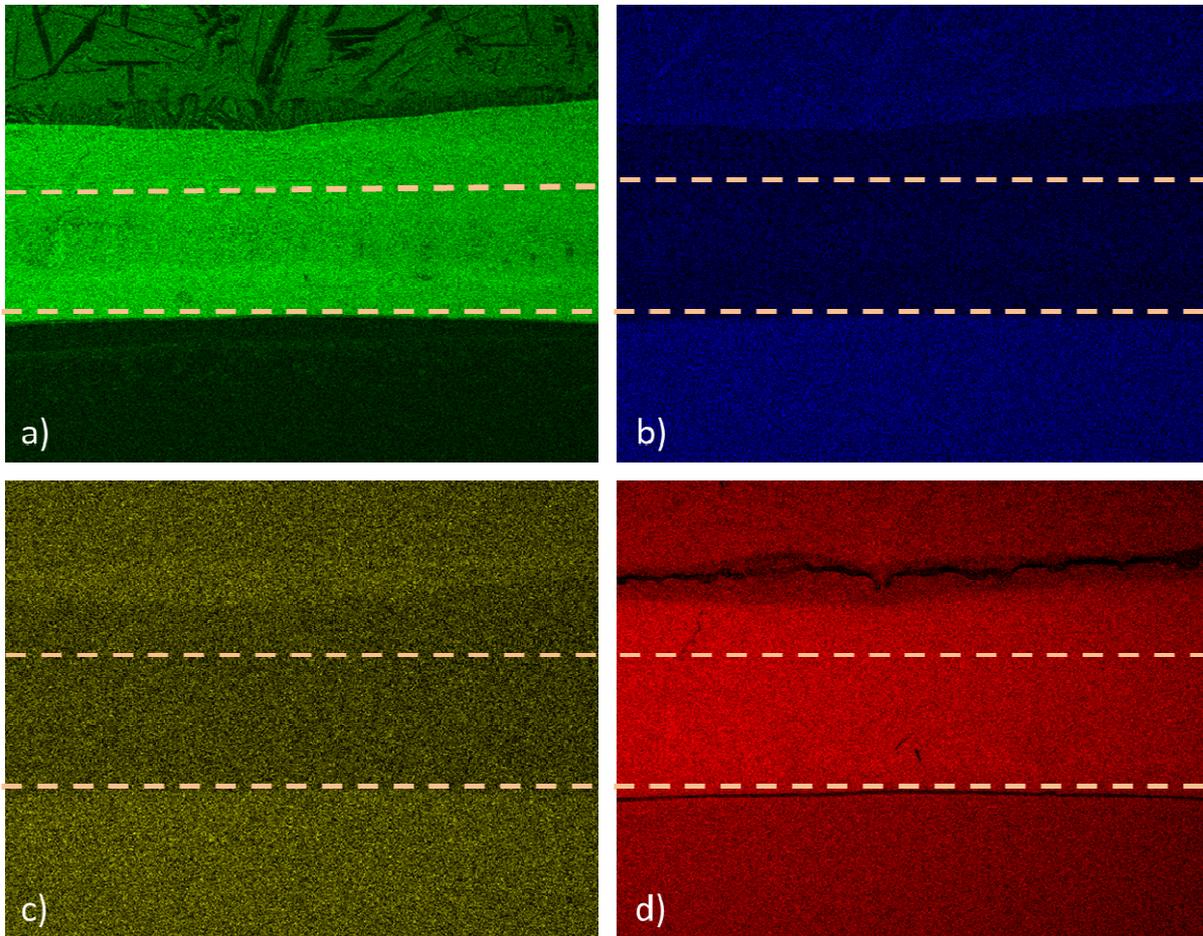


Figure 9 - Cartographie EDS de l'interface entre les pastilles initiales de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ et Cu

Des tests similaires mais à plus basse température, jusqu'à 150°C , sont opérés. De façon surprenante, la même couche de $\text{Cu}_2\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ est obtenue dès 30 minutes, et peut-être même en

deçà, quelle que soit la température. La diffusion est cependant moins prononcée, comme en témoignent des épaisseurs plus fines et une cassure systématique aux interfaces, moins solides. La très grande réactivité du cuivre est néanmoins montrée. Cependant, il est délicat de savoir si cette réaction est uniquement due à la température ou alors au fort courant circulant pendant le chauffage SPS. Afin de vérifier cela, le même test devrait être effectué dans un four conventionnel. La difficulté nous empêchant d'entreprendre ce test comparatif est matérielle. L'expérience nécessiterait un four fonctionnant sous atmosphère inerte tout en appliquant la même pression de 25 MPa, soit environ 450 kg, ce qui est difficilement réalisable.

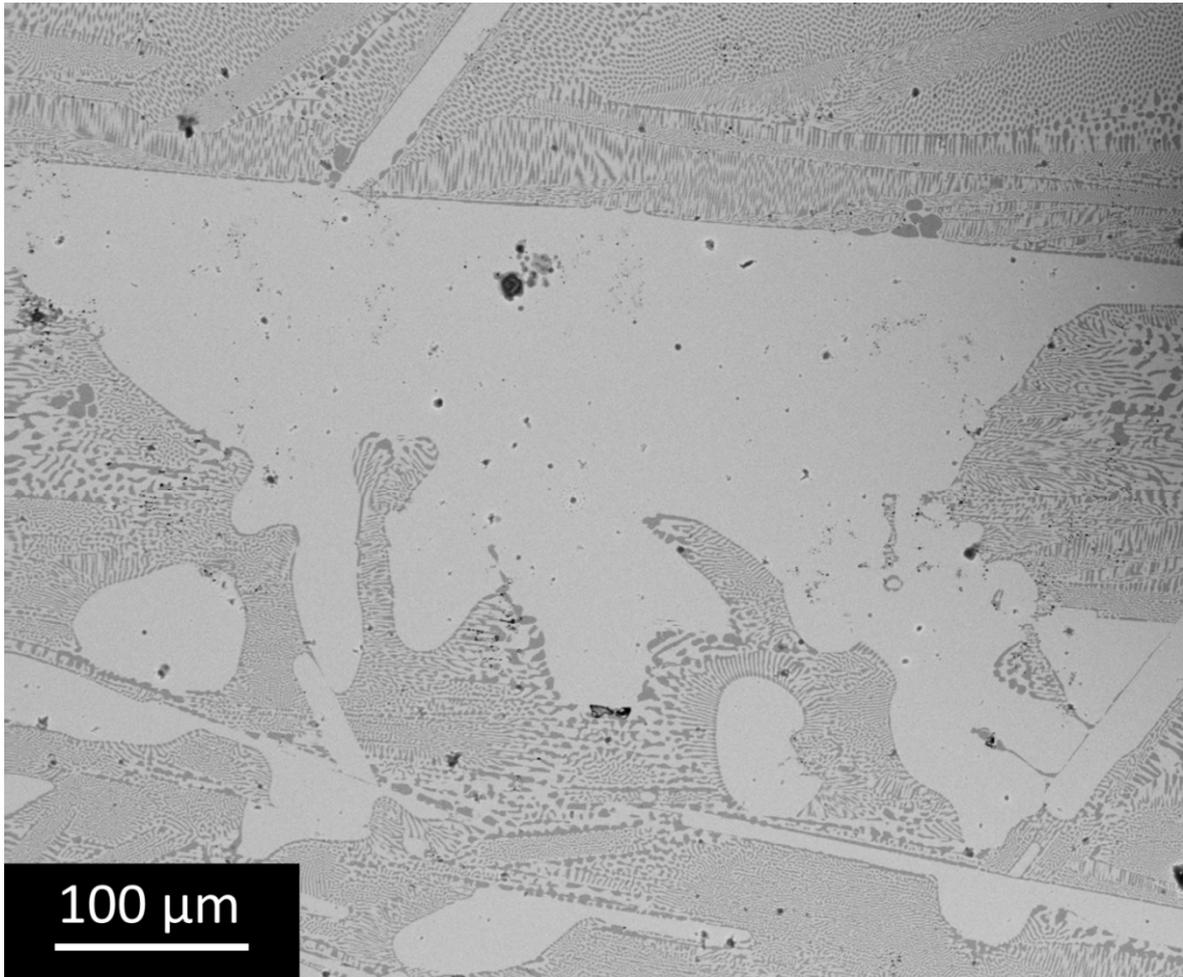


Figure 10 - Enchevêtrement des phases à l'interface. Le gris clair correspond à la phase $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4-\lambda}\text{Se}_{0,6-\varepsilon}$ et le gris foncé au $\text{Cu}_2\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$

A ce stade de l'investigation, nous avons montré la réactivité du cuivre avec le tellure et le sélénium, mais nous ne pouvons pas répondre à la question : cette phase formée migre-t-elle aisément dans la matrice ? En effet, nous pouvons actuellement penser à plusieurs mécanismes possibles :

- Le cuivre diffuse, réagit, puis le composé formé est « figé » dans la matrice
- Le cuivre diffuse, réagit, puis le composé formé migre à son tour
- Le cuivre ne diffuse pas mais réagit d'abord, puis le composé formé migre ensuite

Au vu des résultats actuels, il est cependant peu probable que la dernière hypothèse se produise. Afin de vérifier et d'apporter une connaissance supplémentaire sur l'ajout du cuivre dans $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$, le même test de diffusion que précédemment va être effectué, mais en remplaçant la pastille de cuivre par une pastille de Cu_2Te . Ce composé est préparé au préalable par une synthèse en tube scellé, puis densifier par SPS avant qu'une pastille ne soit finalement découpée et intercalée comme précédemment. Ce second « sandwich » de pastilles est ensuite soumis au même cycle SPS, à savoir 30 minutes à 450°C sous une pression de 25 MPa. La pastille résultante est découpée et le profil est étudié par EDS. La figure 11-b montre la concentration des différents éléments en fonction de la position sur la ligne de scan EDS. Chacune des interfaces est nette, les compositions de chaque côté sont à l'erreur de définition près proches de la stœchiométrie $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$, alors que la composition au centre est bien celle du composé Cu_2Te . L'épaisseur de l'interface est très fine voire inexistante ce qui nous permet d'affirmer que la diffusion du composé Cu_2Te au sein d'une matrice de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ est considérablement plus faible que la diffusion du cuivre.

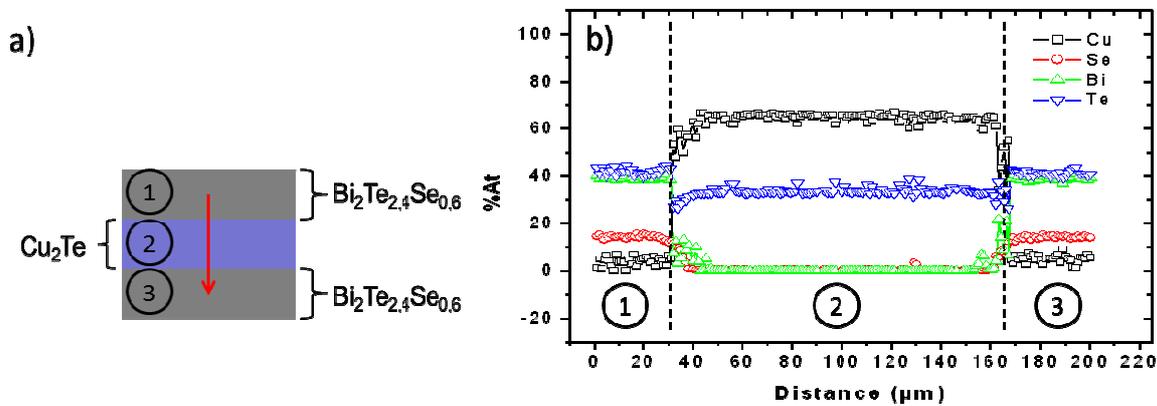


Figure 11 - Interface $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}/\text{Cu}_2\text{Te}/\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$

En couplant les différents résultats de ces expérimentations, nous pouvons tirer des conclusions quant aux mécanismes se produisant lors de l'ajout de cuivre. Le fait que le Cu_2Te ne migre pas dans la matrice de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ ne permet d'affirmer que c'est le cuivre qui diffuse dans un premier temps à travers la matrice de tellure de bismuth et que celui-ci réagit au fur et à mesure avec le tellure (et sélénium si en présence). Une fois ce composé formé, il devient alors stable et ne migre plus au sein de la matrice, comme l'atteste la figure 11-b. Cette diffusion et réaction du cuivre semble totale, puisqu'aucune trace de cuivre pur est retrouvée par analyse EDS. Cependant, nous pensons fortement qu'en corrélation avec les propriétés de transport présentées ainsi qu'avec les travaux d'autres équipes ^{KOR 1992, KOR 1992}, que du cuivre à l'état pur doit subsister dans le matériau, et ce en très faible quantité (inférieure à la limite de solubilité). Ainsi, nous pouvons déterminer trois « zones » de dopage. Pour les faibles quantités (0.02 et 0.03% en masse), cette limite de solubilité n'est pas atteinte et l'ajout de cuivre va empêcher la formation de lacunes de tellure V_{Te} , réduisant ainsi le nombre de porteurs de charge. Lorsque la quantité de cuivre augmente, cette réduction de lacunes de tellure devient compensée par le nombre de porteurs apportés par le cuivre (électrons) et nous observons alors une décroissance conjointe de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique, et ce jusqu'à arriver à saturation. Une fois cette limite atteinte, la formation de la seconde phase Cu_2Te opère, et rend

alors l'interprétation des propriétés de transport complexe, puisque nous sommes en présence de deux phases dans le matériau.

Vers un double-pressage ?

Les faibles ajouts de cuivre dans notre matériau provoquent une forte augmentation du pouvoir thermoélectrique très intéressante pour nos applications mais également une forte augmentation de résistivité, tout de suite moins bénéfique. Réduire cette dernière tout en conservant un fort coefficient Seebeck serait la clé pour augmenter de manière significative le facteur de mérite. Pour ce faire, nous allons essayer d'utiliser la technique de double pressage étudiée dans le chapitre précédent. Comme nous l'avons montré, ce procédé permet de réduire d'environ 40% la résistivité, tout en conservant un pouvoir thermoélectrique constant. Or, si l'on applique ce même procédé sur les échantillons dopés au cuivre, on s'aperçoit que le coefficient Seebeck se dégrade entre SPS 1 et SPS 2, comme montré sur la figure 12. La résistivité électrique non représentée ici diminue du même pourcentage (environ 40% pour rappel) mais ceci n'est pas bénéfique au vu de cette perte non négligeable, environ $30 \mu\text{V/K}$ à la température ambiante.

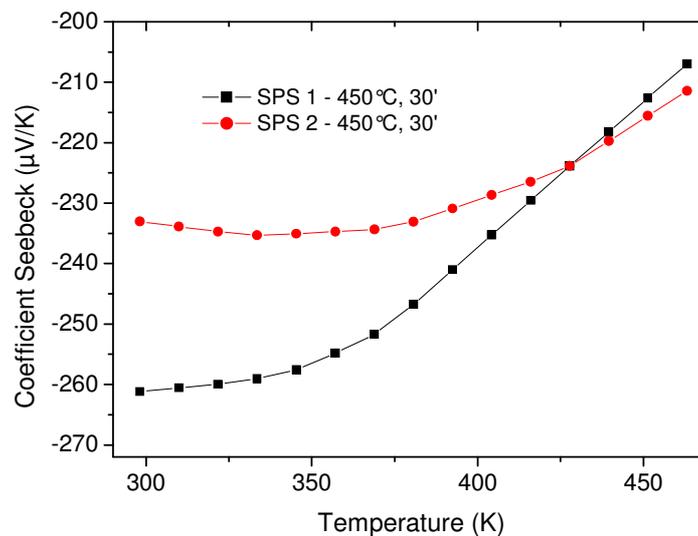


Figure 12 - Evolution du pouvoir thermoélectrique au cours du procédé de texturation

Suite à ces constats répétés sur plusieurs échantillons, nous décidons de réduire la température lors de second pressage à $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Nous avons vu lors du précédent chapitre qu'à cette température, des fissures pouvaient subsister à la fin du second cycle de SPS et c'est également ce qui se passe dans le cas présent. Néanmoins, ces fissures sont essentiellement localisées sur les bords de pastilles, et il est alors possible d'effectuer des découpes au centre de cette pastille pour avoir des échantillons mesurables. L'évolution des pouvoirs thermoélectriques sont représentés sur la figure 13. Nous voyons que cette fois-ci, ce dernier est constant entre SPS 1 et SPS 2, démontrant l'utilité de réduire la température lors du cycle de texturation. Cependant, la diminution de résistivité dans ce cas présent est moins prononcée que dans tous les cas

précédents, seulement 25%. Finalement, le gain sur le facteur de mérite ZT est intéressant mais ne permet pas de dépasser 0,7-0,75 à la température ambiante.

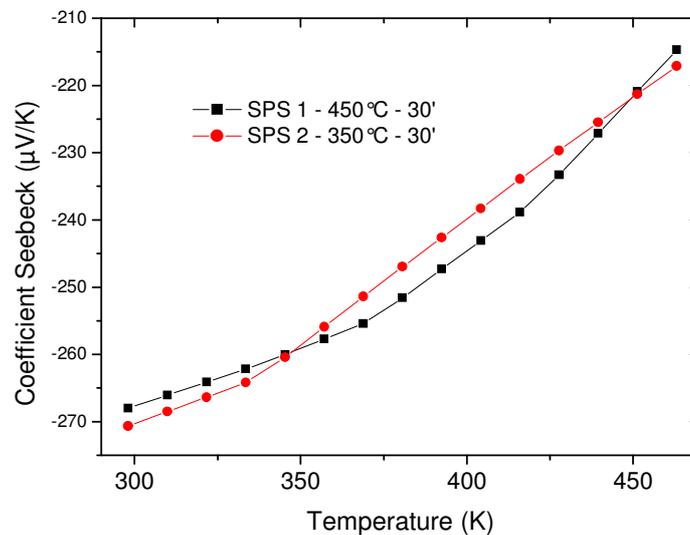


Figure 13 - Evolution du pouvoir thermoélectrique après adaptation du procédé de texturation

Le dopage du $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ au cuivre montre des résultats prometteurs de par la forte augmentation du pouvoir thermoélectrique qu'il génère pour les faibles quantités ajoutées. Toutefois, les paramètres de second pressage pour diminuer la résistivité électrique doivent être optimisés pour tirer un meilleur profit de celui-ci. Une température de 350°C permet de conserver un pouvoir thermoélectrique constant mais amoindrit la diminution de résistivité. Des tests à températures intermédiaires ou des recuits devront être effectués par la suite pour tirer un profit maximal du procédé de texturation.

Le cas du Nickel

Comparativement au cuivre, les effets du nickel au sein d'une matrice de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ sont très peu étudiés. Malgré quelques travaux d'Aleskerov et al. ^{ALE 2009, ALE 2012} où ces derniers introduisent du nickel entre les feuillets Te-Te afin d'étudier des effets de percolation et de morphologie de surface, la majorité des travaux traitant du nickel sont en rapport avec son utilisation dans la fabrication des contacts pour modules thermoélectriques. Le nickel est en effet largement utilisé en industrie pour relier les différents plots d'un module thermoélectrique entre eux, celui-ci étant connu pour agir comme une barrière de diffusion. Cependant, plusieurs études ont récemment montré que le nickel pouvant tout de même migrer au sein de matrice Bi_2Te_3 lorsque soumis à des cycles « hautes » températures ^{IYO 2009, LAN 2008}. Ce phénomène aurait pour effet de réduire les performances des modules.

Evolution des propriétés en fonction du taux de nickel

Nous allons ici nous intéresser à l'ajout de Ni en tant que dopant au sein du composé $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ dans le but d'étudier le changement des propriétés de transport. La procédure sera identique à celle utilisée pour le dopage au cuivre, à savoir l'incorporation de différentes quantités de nickel sous forme pulvérulente directement dans les bols de broyage pendant qu'a lieu la synthèse mécanique de notre phase. Les quantités introduites iront de 0,02% à 2% en masse. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux propriétés des échantillons dopés avec de faibles quantités, entre 0,02 et 0,1%, représentées par la figure 14. Celles-ci présentent comme dans le cas précédent au cuivre, de grandes différences selon la teneur en élément dopant. La résistivité électrique croît de façon continue avec la teneur en nickel, allant d'environ 3 à 6,5 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ pour les quantités de 0,02 et 0,1% en masse respectivement, à la température ambiante. La variation du coefficient Seebeck va également dans le même sens, avec une augmentation de ce dernier de -250 à -300 $\mu\text{V}/\text{K}$ pour les mêmes quantités respectives. Il semblerait donc dans un premier temps que, à l'instar du cuivre, le nickel joue un rôle quant à la formation de défauts au sein de la structure. Le nickel étant un métal, on peut effectivement imaginer que son ajout augmenterait le nombre de porteurs de charge, ce qui n'est clairement pas le cas ici.

Le comportement des matériaux contenant des taux plus importants de nickel est toutefois surprenant. La reproductibilité des échantillons contenant 0,2 et 0,5% en masse devient très mauvaise, comme montré sur la figure 15. De plus, dans le cas des échantillons contenant 0,5% de nickel, une forte augmentation de résistivité est constatée, pouvant atteindre jusqu'à 30 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ à 300 K, ainsi qu'un pouvoir thermoélectrique devenant positif. Le matériau devient dopé de type p, et les trous sont alors les porteurs majoritaires. Cette observation, difficilement explicable au premier abord, semble néanmoins avoir déjà été observée dans les travaux d'Aleskerov ^{ALE 2012} où ce dernier, pour obtenir un matériau Bi_2Te_3 de type p, le dope avec 0.5% en masse de Ni. La concentration de porteurs de charge majoritaire, les trous, est alors de $2,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Il semblerait donc que le nickel possède un caractère amphotère, pouvant agir à la fois comme un donneur ou un accepteur d'électrons. Lorsque l'on passe à des taux de 1 et 2% en masse de nickel, la résistivité montre une tendance à diminuer fortement, en deçà du $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$, avec des coefficients Seebeck aux alentours de -60 $\mu\text{V}/\text{K}$, correspondant alors plus à un comportement métallique.

Le dopage au nickel montre donc un comportement atypique que nous ne sommes pas en mesure de pleinement expliquer. L'augmentation de résistivité et de pouvoir thermoélectrique pour les faibles quantités est probablement liée comme dans le cas du cuivre à la réduction de V_{Te} qui va influencer la concentration de porteurs de charge. Les plus hautes concentrations (1 et 2%) montrent un comportement métallique auquel on peut effectivement s'attendre, le nickel ne réagissant pas avec la matrice pour former une phase secondaire comme ce fut rencontré pour le cuivre. Il est alors raisonnable de penser que de telles quantités apportent un certain nombre d'électrons dans la structure, d'où les réductions de résistivité et pouvoir thermoélectrique. Les concentrations intermédiaires provoquent cependant des effets difficiles à expliquer. Il semblerait que le nickel exhibe un caractère amphotère, comme rencontré dans le cas des semi-conducteurs de silicium ^{KIT 1989, KIT 1991}. Dans ces travaux de Kitagawa et al., il est montré que le nickel introduit un niveau d'énergie dans la bande de conduction (accepteur), mais également un niveau d'énergie dans la bande de valence (donneur). Bien entendu, la comparaison quant à

l'effet du nickel entre une matrice de Bi_2Te_3 et de Si ne peut pas être si directe. Cependant, on peut garder à l'esprit que le caractère amphotère du nickel existe.

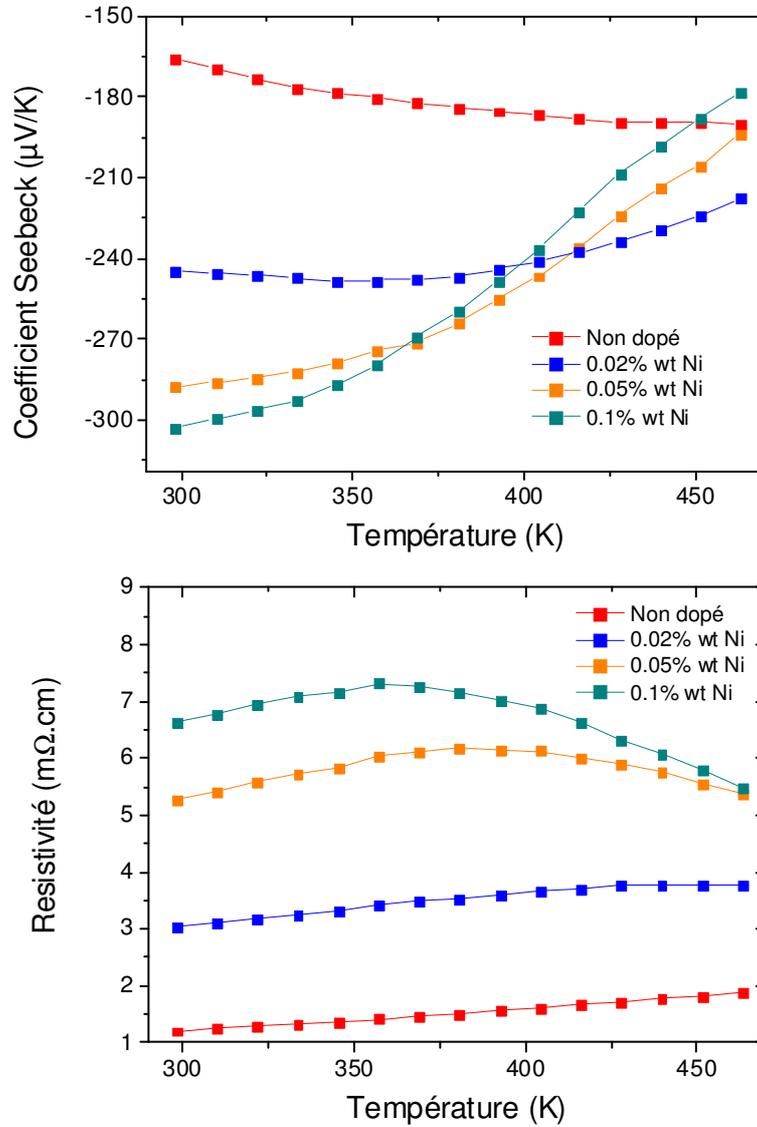


Figure 14 - Propriétés de transport des échantillons dopés au nickel

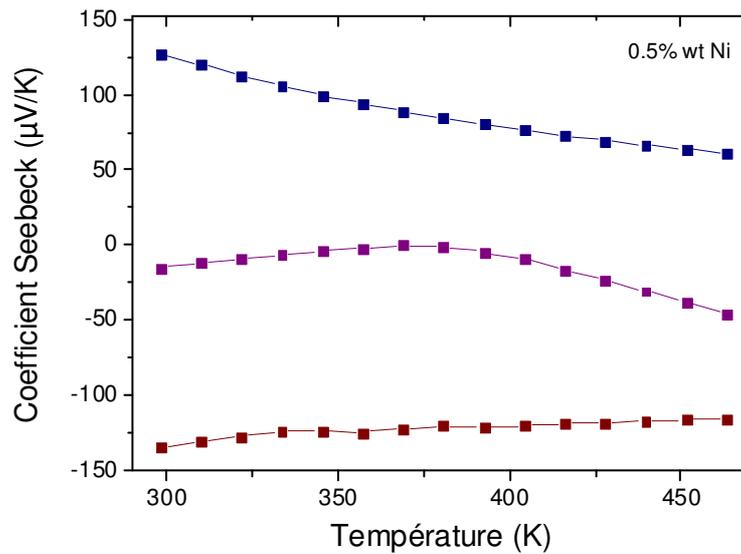


Figure 15 - Trois échantillons dopés avec 0,5% en masse de nickel. Caractère amphotère de l'élément.

Stabilité et diffusion du nickel

Les propriétés des échantillons faiblement dopés au nickel sont intéressantes pour nos applications. Comme dans le cas du cuivre, nous voulons étudier en utilisant la même méthode si une diffusion de l'élément dopant a lieu. Pour ce faire, nous plaçons donc une fine pastille de nickel entre deux pastilles de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ et appliquons un cycle SPS de 30 minutes à 450°C sous une pression de 25 MPa. La pastille résultante est coupée et son profil est analysé par EDS, comme montré sur la figure 16. Les résultats sont en accord avec l'opinion commune que le nickel agit comme une barrière de diffusion. Aucune réaction n'est notée et la diffusion ne s'étend que sur une vingtaine de μm , distance très faible par rapport à ce qui est observé pour le cuivre. Les concentrations des différents éléments subissent un brusque changement au niveau de l'interface, comme dans le cas du test de diffusion de Cu_2Te . Le même genre de résultats est obtenu dans les travaux récents de Chao et al, ^{CHA 2014} où le nickel disparaît totalement à peine 1 μm après l'interface entre les deux matériaux. La différence de profondeur de pénétration avec nos travaux peut s'expliquer par les températures différentes utilisées, 450°C dans notre cas contre 200°C pour cet auteur. Il est toutefois intéressant de souligner que dans cette étude le nickel réagit légèrement avec le tellure pour le matériau de type p $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ pour former le composé NiTe . Lorsque nous voulons effectuer le même test en réduisant la température à 200°C , il n'y a plus aucune cohésion entre les trois pastilles composant le « sandwich » et on suppose donc une diffusion nulle.

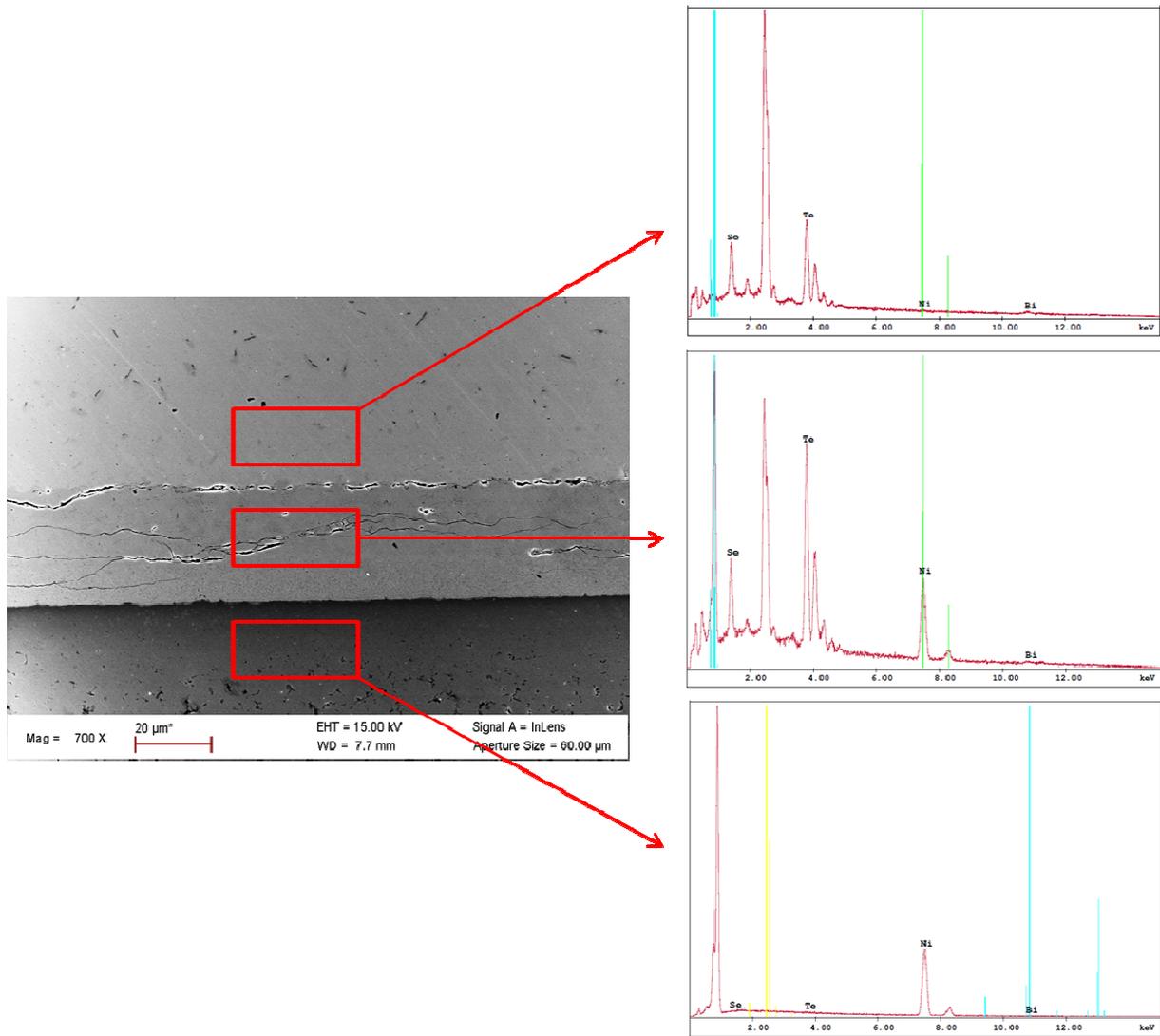


Figure 16 – Interface de diffusion entre $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ et Ni et spectres en énergie des différentes zones scannées (rectangles rouges)

Conclusion

Nous avons au cours de ce chapitre étudié l'effet du dopage sur notre matériau à travers trois composés : l'halogénure CuBr, le cuivre, et le nickel. Dans le premier cas, le dopage ne s'est pas montré intéressant pour optimiser nos propriétés thermoélectriques. En effet, il s'est avéré que l'utilisation de ce matériau résulte en un dopage de type n, diminuant le pouvoir thermoélectrique du tellurure de bismuth. Le dopage au cuivre quant à lui s'est montré très intéressant. L'utilisation de cet élément provoque de façon surprenante un dopage de type p au sein de notre matériau initial et va grandement changer ses propriétés de transport. Cependant, l'utilisation de trop grandes quantités s'accompagnera d'effets non bénéfiques comme la création de la phase Cu_2Te qui, si rencontrée en trop grande concentration altèrera les propriétés de transport, malgré sa stabilité montrée au sein de la matrice. L'optimisation du second cycle SPS pour diminuer la résistivité des matériaux n'est pour le moment pas aboutie

entièrement et doit demander encore plusieurs essais. Le dopage au nickel est lui aussi intéressant et tout comme le cuivre, son utilisation en faibles quantités permettra de réduire la concentration en porteurs de charge. Pour les plus grandes quantités, aucune réaction entre matrice de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ et Ni n'est notée, mais le nickel semble alors adopter un comportement amphotère. Non présentés ici, quelques tests de double pressage sur des échantillons ont été effectués mais là encore, une optimisation du procédé est nécessaire. L'utilisation du cycle de « base » utilisé dans le chapitre III réduit certes la résistivité mais également le pouvoir thermoélectrique.

Chapitre 5

Apporter la dimension « nano »

Chapitre V : Apporter la dimension « nano »

Le chapitre III de cette thèse était consacré aux études de texturation du matériau pour en améliorer les propriétés de transport dans une direction privilégiée, et était donc ainsi dédié à des traitements mécaniques pour optimiser le facteur de mérite du matériau. Nous avons ensuite vu dans le chapitre IV des études de dopage qui jouent directement un rôle sur la quantité de porteurs de charge au sein du matériau pour en tirer les meilleures performances à la température ambiante. Nous abordons maintenant le dernier chapitre de cette thèse, qui sera consacré à un troisième axe : l'aspect « nano ». L'objectif, ou plutôt les objectifs de la nanostructuration d'un matériau ont été évoqués au cours du premier chapitre. Il est en effet prédit par la théorie qu'apporter une dimension nanométrique dans un matériau peut lui conférer des propriétés largement modifiées, par exemple grâce à un filtrage d'énergie consistant à filtrer les porteurs de basse énergie qui diminuent le pouvoir thermoélectrique, mais aussi en favorisant la diffusion des phonons. Au jour d'aujourd'hui, c'est d'ailleurs cet effet qui est majoritairement rencontré dans les divers travaux de la communauté scientifique. Il est également prédit que la nanostructuration d'un matériau peut permettre de « violer » la loi de Wiedemann-Franz mais ce cas ainsi que celui du filtrage d'énergie sont plus isolés.

Dans ce chapitre, nous allons aborder la nanostructuration selon deux approches distinctes. La première consistera à dimensionner directement notre poudre sous forme de grains nanométriques grâce à un broyage mécanique utilisant des billes de faible diamètre. La seconde approche consistera à introduire des impuretés de dimensions nanométriques dans la matrice. Nous étudierons pour cela l'effet des nanotubes de carbone CNT sur notre composé $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$. Peu d'études sont effectuées quant à leur effet sur notre matériau mais son efficacité à réduire la conductivité thermique de réseau d'autres matériaux tel que MnSi est d'ores et déjà prouvée ^{TRU 2014}.

Nanostructuration des poudres $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$

Procédé expérimental

Afin de réduire la taille des grains de notre composé, l'utilisation de plus petites billes de broyage est nécessaire. Durant ces essais, des billes de 5, 3 et 1,6 mm de diamètre seront ainsi utilisées. Cependant, l'utilisation de si petites billes doit se faire en milieu liquide, afin d'éviter toute agglomération sur ces billes et ainsi réduire l'efficacité du broyage. Le procédé expérimental de broyage en solution est similaire au cycle utilisé pour la synthèse mécanique en milieu sec. La poudre est placée dans le bol ainsi que les billes de broyage, et l'ensemble est mis en présence d'un liquide, ce dernier pouvant être varié. Dans le cadre de nos travaux, nous utiliserons de l'hexane, de l'éthanol, et de l'eau afin de comparer leur effet sur la poudre obtenue. Dans le cas de l'hexane et de l'éthanol, ces liquides étant hautement inflammables, des précautions doivent être prises au moment de l'ouverture des bols (après le cycle) car une exposition à l'air suite à l'échauffement du liquide peut résulter en une déflagration. Afin de garder une certaine cohérence au fil de nos expériences, nous utiliserons le même volume de billes, quelle que soit leur diamètre, pour que celui-ci soit égal au volume de 7 billes de 10 mm, volume utilisé pendant la synthèse mécanique. On comprend alors vite qu'on ne parlera plus

d'un nombre de bille utilisé mais plutôt d'une masse. En effet, pour conserver le même volume de 3.66 cm^3 , il faudrait compter 1750 billes de 1,6 mm de diamètre... laborieux.

Résultats préliminaires

Dans un premier temps, nous préparons deux séries de poudre par mécano-synthèse en utilisant le cycle usuel avec des billes de 10 mm de diamètre. Ces billes sont ensuite remplacées par des billes de 5 mm dans le premier bol de broyage, puis par des billes de 1,6 mm dans le second. De l'hexane est ajoutée de manière à recouvrir l'ensemble de la poudre et les bols sont soumis à un cycle de broyage d'une heure à une vitesse de rotation de 400 tours par minute. L'utilisation d'une vitesse plus faible que lors de la synthèse mécanique a deux raisons. D'une part éviter un échauffement trop important du liquide inflammable, et également car un broyage nécessite moins d'énergie qu'une synthèse mécanique.

La poudre obtenue est ensuite laissée sous hotte, à l'air libre pour permettre au liquide de s'évaporer. L'hexane ayant une forte pression de vapeur saturante et étant ainsi très volatile, ceci semble se faire sans soucis majeurs et dès quelques minutes, la poudre est sèche. Des clichés MEB sont effectués sur cette dernière afin de regarder l'impact du broyage en milieu liquide, comme nous l'avons vu au cours du chapitre III, figure 5. Nous observons que la taille moyenne des grains est de quelques centaines de nanomètres, plus faible que lors de la sortie de synthèse mécanique.

Cependant, malgré cet objectif de réduire la taille de la poudre qui semble atteint, des soucis vont apparaître au cours de l'étape de densification. Ces deux séries de poudre sont densifiées en utilisant le cycle usuel de SPS mais à leur sortie, leur densité relative n'est que de 90% celle de la théorique, et présentent une microstructure riche en porosités, comme nous l'avons également vu à travers la figure 6 de ce même chapitre III, et comme nous le voyons également ici sur la figure 1, avec des grains bien plus petits, à la fois sur un profil de fracture ou poli.

Cette porosité, non rencontrée jusqu'à présent dans le cas des échantillons fabriqués en voie sèche, est surprenante. En effet, les conditions de broyage en milieu liquide sont nouvelles, mais le cycle de frittage SPS est identique. A ce stade, nous émettons l'hypothèse que cette porosité est due à une évaporation non complète de l'hexane lorsque la poudre est récupérée du broyeur, et que celui-ci provoquerait des cavités lors du pressage SPS, lorsque porté à haute température. La faible densité des échantillons induit inévitablement des performances thermoélectriques diminuées. Comme il l'a été déjà mentionné au cours du chapitre III, les échantillons non densifiés montrent de très grandes résistivités électriques, pouvant atteindre $20 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ à la température ambiante. Ainsi, malgré des conductivités thermiques faibles (composante électronique quasi nulle due aux hautes résistivités électriques), il n'est pas envisageable d'utiliser de tels matériaux pour des applications thermoélectriques.

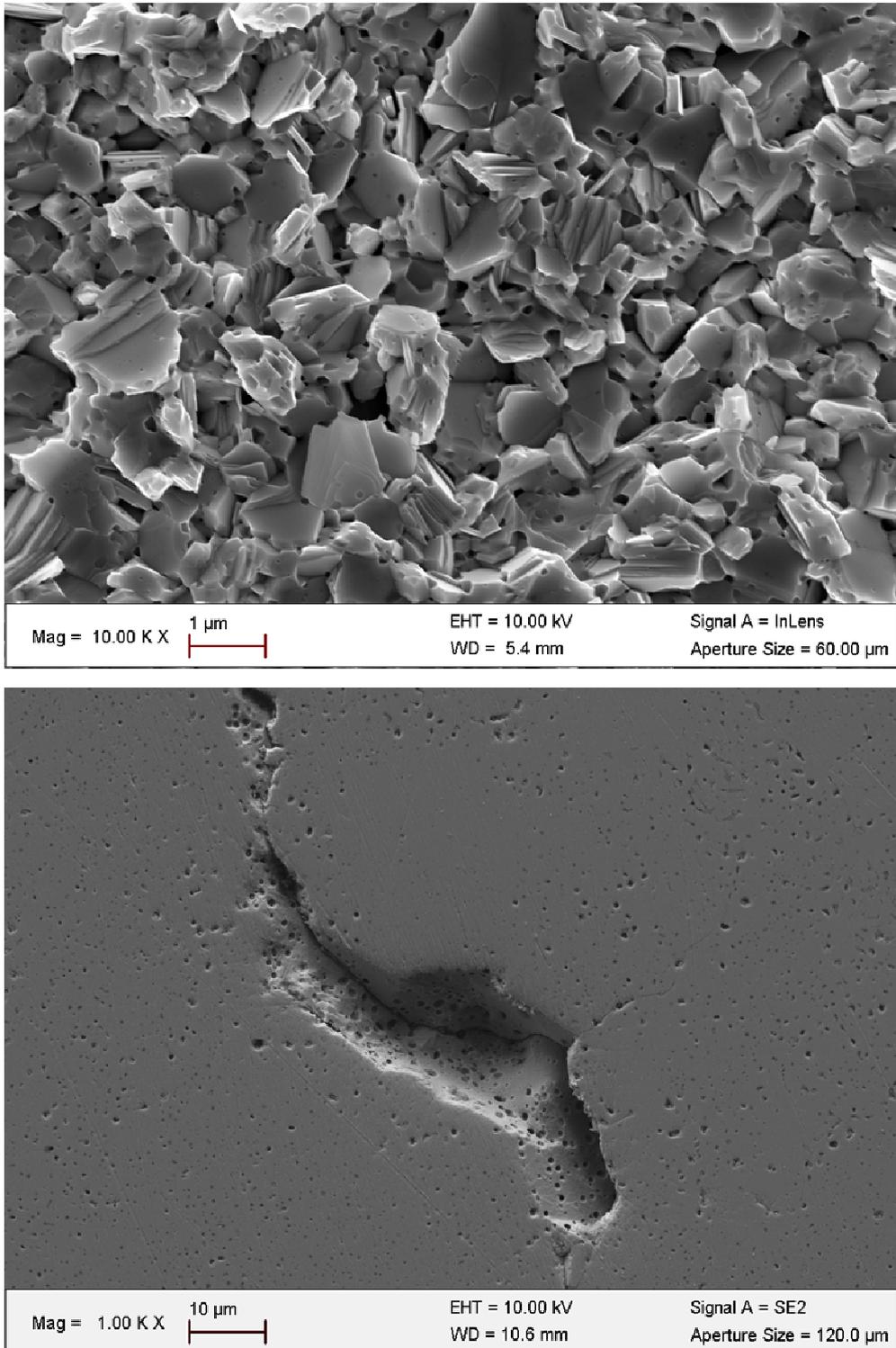


Figure 1 - Porosité rencontrée sur échantillons broyés en milieu liquide

Influence et élimination du solvant ? Stratégies pour réduire la porosité

En suivant l'hypothèse où de l'hexane est toujours présent dans la poudre au moment du passage en SPS pour être frittée, nous allons procéder à plusieurs séchages de cette poudre, plus spécifiques et plus poussés.

Un autre échantillon de poudre sortant du broyage est placé dans un four à 70°C pendant 24 heures puis densifié par SPS. Sa densité finale n'est que de 86% celle de la théorique. Il y a pourtant peu de chance que des particules d'hexane subsistent à cette température. Afin d'atteindre une plus haute température de séchage de 150 °C sans risquer d'oxyder la poudre, nous plaçons cette dernière dans une étuve sous vide. Ce dernier facilitant également l'évaporation de l'hexane. Cependant, le résultat reste identique, une densité de 90% seulement est atteinte.

Des tests sont alors effectués en remplaçant le liquide lors du broyage. De l'éthanol et de l'eau sont utilisés et malgré les mêmes tests de séchage, aucune différence n'est notée quant à la densité finale des pastilles sortant du cycle SPS.

Il est alors désormais peu probable de penser que l'hypothèse selon laquelle du solvant est toujours présent lors du frittage de la poudre est vraie. Il semblerait cependant que la taille des particules joue un rôle crucial pour l'étape de densification, comme le cas est rencontré pour d'autres matériaux ^{SAV 2012}. De plus, il existe dans la littérature sur Bi_2Te_3 des exemples de faibles densifications suite à l'obtention de poudres nanométriques synthétisées en solution ^{LI 2010} où les auteurs n'arrivent à densifier leur poudre qu'à 70% de la densité théorique ; ou même lors d'un broyage en milieu liquide dans des conditions voisines des nôtres ^{TAN 2013}. En effet, cet auteur utilise de l'alcool comme liquide lors du broyage et obtient des particules d'une taille moyenne de 100 nm environ. Cette poudre est densifiée par SPS en appliquant une température et une pression de 495°C et 40 MPa respectivement, pendant 15 minutes. Malgré un temps plus court que lors de nos travaux, les conditions sont tout de même encore plus propices à densifier la poudre. Mais finalement, la densité de leur pastille obtenue n'est que de 88% celle de la théorique, et engendre comme dans notre cas une forte augmentation de la résistivité électrique, ne rendant pas son utilisation intéressante pour les applications thermoélectriques.

Limiter la réduction de taille des particules

Nous tentons alors d'obtenir une taille intermédiaire de particules, située entre le cas où nous effectuons une simple mécano-synthèse en voie sèche avec des billes de 10 mm de diamètre, et le cas où nous broyons en milieu liquide avec de plus petites billes. Pour cela, la mécano-synthèse elle-même est effectuée en milieu liquide, avec de l'hexane. On peut imaginer que le liquide empêchera une ré-agglomération des particules, mais que le diamètre relativement grand des billes ne permettra pas d'atteindre une taille de particules fine. Les résultats que nous obtenons vont effectivement dans ce sens. La densité des pastilles frittées sont plus importantes que précédemment, entre 94 et 95% de la densité théorique. Cependant, cette densité n'est pas suffisante pour abaisser la résistivité électrique, celle-ci demeurant toujours plus grande que dans le cas « normal » où la poudre est obtenue par voie sèche.

Hautes Pressions

La pression maximale applicable sur les moules en carbone graphite utilisés pendant le processus de frittage est de 100 MPa. Augmenter cette pression pouvant être une solution au problème de densification, des essais utilisant des moules en carbure de tungstène WC sont effectués. Le WC peut en effet supporter des pressions allant en théorie jusqu'à plusieurs GPa. Il est cependant important de noter que dans le cas présent, les moules possèdent une « cavité » permettant d'insérer un thermocouple pour réguler la température. Cette dernière affaiblit alors localement la résistance du moule, et nous ne dépasserons pas des pressions supérieures à 1 GPa dans nos expérimentations.

Les premiers essais sont effectués sur des lots de poudre obtenus en broyage liquide utilisant de l'eau et de l'hexane. Les pressions appliquées sont de 500 MPa, et la température de palier 400°C. Cette dernière est maintenue entre 20 et 60 minutes, selon les tests. Les pastilles résultantes ne sont toutefois toujours denses qu'à 85-90% de la densité théorique. Des essais similaires à plus haute pression, 1 GPa sont effectués à la même température, pendant 45 minutes. Les résultats restent là encore décevants, les densités ne dépassant pas 90% de la densité théorique.

Suite à ces résultats, nous parvenons à la conclusion que le frittage de la poudre de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ de trop faible dimension, ici quelques centaines de nanomètres, n'est pas envisageable avec l'utilisation d'un procédé « simple ». Malgré des efforts intensifs pour densifier cette poudre, les essais se sont montrés infructueux. Cependant, et ce malgré ces résultats négatifs, des essais de mélange de poudres possédant des granulométries sont effectués. On peut alors penser que les poudres plus fines pourront se loger dans les espaces entre les grains plus gros.

Mélange de porosités

Les effets d'un mélange entre poudres de différentes granulométries sont représentés sur la figure 2 à travers l'évolution de la densité et de la résistivité électrique. Trois mélanges ont ainsi été effectués : 25/75, 50/50 et 75/25% de poudre obtenue par broyage liquide/poudre obtenue en broyage sec. Une augmentation de la densité est observée seulement au-delà de 25% d'ajout de poudre « traditionnelle ». Il est cependant surprenant de constater que la diminution brutale de résistivité s'effectue dès les premiers pourcentages d'ajout de poudre « traditionnelle », alors que la densité du matériau est encore faible. Toutefois, aucune diminution de conductivité thermique de réseau n'est notée entre les différents échantillons. L'utilité d'un broyage en milieu liquide des poudres demeure ainsi incertaine. Nous pouvons penser que la différence de taille entre la poudre obtenue par broyage et celle obtenue par broyage sec, bien que présente, n'est pas suffisante pour apporter une diffusion plus marquée des phonons et par conséquent réduire la conductivité thermique.

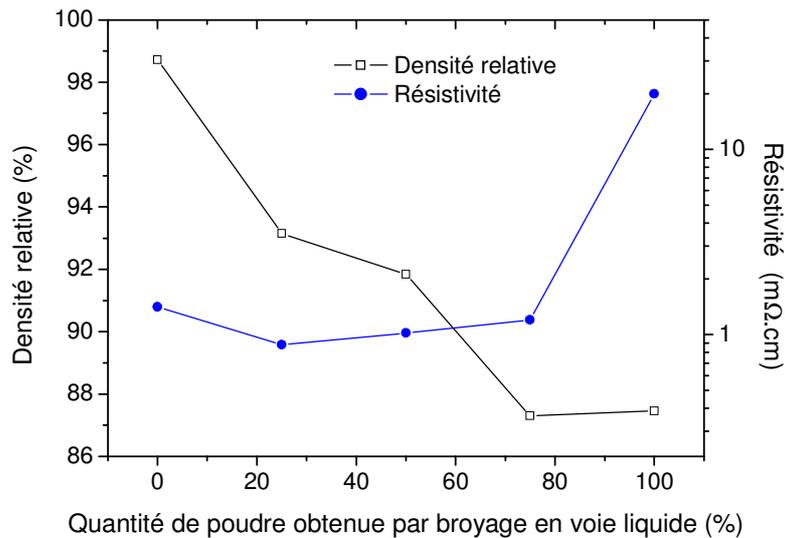


Figure 2 - Evolutions de la densité relative et de la résistivité des mélanges de poudres

Ajout de nanoparticules : les nanotubes de carbone (CNT)

Nous allons désormais étudier l'effet de l'ajout de nanoparticules dans notre matériau. Les particules ajoutées n'étant pas censées être réactives, nous ne pouvons pas à proprement parler de dopage du matériau, mais seulement d'ajout. La littérature concernant l'ajout de nanoparticules au sein des tellurures de bismuth est relativement récente et la plupart des publications datent de la dernière décennie. Les principales nanoparticules ajoutées aux matériaux Bi_2Te_3 sont le carbure de silicium SiC , l'alumine Al_2O_3 , et les composés à base de carbone comme le fullerène C_{60} ou bien les nanotubes de carbone CNT. Les effets d'ajouts de SiC et Al_2O_3 ont été évoqués dans le premier chapitre de cette thèse. Le cas de l'alumine semble, en plus de la diffusion accrue des phonons, mettre en évidence l'effet de filtrage d'énergie permettant d'augmenter le pouvoir thermoélectrique du matériau ^{LI 2011, KIM 2012}. Cependant, bien que l'ajout d' Al_2O_3 augmente le pouvoir thermoélectrique, il diminue simultanément la conductivité électrique, nous permettant de nous demander si cet ajout ne réduit pas tout simplement le nombre de porteurs de charge au sein du matériau. Ces remarques sont identiques pour le cas de l'ajout de SiC où les résultats peuvent même sembler incohérents. En effet, l'ajout de 1% volumique de SiC provoque une forte augmentation de résistivité et de pouvoir thermoélectrique tout en montrant un nombre de porteurs de charge doublé ^{LIU 2011}. Au cours de ces travaux de thèse, des essais d'ajout d' Al_2O_3 et SiC sont réalisés mais des soucis de reproductibilité entre échantillons vont nous pousser à nous focaliser sur les composés au carbone, et plus particulièrement les CNT.

La littérature traitant de l'effet de l'ajout de CNT dans notre matériau est très récente, la première publication à notre connaissance datant de 2012 ^{ZHA 2012}. Dans cette étude, les CNT utilisés sont des single-wall CNT (SWCNT), représentés par la figure 3-a. Ceux-ci sont mélangés à la matrice via un broyeur planétaire après que cette dernière soit obtenue par synthèse

mécanique. Les quantités mélangées vont de 0,5 à 5% en masse. Les résultats de ces différents mélanges montrent une forte augmentation du pouvoir thermoélectrique pour les faibles quantités ajoutées (0,5%) atteignant alors $-230 \mu\text{V/K}$ alors qu'en comparaison avec l'échantillon non-dopé, celui-ci n'est que de $-140 \mu\text{V/K}$ à l'ambiante. Lorsque la quantité de SWCNT augmente, cette valeur diminue jusqu'à atteindre finalement des valeurs positives montrant ainsi un changement de type de conduction. La raison proposée de ce phénomène changeant le nombre de porteurs de charge est une évolution de la structure de bande et d'une distorsion de la densité d'états aux alentours du niveau de Fermi.

Nous allons maintenant aborder les résultats que nous avons obtenus. Nos essais comportent plusieurs différences en comparaison de ceux de Zhang et al. ^{ZHA 2012} que nous venons de décrire. Premièrement, les CNT utilisés sont des Multi-Walled CNT (MWCNT), formés de plusieurs tubes concentriques, représentés par la figure 3-b, pouvant alors avoir des propriétés différentes des SWCNT. Ces derniers peuvent en effet selon leur forme avoir un comportement métallique ou semi-conducteur. Les MWCNT ont un comportement purement métallique et seule la couche la plus externe est conductrice, bien qu'une redistribution non-uniforme du courant puisse avoir lieu avec les couches plus internes. Dans nos travaux, nous incorporons les MWCNT pendant la phase de mécano-synthèse, contrairement à Zhang et al. où ceux-ci sont ajoutés une fois la phase formée, ce qui peut être également une source de résultats différents. De plus, la mise en forme des pastilles se fait à des températures et temps différents également.

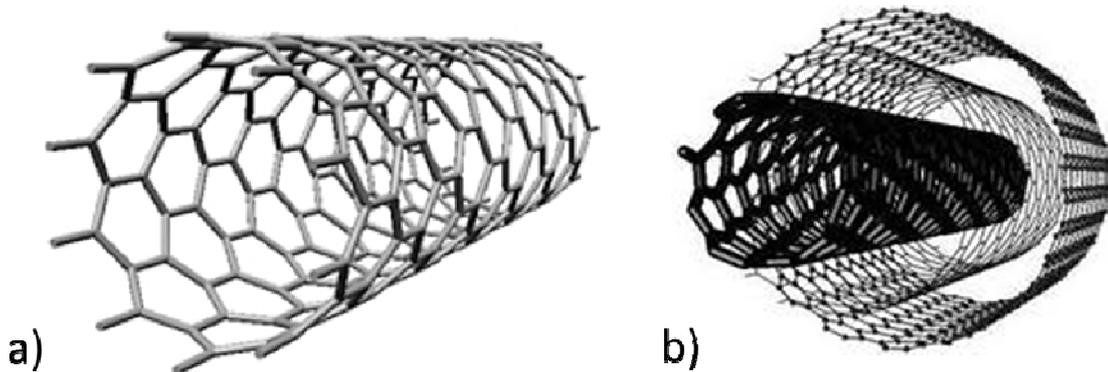


Figure 3 - Représentation des Single- et Multi-Walled CNT

Influence de la quantité de MWCNT

Nous allons ici étudier l'effet de l'ajout de MWCNT de marque Aldrich en ajoutant de 0,05 à 1% en masse à notre matrice de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$. Comme énoncé auparavant, le mélange s'effectue dès l'étape de synthèse mécano. Très rapidement, nous nous rendons cependant compte qu'un ajout de 1% en masse de MWCNT ne semble pas adapté à notre cycle de frittage. En effet il nous est impossible de densifier correctement la poudre obtenue avec cet ajout, la densité relative finale étant de 93,7%. De plus, et c'est surtout là le problème, la pastille a une faible tenue mécanique amenant à une fracture très facile de celle-ci lors de la découpe d'échantillons. Cette

faible tenue mécanique peut être liée à la faible densité, mais nous avons vu dans la partie précédente des densités plus faibles encore et qui ne présentaient pas ce problème. La raison pourrait alors venir d'une taille de grains trop faible empêchant une quelconque cohésion entre eux pendant le frittage, ou bien alors une cohésion rendue impossible à cause de l'omniprésence des MWCNT dans la matrice, comme en témoigne le cliché obtenu par MEB sur la figure 4. Cette image, obtenue à partir d'un profil de fracture illustre bien la présence et dispersion homogène de MWCNT dans la matrice. Il est alors difficile d'apercevoir les grains de $\text{Bi}_2\text{Se}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ initiaux. La non-tenue mécanique est toutefois surprenante, ce souci n'étant pas rencontré dans d'autres travaux comme pour Zhang et al. ^{ZHA 2012} qui vont jusqu'à utiliser 5% massique de SWCNT ou bien même pour Bark et al. ^{BAR 2013} qui étudient des composites contenant jusqu'à 22,3% en masse de MWCNT.

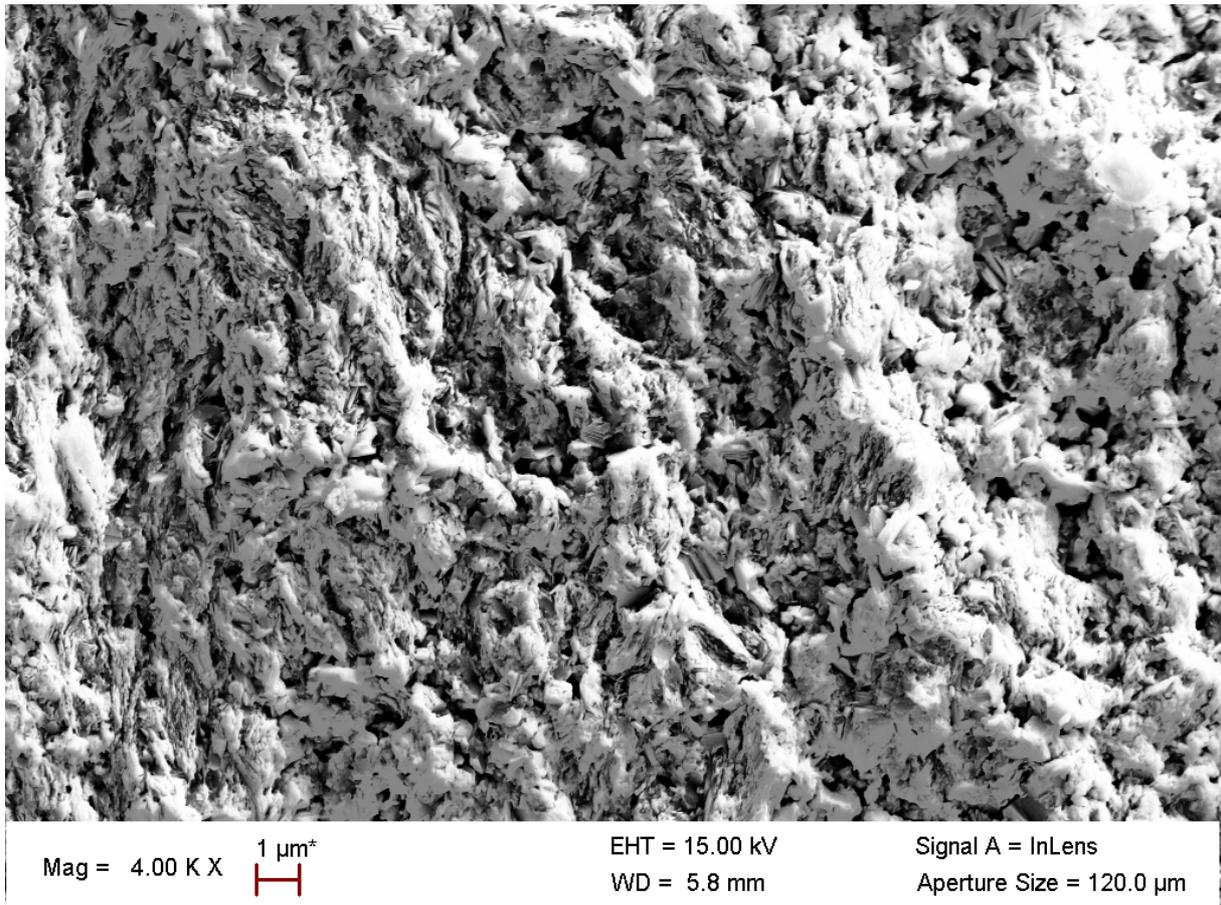


Figure 4 - Microstructure d'un échantillon contenant 1% en masse de MWCNT, les grains ne sont plus discernables

Les microstructures des échantillons contenant 0,05, 0,1, 0,3 et 0,5% massique de MWCNT sont représentées sur la figure 5. La taille des grains est fine et se situe entre celle obtenue avec un cycle de mécano-synthèse classique et celle obtenue par broyage en voie liquide. L'ajout de MWCNT semble ainsi agir comme un abrasif pendant le broyage et permet de limiter la croissance cristalline lors du frittage. Plus l'ajout de MWCNT est important, plus il est difficile de réellement distinguer les grains, comme sur la figure 5-c et 5-d, où les quantités de MWCNT sont de 0,3 et 0,5% massique respectivement, et où ceux-ci sont de plus en plus présents entre les grains. La tenue mécanique des échantillons contenant 0,5% de MWCNT est cependant bonne et

ne présente pas de fractures lors des découpes. Les densités des divers échantillons sont recensées dans le tableau 1. On peut noter une décroissance continue de la densité et également de la densité relative avec la quantité de MWCNT que l'on peut supposer être due à la présence de ce composé entre les grains, freinant là encore la croissance cristalline. Cependant, jusque 0,5% massique, cette densité reste suffisamment élevée pour pouvoir mesurer les propriétés de transport et les interpréter convenablement.

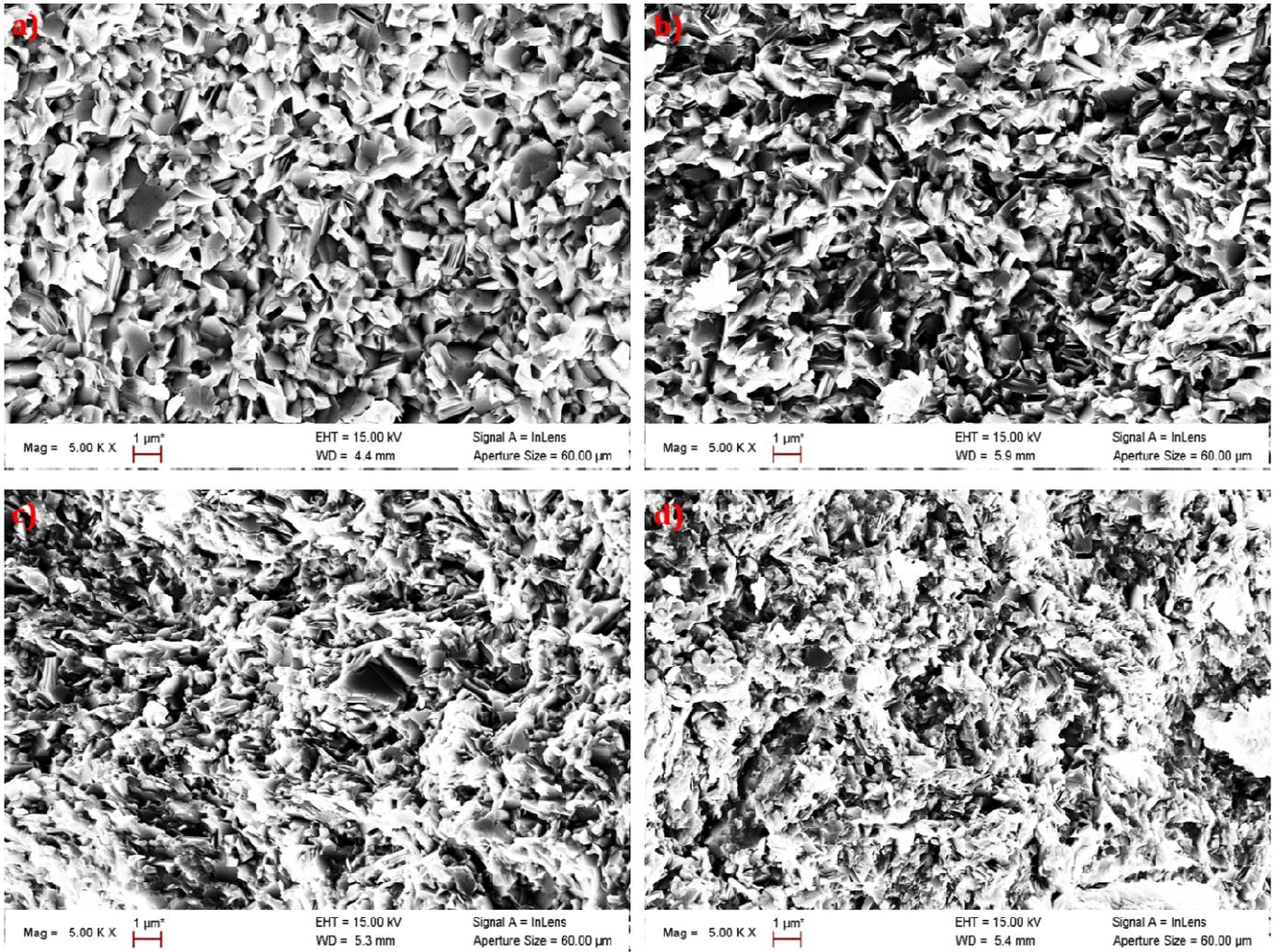


Figure 5 – Microstructures des échantillons contenant a)0.05%, b)0.1%, c)0.3% et d)0.5% en masse de MWCNT

Composition	$Bi_2Te_{2,4}Se_{0,6}$	$Bi_2Te_{2,4}Se_{0,6}$ + 0,05% wt CNT	$Bi_2Te_{2,4}Se_{0,6}$ + 0,1% wt CNT	$Bi_2Te_{2,4}Se_{0,6}$ + 0,3% wt CNT	$Bi_2Te_{2,4}Se_{0,6}$ + 0,5% wt CNT	$Bi_2Te_{2,4}Se_{0,6}$ + 1% wt CNT
Densité (g/cm ³)	7,70	7,62	7,57	7,53	7,45	7,26
Densité relative (%)	98,72	97,72	97,12	96,73	95,83	93,70

Tableau 1 – Evolution de la densité en fonction du taux de chargement en MWCNT

Ces dernières sont représentées par la figure 6 à travers les valeurs de pouvoir thermoélectrique et de résistivité électrique. Pour comparaison, les propriétés d'un échantillon ne contenant pas de MWCNT sont également rappelées. L'effet de l'ajout de MWCNT est, comme dans le cas du dopage au cuivre, très prononcé. Pour le plus faible ajout, 0,05% en masse, le coefficient Seebeck augmente d'environ $100\mu\text{V/K}$ à la température ambiante puis cet écart tend à diminuer avec l'augmentation de la température, indiquant un nombre de porteurs de charge différents pour les deux échantillons. Pour les plus grandes quantités de MWCNT, les valeurs de pouvoir thermoélectrique décroissent peu à peu, pour finalement atteindre $-215\mu\text{V/K}$, toujours à 300 K, pour l'échantillon contenant 0,5% de CNT. On remarque également que la valeur maximale de coefficient Seebeck se décale légèrement vers les plus hautes températures, témoin et en accord avec le fait que le nombre de porteurs de charge semble augmenter à nouveau (diminution du pouvoir thermoélectrique). Les variations de résistivité électrique sont également très marquées entre les différents échantillons. Une forte hausse est notée dès 0.05% mais continue jusqu'à un maximum pour l'échantillon où est ajouté 0.1% de MWCNT. La valeur de résistivité atteint alors environ $11\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ à 300 K. Les résistivités à l'ambiante des échantillons contenant 0,3 et 0.5% de MWCNT sont plus faibles, ces dernières étant d'environ 9 et $7,5\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ respectivement.

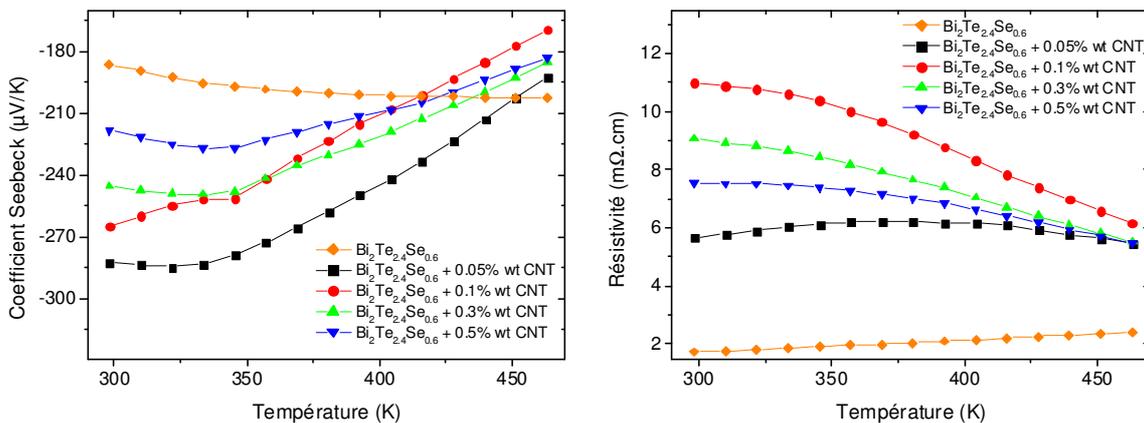


Figure 6 – Evolution en température des propriétés de transport des échantillons pour différentes quantités de MWCNT

Ces différentes tendances ressemblent étrangement à celles observées dans le cas du dopage au cuivre, à l'exception près que nous savons pertinemment que les MWCNT ne réagiront pas chimiquement avec notre matériau. L'ensemble des valeurs des propriétés de transport sont synthétisées à travers le tableau 2. L'ajout de MWCNT le plus faible s'accompagne d'une forte augmentation de pouvoir thermoélectrique et résistivité. En accord avec le taux de porteurs de charge mesuré pour cet échantillon de $8,2 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$, et donc plus faible que pour l'échantillon standard, nous pouvons supposer que l'effet d'une faible quantité de MWCNT est similaire à un faible dopage au cuivre et que celui-ci résulte en une limitation de défauts de type V_{Te} formé pendant la synthèse mécanique. Ce phénomène semble se produire jusqu'à 0,1% d'ajout de MWCNT, le nombre de porteurs de charge étant encore plus faible et la résistivité beaucoup plus élevée. A partir de cette quantité, la résistivité électrique ainsi que le pouvoir thermoélectrique diminuent, alors que la concentration de porteurs de charge augmente, pouvant être assimilé à un dopage de type n. Cette résistivité reste néanmoins très élevée pour l'échantillon avec 0,5%

de MWCNT alors que sa concentration de porteurs est plus grande que pour l'échantillon contenant 0,05% d'ajout. Nous pouvons alors penser que cette différence peut également s'expliquer en termes d'interface. Effectivement, comme les clichés de MEB de la figure 5 l'indiquent, les interfaces entre grains sont très différentes selon les échantillons. Alors que très peu de MWCNT sont observés pour les échantillons avec des ajouts faibles, ceux-ci sont beaucoup plus présents pour les ajouts de 0,3 et 0,5%. Les porteurs de charge peuvent alors rencontrer un plus grand nombre d'interfaces et voir leur mobilité réduite, ce qui est effectivement le cas lorsqu'on regarde les valeurs dans le tableau 2. La mobilité des porteurs est plus de deux fois plus faible pour l'échantillon contenant 0,5% de MWCNT que l'échantillon n'en contenant que 0,05%.

Ce qui se passe au sein du matériau lors de l'ajout de CNT est complexe et les quelques résultats présents dans la littérature n'apportent pas réellement d'indications claires. Comme nous l'évoquons, les travaux effectués par Zhang et al. ^{ZHA 2012} avec des SWCNT présentent des résultats similaires aux nôtres. Un faible ajout de SWCNT provoque une augmentation d'environ 100 $\mu\text{V/K}$ à l'ambiante, ainsi qu'une augmentation de résistivité électrique. Lorsque le taux de MWCNT augmente, 1% dans l'étude, le pouvoir thermoélectrique décroît immédiatement en repardant les 100 $\mu\text{V/K}$ et ainsi atteindre la valeur initiale. Cela tendrait à dire que le système reçoit des électrons, comme nous pouvons également le déduire des travaux de Ren et al. ^{REN 2013} qui voient le coefficient Seebeck de $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ (type p) augmenter avec l'ajout de MWCNT. Or, lorsque l'ajout de SWCNT est encore plus important, 5%, alors le pouvoir thermoélectrique devient positif, montrant que les porteurs majoritaires sont désormais des trous, rendant les interprétations précédentes floues.

Composition	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ + 0,05% wt CNT	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ + 0,1% wt CNT	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ + 0,1% wt CNT post MA	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ + 0,3% wt CNT	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ + 0,5% wt CNT
n (cm^{-3})	$3,10 \cdot 10^{19}$	$8,24 \cdot 10^{18}$	$6,64 \cdot 10^{18}$	$2,74 \cdot 10^{19}$	$9,52 \cdot 10^{18}$	$1,37 \cdot 10^{19}$
Mobility ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$1,17 \cdot 10^2$	$1,34 \cdot 10^2$	$8,56 \cdot 10^1$	$1,08 \cdot 10^2$	$7,24 \cdot 10^1$	$6,05 \cdot 10^1$
Seebeck Coefficient ($\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$)	-186	-282	-264	-192	-245	-218
Resistivity ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$)	1,72	5,65	10,98	2,10	9,06	7,54
Thermal Conductivity ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	1,00	0,78	0,77	1,00	0,74	0,76
Lattice Component ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	0,65	0,67	0,71	0,71	0,68	0,68
ZT	0,60	0,54	0,25	0,52	0,26	0,25

Tableau 2 – Propriétés physiques des échantillons à 300K

Actuellement, il nous est impossible d'affirmer avec certitude comment agissent les CNT au sein d'une matrice de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. Un effet est présent et la reproductibilité des manipulations ainsi que les effets similaires observés dans la littérature permettent de s'assurer que nos résultats

sont fiables. Afin de s'en assurer, nous allons cependant effectuer d'autres essais que nous allons décrire dans la partie suivante.

Influence du procédé expérimental

A l'image de ce que nous avons effectué pour les échantillons dopés au cuivre, nous allons comparer deux échantillons de composition identique, à savoir $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ + 0,1% en masse de MWCNT, mais dont l'ajout de ces derniers n'a pas lieu au même moment. Dans le premier cas, et cela correspond à l'échantillon présenté dans la partie précédente, les MWCNT sont ajoutés pendant la synthèse mécanique, alors que dans le deuxième cas, les MWCNT sont ajoutés à la poudre de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ après sa synthèse. Le mélange est alors soumis à un cycle de rotation de 10 minutes à 180 rpm afin de s'assurer de l'homogénéité de la dispersion. Si nous regardons alors dans un premier temps les microstructures des deux échantillons sur la figure 7, une différence immédiate est notée. Alors que la dispersion semble effectivement correcte pour les MWCNT ajoutés pendant la synthèse mécanique, figure 7-a, celle-ci n'est clairement pas homogène lorsque ces derniers sont ajoutés après la synthèse, comme en atteste la figure 7-b. Des agglomérats de plusieurs dizaines de micromètres sont trouvés dans tout le matériau et sont eux-mêmes cependant bien distribués dans le matériau. Néanmoins, cette différence de microstructure laisse présager des propriétés de transport différentes entre les deux matériaux.

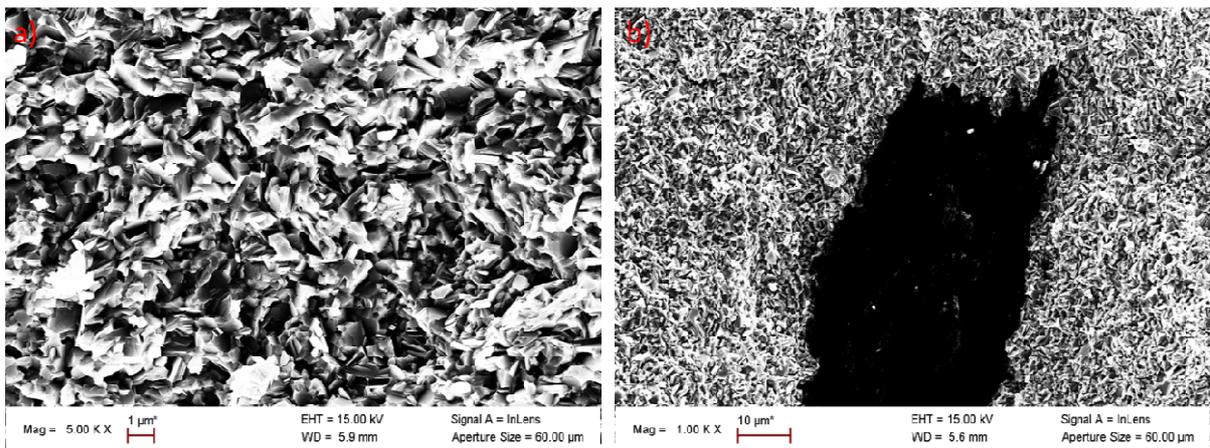


Figure 7 - Comparaison de l'échantillon $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ contenant 0.1% wt MWCNT ajoutés a) pendant et b) après la mécano-synthèse

Leur résistivité et pouvoir thermoélectrique sont représentés sur la figure 8. Là encore, nous ajoutons la courbe de l'échantillon ne contenant aucun MWCNT afin de comparer les valeurs. Le pouvoir thermoélectrique de l'échantillon dont l'ajout de MWCNT a été effectué pendant la synthèse possède comme nous l'avons vu une valeur bien plus grande que pour un échantillon sans ajout. Lorsque ce même ajout est effectué après la synthèse, cette valeur est alors bien plus proche de l'échantillon de référence, -192 contre -186 $\mu\text{V}/\text{K}$ pour les deux échantillons respectivement. L'écart tend à se creuser légèrement avec l'augmentation de température mais le profil de la courbe reste identique. Si l'on observe maintenant les valeurs de résistivité, le constat est identique. Alors que la résistivité atteint environ 11 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ à 300 K pour les MWCNT ajoutés pendant la synthèse, la différence entre l'échantillon de référence et l'échantillon où

ceux-ci sont ajoutés après la synthèse est très faible. Une faible augmentation est tout de même notée, celle-ci passant de 1,72 à 2,10 mΩ.cm pour l'échantillon avec présence de MWCNT.

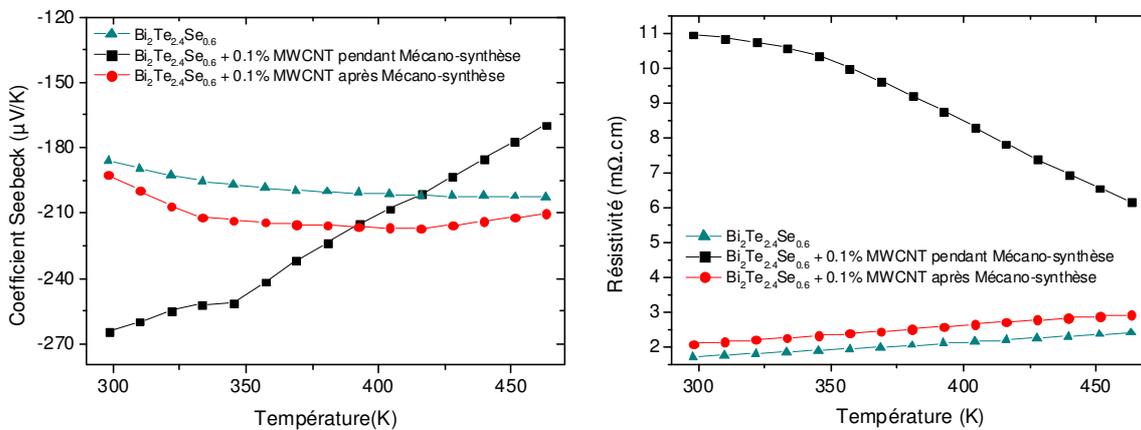


Figure 8 – Mise en évidence de l'impact du procédé de synthèse sur les propriétés du matériau

Ces différentes observations appuient l'hypothèse que l'ajout de MWCNT durant la phase de mécano-synthèse a un fort effet sur le développement des défauts de structures du $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ et donc le nombre de porteurs de charge final. Nous pouvons effectivement voir dans le tableau 2 que le nombre de porteurs de charge est quasi-similaire entre l'échantillon de référence et le « 0,1% CNT post MA » (post mechanical alloying) où les MWCNT sont ajoutés après synthèse. Ces derniers n'ont donc pas ou peu affecté la concentration de défauts dans le matériau. Les évolutions différentes de la résistivité peuvent quant à elles être liées à deux phénomènes. Le premier est là encore un nombre de porteurs de charge différent dans les deux cas, étant de $6,64 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et de $2,74 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour CNT ajoutés pendant et après synthèse mécanique respectivement. Le second peut être compris comme une différence de dispersion des MWCNT. Le nombre d'interfaces entre la matrice et les MWCNT est beaucoup plus important pour l'échantillon où ces derniers sont le mieux dispersés que pour le second où les charges constituent de gros agglomérats dont les tailles sont largement supérieures à celle des grains. Il n'est donc pas étonnant de voir une résistivité beaucoup plus élevée dans un cas que dans l'autre, la mobilité des porteurs de charge calculée étant en effet plus faible pour les MWCNT ajoutés pendant la synthèse.

On notera finalement que ceci est également remarqué pour les ajouts de 0,3 et 0,5% de MWCNT pendant les synthèses. Les résistivités de ces échantillons tendent à diminuer en comparaison avec l'échantillon en contenant 0,1% alors que les mobilités des porteurs sont plus faibles. Cette diminution de résistivité est alors due à l'augmentation simultanée du nombre de porteurs.

Effet des MWCNT sur la conductivité thermique

Initialement, l'ajout de MWCNT avait pour but de diminuer la conductivité thermique de réseau. Dans un premier temps, De fortes différences de comportement des propriétés de transport ont

été notées et nous allons désormais nous intéresser à la conductivité thermique de nos différents matériaux.

La figure 9 représente les conductivités thermiques totales et de réseau des échantillons. L'échantillon de référence et celui dont les MWCNT sont ajoutés après la synthèse ont un comportement et des valeurs identiques. Ce dernier ayant une résistivité électrique plus importante, on en déduit alors de façon surprenante que sa conductivité thermique de réseau est plus grande que pour l'échantillon ne contenant pas de MWCNT. Cette tendance est également observée pour l'ensemble des autres échantillons où les MWCNT sont ajoutés pendant la synthèse. Bien que leurs conductivités thermiques totales soient plus faibles que les deux échantillons précédemment évoqués, ceci est uniquement dû à leurs résistivités électriques beaucoup plus importantes, conduisant à une composante de conductivité thermique électronique très faible. Finalement, les composantes de conductivité thermique de réseau sont quasi-égales, quel que soit l'échantillon.

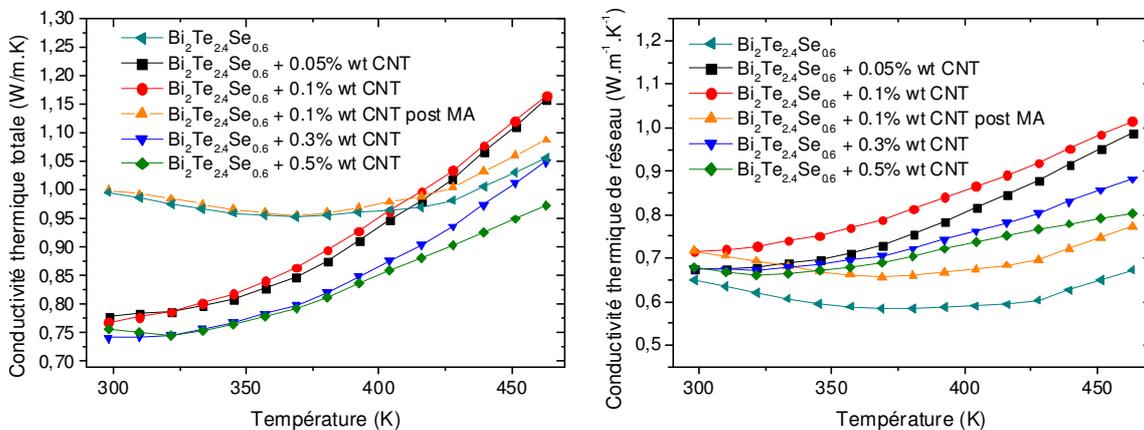


Figure 9 – Evolution des conductivités thermiques totales et de réseau en fonction de la quantité de MWCNT

Finalement, les facteurs de mérite des différents échantillons sont représentés sur la figure 10. On remarque que seul un faible ajout de MWCNT, 0,05% en masse, permet d'obtenir un matériau final capable de présenter une valeur similaire à l'échantillon de référence. Malgré une résistivité plus grande, le gain sur le coefficient Seebeck ainsi que la diminution de conductivité thermique totale maintiennent un facteur de mérite intéressant. Cependant, ceci n'est vrai que pour la température ambiante, les températures supérieures étant plus propices à l'utilisation d'un échantillon sans MWCNT. Pour les échantillons contenant au-delà de 0,5% d'ajout, la hausse de résistivité et la baisse du pouvoir thermoélectrique amènent à des acteurs de mérite inintéressants pour nos applications, ces derniers ayant une valeur avoisinant 0,25 à la température ambiante.

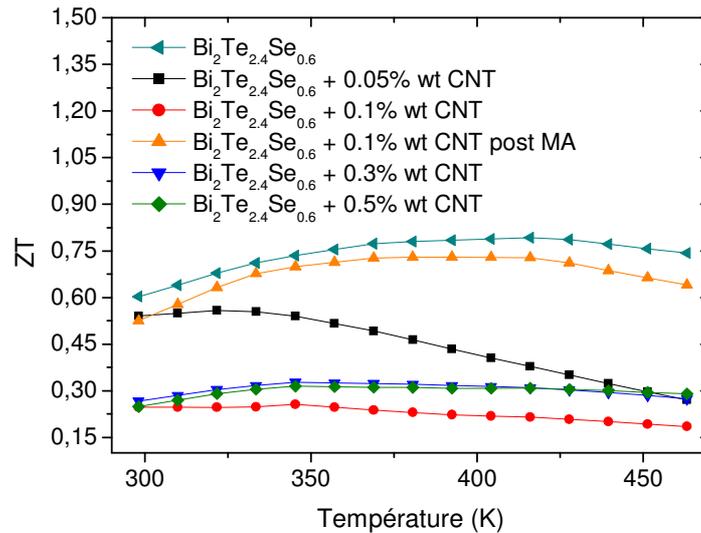


Figure 10 – Comparaison des facteurs de mérite des différentes compositions

Conclusion

Nous avons au cours de ce chapitre tenté d'utiliser les avantages de la dimension « nano » au sein de nos matériaux. Dans un premier temps, un broyage mécanique en milieu liquide avec des billes de faible diamètre nous permet d'obtenir une granulométrie fine, la poudre étant composée de grains de quelques centaines de nanomètres de diamètre. Cependant, la densification de cette poudre est rendue difficile à cause d'une faible coalescence des grains lors des différents cycles de frittage. Pour résoudre ce problème, de nombreux essais sont effectués, comme un séchage poussé de la poudre pour éliminer le solvant ou bien une forte augmentation de la pression appliquée lors du frittage. Ces solutions ne montrent cependant pas de résultats satisfaisants. Des mélanges de poudre ayant des granulométries différentes sont effectués et la densité des matériaux résultant est alors satisfaisante. Néanmoins, la diminution espérée de la composante thermique de réseau n'est pas observée. L'utilisation de poudres plus fines, obtenues par exemple par synthèse en solution, pourrait peut-être permettre cette diminution de conductivité thermique.

Dans un second temps, des ajouts de particules nanométriques sont entrepris. Nous choisissons pour cela les MWCNT. Leur effet sur les propriétés de transport est remarquable, avec une forte incidence à la fois sur le pouvoir thermoélectrique et la résistivité. La morphologie des échantillons est également fortement affectée, avec une fragilité des échantillons grandissant simultanément avec l'ajout de MWCNT. Nous ne dépassons pas pour cela 0,5% d'ajout du composé, valeur au-delà de laquelle les échantillons sont trop fragiles pour pouvoir être utilisés. Toutefois là encore, aucun effet notable n'est observé quant à une réduction de conductivité thermique de réseau des échantillons. Finalement, le facteur de mérite des échantillons contenant un très faible ajout de MWCNT, 0,05% en masse dans notre cas, concurrence à la température ambiante celui d'un échantillon sans ajout, malgré une résistivité beaucoup plus

importante. En perspective de ces travaux concernant l'ajout de MWCNT, il serait donc intéressant de voir l'effet d'un double pressage sur ces échantillons.

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Nous avons étudié au cours de ces travaux les composés $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ pour applications thermoélectriques à température ambiante. Nous avons mis en relief à travers le premier chapitre que la détermination d'une stœchiométrie idéale pour notre composé est quasi-impossible, les propriétés étant certes sensibles à celle-ci, mais également à la méthode de synthèse utilisée. Ainsi, de nombreuses disparités sont observées selon les sources.

Afin de déterminer quelle stœchiométrie serait la plus idéale en utilisant notre méthode de mécano-synthèse, nous avons étudié plusieurs d'entre elles pour finalement isoler la composition $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$. C'est effectivement pour cette composition que nous avons les meilleures propriétés thermoélectriques. Il est alors montré à travers différents traitements sur ce matériau que ses propriétés peuvent considérablement changer et que, tout autant que la stœchiométrie, l'histoire du matériau façonne ses propriétés.

La mécano-synthèse permet d'obtenir le matériau sous forme pulvérulente et le frittage de cette poudre résulte en un matériau polycristallin, composé de cristaux de quelques micromètres orientés aléatoirement. Afin de tirer profit des propriétés de transport anisotropes du matériau, un procédé de double pressage par SPS est ainsi utilisé. Le principe est de soumettre la pastille frittée à un second cycle de pression/température, dans un moule de diamètre supérieur au sien, afin de permettre un fluage latéral de celle-ci. L'efficacité du procédé est montré, à la fois au regard des microstructures et des propriétés de transport. Une diminution de 40% de la résistivité est en effet constatée, alors que le pouvoir thermoélectrique ne change pas. De façon surprenante, la conductivité thermique des matériaux doublement pressés n'est pas ou seulement peu supérieure à celle des matériaux pressés une seule fois. Des analyses poussées par diffraction des rayons X ont permis d'expliquer cette observation à travers des changements de forme et de taille drastique des cristallites au cours du second pressage. Des observations effectuées par microscopie électronique à transmission corrélient avec ces résultats, montrant des joints de grains et de cristallites fortement affectés par l'étape de second pressage. L'origine de cette réduction de conduction thermique de réseau est intéressante car purement mécanique. On peut alors imaginer que ce procédé appliqué à d'autres matériaux pourra également apporter un effet bénéfique. De plus, ces résultats permettent de montrer que la réduction de résistivité électrique n'est pas seulement liée à la texture plus marquée après un second pressage, mais surtout à une croissance des cristallites et grains.

Des études de dopages sont effectuées sur le matériau, afin d'optimiser son facteur de mérite à la température ambiante. Après texturation du matériau en effet, nous avons bien un ZT proche de 1, mais celui-ci est aux alentours de 150°C. Réduire le nombre de porteurs de charge est une voie pour décaler le maximum de la courbe vers des températures plus basses. L'utilisation de cuivre comme dopant montre les effets escomptés. Une forte augmentation du pouvoir thermoélectrique est notée pour les échantillons faiblement dopés, dont le maximum est situé aux alentours de la température ambiante. Des précautions quant à la stabilité du matériau sont à prendre, les propriétés de celui-ci ne se stabilisant qu'après une étape de recuit. La réaction entre les éléments chalcogènes et le cuivre est également mise en évidence à travers des analyses d'EDS et l'apparition d'une phase $\text{Cu}_2\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$. Cependant, des essais de diffusion montrent que bien que le cuivre diffuse et réagisse facilement au sein de la matrice de

$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$, ce n'est pas le cas pour $\text{Cu}_2\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$. Une fois formé, ce composé ne migre plus dans la matrice. La forte augmentation du pouvoir thermoélectrique, due à une baisse conséquente du nombre de porteurs de charge, s'accompagne logiquement d'une forte augmentation de résistivité électrique. Afin de diminuer celle-ci, des essais de double pressage sont effectués. Cependant, le cycle utilisé précédemment ne semble pas le plus adapté, ce dernier réduisant certes la résistivité mais également le coefficient Seebeck de l'échantillon. La température de second pressage est alors diminuée pour éviter de dégrader les propriétés, cela résultant cette fois en un pouvoir thermoélectrique certes conservé, mais une diminution de résistivité moindre. Des essais d'optimisation de second cycle de SPS devront donc être effectués en perspective de cette thèse afin d'en tirer un profit maximum.

Finalement, des essais de nanostructuration sont effectués avec pour objectif la réduction de conductivité thermique de réseau en favorisant le phénomène de diffusion des phonons. La réduction de la taille de nos particules à travers un broyage en milieu liquide avec de petites billes de WC est observée, mais des problèmes de frittage de celle-ci sont récurrents. Les densités d'échantillons obtenus sont trop faibles et les propriétés de transport sont immédiatement affectées, comme le montrent les fortes résistivités. Une autre façon d'aborder la nanostructuration est alors entreprise. Des particules nanométriques sous forme de MWCNT, sont introduites dans les bols de broyage pendant la mécano-synthèse de notre matériau. Ces dernières affectent de façon surprenant les propriétés de transport, semblant jouer un rôle dans la formation de défauts lors de la synthèse et ainsi changer le nombre de porteurs de charge au sein du matériau. Cependant, nul signe de diminution de conductivité thermique de réseau n'est observé. Les échantillons contenant le plus faible ajout de MWCNT, 0,05% en masse, montrent un facteur de mérite pouvant être intéressant pour nos applications. En perspective de cette partie, de nouveaux essais peuvent être effectués, en particulier là encore de double pressage pour diminuer la résistivité électrique. Augmenter le taux de MWCNT n'étant pas profitable, d'autres ajouts de nanoparticules inertes telles qu' Al_2O_3 , SiC ou fullerène peuvent être envisagés.

Les travaux de cette thèse n'auront pas abouti à un facteur de mérite de 1 à la température ambiante, comme en était l'objectif fixé à son départ, mais atteindrons des valeurs comprises entre 0,75 et 0,8. Cependant, des nouveaux éléments sont apportés pour la compréhension du matériau et des essais tels que les ajouts de MWCNT sont novateurs et pourront, peut-être par la suite, permettre d'améliorer les propriétés de transport du $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$.

Bibliographie

Bibliographie

- ABR 1978 N. Abrikosov, T. Svechnikova, S. Chizhevskaya ; Neorg. Mater. v14, 1978, p45
 “Doping of Single Crystals of the Solid Solution $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,88}\text{Se}_{0,12}$ with Group V Halides”
- ABR 1979 N. Abrikosov, Y. Ageev, L. Ivanova, V. Kutasov, A. Petrov, I. Sagaidachnyi, T. Svechnikova, S. Chizhevskaya; Neorg. Mater. v15, 1979, p1381
 “Single crystals of thermoelectric materials based on solid solutions of Bi and Sb chalcogenides”
- ALE 2009 F. Aleskerov, S. Kakhramanov; Inorg. Mater. v45, 2009, p975
 “Interlayer nanoparticles of copper, nickel, and silver in Bi_2Te_3 ”
- ALE 2012 F. Aleskerov, K. Kakhramanov, S. Kakhramanov; Inorg. Mater. v48, 2009, p456
 “Percolation effect in copper- and nickel-doped Bi_2Te_3 crystals”
- AND 2007 J. Androulakis, C.-H. Lin, H.-J. Kong, C. Uher, C.-I Wu, T. Hogan, B. Cook, T. Caillat, K. Paraskevopoulos, M. Kanatzidis; J. Am. Chem. Soc. v129, 2007, p9780
 “Spinodal Decomposition and Nucleation and Growth as a Means to Bulk Nanostructured Thermoelectrics: Enhanced Performance in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}-\text{PbS}$ ”
- AUS 1957 I. Austin, A. Sheard; J. Electr. Contr. v3, 1957, p236
 “Some optical properties of Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 alloys”
- BAR 1976 A. Barash, T. Zhukova, E. Parparov; Neorg. Mat., v12, 1976, p1552
 “Structure and thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ and $\text{Bi}_{0,52}\text{Sb}_{1,42}\text{Te}_3$ ”
- BAR 2013 H. Bark, J.-S. Kim, H. Kim, J.-H. Yim, H. Lee; Curr. Appl. Phys. v13, 2013, p111
 “Effect of multiwalled carbon nanotubes on the thermoelectric properties of a bismuth telluride matrix”
- BEC 1963 O. Beckman, P. Bergvall; Ark. Fis., v24, 1963, p113
 “Doping properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ ”
- BEN 1976 J. Benjamin; Sci. Amer. v234, 1976, p40
 “Mechanical Alloying”
- BEN 1990 J. Benjamin; Metal Powder Rep. v45, 1990, p122
 “Mechanical Alloying – A perspective”

- BHU 2013 M. Bhuiyan, Y. Isoda, T. Kim, S. Hong; Intermetallics v34, 2013, p49
“Thermoelectric properties of n-type 95%Bi₂Te₃-5%Bi₂Se₃ materials fabricated by magnetic pulsed compaction (MPC)”
- BIN 2004 L. Bindi, C. Cipriani; Can. Mineral. V42, 2004, p835
“The crystal structure of skippenite, Bi₂Se₂Te, from the kochkar deposit, southern urals, russian federation”
- BIR 1958 U. Birkholz; Z. Naturforschg. v13, 1958, p780
“Untersuchung der intermetallischen verbindung Bi₂Te₃ sowie der festen lösugen Bi_{2-x}Sb_xTe₃ und Bi₂Te_{3-x}Se_x hinsichtlich ihrer eignung als material für halbleiter thermoelemente”
- BLA 1961 J. Bland, S. Basinski; Can. J. Phys. v39, 1961, p1040
“The crystal structure of Bi₂Te₂Se”
- BUR 1963 R. Burmeister, D. Stevenson; J. Appl. Phys. v34, 1963, p1833
“Concerning an Intermediate Phase in the Ag-Sb-Te System”
- BUX 2011 S. Bux, M. Yeung, E. Toberer, G. Snyder, R. Kaner, J.-P. Fleurial; J. Mater. Chem. v22, 2011, p12259
“Mechanochemical synthesis and thermoelectric properties of high quality magnesium silicide”
- CAI 1992 T. Caillat, M. Carle, P. Pierrat, H. Scherrer, S. Scherrer; J. Phys. Chem. Solids v53, 1992, p1121
“Thermoelectric properties of (Bi_xSb_{1-x})₂Te₃ single crystal solid solutions grown by the T.H.M. method”
- CAI 1993 T. Caillat, L. Gailliard, H. Scherrer, S. Scherrer; J. Phys. Chem. Solids v54, 1993, p575
“Transport properties analysis of single crystals (Bi_xSb_{1-x})₂Te₃ grown by the traveling heater method”
- CAL 1992 A. Calka, J.S. Williams; Mater. Sci. Forum v88, 1992, p787
“Synthesis of Nitrides by Mechanical Alloying”
- CAR 1992 M. Carle, Thèse, “Elaboration de solutions solides monocristallines du système ternaire (Bi, Te, Se) : étude de leurs propriétés thermoélectriques”, **1992**
- CAR 1995 M. Carle, P. Pierrat, C. Lahalle-Gravier, S. Scherrer, H. Scherrer; J. Phys. Chem. Solids v56, 1995, p201
“Transport properties of n-type Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ single crystal solid solutions (x ≤ 0.05)”

- CHA 2014 W. Chao, Y. Chen, S. Tseng, P. Yang, R. Wu, J. Hwang; Thin Solid Films, Article in Press, 2014
“Enhanced thermoelectric properties of metal film on bismuth telluride based materials”
- CHE 1996 Y. Chen, J. Williams; Mater. Sci. Forum v225, 1996, p881
“Hydriding reactions induced by ball milling”
- CHE 2001 G. Chen; Semicond. Semimetals v71, 2001, p203
“Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III”
- CHE 2009 Z. Chen, K. Suzuki, S. Miura, K. Nishimura, K. Ikeda; Mater. Science Eng.: A v500, 2009, p70
“Microstructural features and deformation-induced lattice defects in hot-extruded Bi₂Te₃ thermoelectric compound”
- CHI 1986 M. Chitroub; Thèse, 1986
- CHI 1997 Z.-H. Chin, T.-P. Perng; Mater. Sci. Forum v235, 1997, p121
“Amorphization of Ni-Si-C ternary alloy powder by mechanical alloying”
- DAM 1988 V. Damodara, N. Soundararajan; Phys. Rev. B v37, 1988, p4552
“Size and temperature effects on the thermoelectric power and electrical resistivity of bismuth telluride thin films”
- DAV 1987 R. Davis, C. Koch; Scripta Metal. v21, 1987, p305
“Mechanical alloying of brittle components: Silicon and germanium”
- DEL 1961 R. Delves, A. Bowley, D. Hazelden, H. Goldsmid; Phys. Society, Proceedings v78, 1961, p838
“Anisotropy of electrical conductivity in bismuth telluride”
- DIR 2009 M. Dirmyer, J. Martin, G. Nolas, A. Sen, J. Badding; Small v5, 2009, p933
“Thermal and electrical conductivity of size-tuned bismuth telluride nanoparticles”
- DRA 1958 J. Drabble, C. Goodman; J. Phys. Chem. Solids v5, 1958, p142
“Chemical bonding in bismuth telluride”
- DUM 1987 J. Dumas, G. Brun, B. Liutard, J.C. Tedenac, M. Maurin; Thermochemica Acta v122, 1987, p135
“New contribution in the study of the Bi₂Te₃-Bi₂Se₃ system”

- FAN 2011 S. Fan, J. Zhao, Q. Yan, J. Ma, H. Huey Hoon; J. Elec. Mater. v40, **2011**, p1018
 "Influence of nanoinclusions on thermoelectric properties of n-type Bi₂Te₃ nanocomposites"
- FEU 1993 Y. Feutelais, B. Legendre, N. Rodier, V. Agafonov; Mater. Research. Bull. v28, **1993**, p591
 "A study of the phases in the bismuth-tellurium system"
- FLE 1988 J. P. Fleurial, L. Gailliard, R. Triboulet, H. Scherrer, S. Scherrer; J. Phys. Chem. Solids v49, **1988**, p1237
 "Thermal properties of high quality single crystals of bismuth tellurid, Part I: Experimental characterization"
- GEL 1959 S. Geller, J.H. Wernick; Acta Crystallogr. v12, **1959**, p46
 "Ternary semiconducting compounds with sodium chloride-like structure: AgSbSe₂, AgSbTe₂, AgBiS₂, AgBiSe₂"
- GEL 2009 Y. Gelbstein, B. Dado, O. Ben-Yehuda, Y. Sadia, Z. Dashevsky, M. Dariel; Chem. Mater. v22, **2009**, p1054
 "High Thermoelectric Figure of Merit and Nanostructuring in Bulk p-type Ge_x(Sn_yPb_{1-y})_{1-x}Te Alloys Following a Spinodal Decomposition"
- GOB 1964 H. Gobrecht, K. -E. Boeters, G. Pantzer; Zeitschrift Physik v177, **1964**, p68
 "Über Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften der Wismutselenide Bi₂Se₂ und Bi₂Se₃"
- GOL 1954 H. Goldsmid, R. Douglas; Br. J. Appl. Phys. v5, **1954**, p386
 "Use of semiconductors in thermoelectric refrigeration"
- GOL 1956 H. Goldsmid; Proc. Phys. Soc. B v69, **1956**, p203
 "The thermal conductivity of Bismuth Telluride"
- GOL 1961 H. Goldsmid; J. Appl. Phys. v32, **1961**, p2198
 "Recent studies of bismuth telluride and its alloys"
- GOL 1970 B. Goltsman, G. Ikonnikova, V. Kutasov, E. Shapiro; Sov. Phys. Solid State v12, **1970**, p1103
 "Investigation of the influence of neutral defects on thermoelectric properties of Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y solid solutions"
- GOL 1972 B. Goltsman, V. Kutasov, L. Lukyanova; Sov. Phys. Solid State v14, **1972**, p868
 "Temperature dependences of the electron effective mass and mobility in Bi₂Te_{3-x}Se_x"

- GOS 1969 A. Goswami, S. Koli; Indian J. Pure Appl. Phys. v7, 1969, p166
“Semiconducting properties of Bi₂Te₃ and Bi₂Se₃ films”
- GOT 2008 N. Gothard, X. Ji, J. He, T. Tritt; J. Appl. Phys. v103, 2008, p054314
“Thermoelectric and transport properties of n-type Bi₂T₃ nanocomposites”
- GRA 2009 S. Grazulis, D. Chateigner, R. Downs, A. Yokochi, M. Quiros, L. Lutterotti, E. Manakova, J. Butkus, P. Moeck, A. Le Bail; J. Appl. Cryst. v42, 2009, p726
“Crystallography open data-base – an open access collection of crystal structures”
- GRE 1965 D. Greenaway, G. Harbeke; J. Phys. Chem. Solids v26, 1965, p1585
“Band structure of bismuth telluride, bismuth selenide and their respective alloys”
- GUO 1994 W. Guo, A. Iasonna, M. Magini, S. Martelli, F. Padella ; J. Mater. Sci. v29, 1994, p2436
“Synthesis of amorphous and metastable Ti₄₀Al₆₀ alloys by mechanical alloying of elemental powders”
- HAR 1967 C. Harris; Trans. Soc. Min. Eng. v238, 1967, p17
“On the limit of comminution”
- HAR 1992 J. Haringa, B. Cook, B. Beaudry; J. Mater. Sci. v27, 1992, p801
“Effects of vial shape on the rate of mechanical alloying in Si₈₀Ge₂₀”
- HAY 2006 T. Hayashi, M. Sekine, J. Suzuki, Y. Horio; Mater. Trans. v47, 2006, p1941
“Thermoelectric properties of texture-controlled Bi_{1.9}Sb_{0.1}Te_{2.7}Se_{0.3} compounds prepared by angular extrusion technique”
- HER 2004 J. Heremans, C. Thrush, D. Morelli; Phys. Rev. B v70, 2004, p115334
“Thermopower enhancement in lead telluride nanostructures”
- HER 2005 J. Heremans, C. Thrush, D. Morelli, M. - C. Wu; J. Appl. Phys. v98, 2005, p063703
“Thermopower enhancement in PbTe with Pb precipitates”
- HER 2008 J. Heremans, V. Jovovic, E. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G. Snyder; Science v321, 2008, p554
“Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States”
- HIC 1993 L. Hicks, M. Dresselhaus; Phys. Rev. B v47, 1993, p16631
“Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit”

- HOC 2008 A. Hochbaum, R. Chen, R. Delgado, W. Liang, E. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang; Nature v451, 2008, p163
 “Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires”
- HON 2003 S. - J. Hong, B.-S. Chun; Mater. Research Bull. v38, 2003, p599
 “Microstructure and thermoelectric properties of n-type 95%Bi₂Te₃-5%Bi₂Se₃ alloy produced by rapid solidification and hot extrusion”
- HSU 2004 K. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. Polychroniadis, M. Kanatzidis; Science v303, 2004, p818
 “Cubic AgPbmSbTe_{2+m}: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit”
- HU 2014 L. Hu, T. Zhu, Y. Wang, H. Xie, Z. Xu, X. Zhao; Nat. Mater. V6, 2014, p83
 “Shifting up the optimum figure of merit of p-type bismuth telluride-based thermoelectric materials for power generation by suppressing intrinsic conduction”
- HUA 1997 B. Huang, K. Ishihara, P. Shingu; Mater. Sci. Engin. v231, 1997, p72
 “Metastable phases of Al-Fe system by mechanical alloying”
- HYU 1998 D. Hyun, J. Hwang, T. Oh, J. Shim, N. Kolomoets; J. Phys. Chem. Solids v59, 1998, p1039
 “Electrical properties of the 85% Bi₂Te₃-15% Bi₂Se₃ thermoelectric material doped with SbI₃ and CuBr”
- HYU 1999 D. Hyun, T. Oh, J. Hwang, J. Shim, N. Kolomoets; Sripta Mater. v40, 1999, p49
 “Electrical and thermoelectric properties of 90%Bi₂Te₃ - 5% Sb₂Te₃ - 5% Sb₂Se₃ single crystals doped with SbI₃”
- IMA 1996 H. Imamura, N. Sakasai, Y. Kajii; J. Alloys Compds v232, 1996, p218
 “Hydrogen absorption of Mg-based composites prepared by mechanical milling: Factors affecting its characteristics”
- IOF 1956 A. F. Ioffe, S. Airapetyants, A. V. Ioffe, N. Kolomoets, L. Stil'bans; Dokl. Akad. Nauk. SSSR v106, 1956, p564
 “On increasing the efficiency of semiconductor thermocouples”
- IOF 1957 A. F. Ioffe; Infosearch, London, 1957
 “Semiconductors, Thermoelements and Thermoelectric cooling”
- IYO 2009 O. Iyore, T. Lee, R. Gupta, J. White, H. Alshareef, M. Kim, B. Gnade; Surf. Interface Anal. v41, 2009, p440
 “Interface characterization of nickel contacts to bulk bismuth tellurium selenide”

- JEN 2008 M. - S. Jeng, R. Yang, D. Song, G. Chen; J. Heat Transfer v130, 2008, p042410
“Modeling the Thermal Conductivity and Phonon Transport in Nanoparticle Composites Using Monte Carlo Simulation”
- JIA 2005 J. Jiang, L. Chen, Q. Yao, S. Bai, Q. Wang; Mater. Chem. Phys. v92, 2005, p39
“Effect of TeI₄ content on the thermoelectric properties of n-type Bi-Te-Se crystals prepared by zone melting”
- JJa 2005 J. Jiang, L. Chen, S. Bai, Q. Yao, Q. Wang; Mater. Science Engineer.: B v117, 2005, p334
“Fabrication and thermoelectric performance of textured n-type Bi₂(Te,Se)₃ by spark plasma sintering”
- JOH 1987 Z. Johan, P. Picot, F. Ruhlmann; Can. Mineral. V25, 1987, p625
“The ore mineralogy of the Otish Mountains uranium deposit, Quebec; skippenite, Bi₂Se₂Te, and watkinsonite, Cu₂PbBi₄(Se,S)₈, two new mineral species”
- JOS 2008 G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, D. Wang, R. Gould, D. Cuff, M. Tang, M. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren; Nano Lett. v8, 2008, p4670
“Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured p-type Silicon Germanium Bulk Alloys”
- KAI 1989 H. Kaibe, Y. Tanaka, M. Sakata, I. Nishida; J. Phys. Chem. Solids v50, 1989, p945
“Anisotropic galvanomagnetic and thermoelectric properties of n-type Bi₂Te₃ single crystal with the composition of a useful thermoelectric”
- KAL 1997 S. Kaloshkin, I. Tomlin, G. Andrianov, U. Baldokhin, E. Shelekhov; Mater. Sci. Forum v235, 1997, p565
“Phase transformations and hyperfine interactions in mechanically alloyed Fe-Cu solid solutions”
- KES 2013 M. Keshavarz, D. Vasilevskiy, R. Masut, S. Turenne; J. Electron. Mater. v42, 2013, p1429
“P-type bismuth telluride-based composite thermoelectric produced by mechanical alloying and hot extrusion”
- KIM 2005 D. Kim, T. Mitani; J. Alloys Compds v399, 2005, p14
“Thermoelectric properties of fine-grained Bi₂Te₃ alloys”
- KIM 2011 D. Kim, C. Kim, S. Heo, H. Kim; Acta Mater. v59, 2011, p405
“Influence of powder morphology on thermoelectric anisotropy of spark-plasma-sintered Bi-Te-based thermoelectric materials”

- KIM 2012 K. Kim, H. Koo, G. -G. Lee, G. Ha; Mater. Lett. v82, 2012, p141
 “Synthesis of alumina nanoparticle-embedded-bismuth telluride matrix thermoelectric composite powders”
- KIM 2013 K. Kim, H. Koo, G. -G. Lee, G. Ha; Carbon v52, 2013, p541
 “The influence of CNTs on the thermoelectric properties of a CNT/Bi₂Te₃ composite”
- KIS 1996 Kis-Varga, D. Beke; Mater. Sci. Forum v225, 1996, p465
 “Phase transitions in Cu-Sb systems induced by ball milling”
- KIT 1989 H. Kitagawa, H. Nakashima; Jpn. J. Appl. Phys. v28, 1989, p305
 “Amphoteric property of electrically active nickel in silicon”
- KIT 1991 H. Kitagawa, S. Tanaka, H. Nakashima, M. Yoshida; J. Elec. Mater. v20, 1991, p441
 “Electrical properties of nickel in silicon”
- KOB 2002 T. Kobayashi, R. Ogawa, K. Miyazawa, M. Kuwabara; J. Mater. Res. v17, 2002, p844
 “Fabrication of β -BaB₂O₄ thin films with (00l) preferred orientation through the chemical solution deposition technique”
- KOC 1993 C. Koch; Nanostruct. Mater. v2, 1993, p109
 “The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: A review”
- KOR 1992 M. Korzhuev, S. Chizhevskaya, T. Svechnikova, O. Karpinskii, A. Arakcheeva, G. Lubman, A. Mileuv; Neorg. Mater. v28, 1992, p1383
 En Russe
- KOr 1992 M. Korzhuev, T. Svechnikova, S. Chizhevskaya; Fiz. Khim. Obrab. Mater. 1992, p132
 En Russe
- KUH 1993 C. Kuhrt, H. Schropf, L. Schultz, E. Arzt; I.J. deBarbadillo (Ed.) ASM International, 1993, p269
 “Mechanical alloying for structural applications”
- KUO 2010 C. Kuo, C. Hwang, M. Jeng, W. Su, Y. Chou, J. Ku; J. Alloys Compds v496, 2010, p687
 “Thermoelectric transport properties of bismuth telluride bulk materials fabricated by ball milling and spark plasma sintering”

- KUT 1987 V. Kutasov, T. Svechnikova, S. Chizhevskaya; Sov. Phys. Solid State v10, 1987, p1724
“Anisotropy of the properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ single crystals”
- LAC 1961 M. Lachance, E. Gardner; Adv. Energ. Conv. v1, 1961, p133
“Thermoelectric properties of the Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 isomorphous compound system”
- LAI 1998 M. Lai, L. Lu; Kluwer Academic Publishers, 1998
“Mechanical alloying”
- LAH 1998 C. Lahalle-Gravier, B. Lenoir, H. Scherrer, S. Scherrer; J. Phys. Chem. Solids v59, 1998, p13
“Thermoelectric characterization of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ solid solution crystal”
- LAN 2008 Y. Lan, D. Wang, G. Chen, Z. Ren; Appl. Phys. Lett. v92, 2008, p101910
“Diffusion of nickel and tin in p-type $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ and n-type $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ thermoelectric materials”
- LEB 1990 P. LeBrun, L. Froyen, B. Munar, L. Delaey; Scand. J. Metal. v19, 1990, p19
“Fabrication, structure, and properties of mechanically alloyed aluminium alloys”
- LEE 1996 W. Lee, S.I. Kwun; J. Alloys Compds, v240, 1996, p193
“The effects of process control agents on mechanical alloying mechanisms in the Ti-Al system”
- LIM 2006 C. Lim, K. Kim, Y. Kim, Y. Lee, C. Lee, D. Cho, C. Lee; Intermetallics EUROMAT 2005 "European Congress on Advanced Materials and Processes" v14, 2006, p1370
“Effect of powder mixing on thermoelectric properties in Bi_2Te_3 -based sintered compounds”
- LI 2006 J. Li, J. Liu ; Phys. Stat. Solid A v203, 2006, p3768
“Effect of nano-SiC dispersion on thermoelectric properties of Bi_2Te_3 polycrystals”
- LI 2010 S. Li, S. Zhang, Z. He, M. Toprak, C. Stiewe, M. Muhammed, E. Müller; J. Nanosci. Nanotechnol. v10, 2010, p1
“Novel solution route synthesis of low thermal conductivity nanocrystalline bismuth telluride”
- LIU 2011 W. Liu, Q. Zhang, Y. Lan, S. Chen, X. Yan, Q. Zhang, H. Wang, D. Wang, G. Chen, Z. Ren; Adv. Ener. Mater. v1, 2011, p577

- “Thermoelectric Property Studies on Cu-Doped n-type $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ Nanocomposites”
- LIU 2011 D. Liu, J. Li, C. Chen, B. Zhang ; J. Elec. Mater. v40, **2011**, p992
- “Effects of SiC nanodispersion on the thermoelectric properties of p-type and n-Type Bi_2Te_3 -based alloys”
- LOT 1959 F. Lotgering; J. Inorg. Nuc. Chem. v9, **1959**, p113
- “Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures”
- LUT 2010 L. Lutterotti; Nucl. Inst. Method Phys. Res. B v268, **2010**, p334
- “Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction”
- MA 2008 Y. Ma, Q. Hao, B. Poudel, Y. Lan, B. Yu, D. Wang, G. Chen, Z. Ren; Nano Lett. v8, **2008**, p2580
- “Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in p-Type Nanostructured Bismuth Antimony Tellurium Alloys Made from Elemental Chunks”
- MIL 1963 G. Miller, C. Li, C. Spencer; J. Appl. Phys. v34, **1963**, p1398
- “Properties of Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 Alloys”
- MIL 1965 G. Miller, C. Li ; J. Phys. Chem. Solids v26, **1965**, p173
- “Evidence for the existence of antistructure defects in bismuth telluride by density measurements”
- MIL 1994 P. Millet, A. Calka, B. Ninham; J. Mater. Sci. Lett. v13, **1994**, p1428
- “Reduction of ilmenite by surfactant-assisted mechanochemical treatment”
- MIN 2009 A. Minnich, M. Dresselhaus, Z. Ren, G. Chen; Ener. Environ. Science v2, **2009**, p466
- “Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects”
- NAK 1963 S. Nakajima; J. Phys. Chem. Solids v24, **1963**, p479
- “The crystal structure of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ”
- NAR 2012 D. Narducci, E. Selezneva, G. Cerofolini, S. Frabboni, G. Ottaviani; J. Solid State Chem. v193, **2012**, p19
- “Impact of energy filtering and carrier localization on the thermoelectric properties of granular semiconductors”
- NAV 1996 J. Navrátil, Z. Starý, T. Plecháček; Mater. Res. Bull. v31, **1996**, p1559
- “Thermoelectric properties of P-type antimony bismuth telluride alloys prepared by cold pressing”

- NAV 1998 J. Navrátil, I. Klichová, S. Karamazov, J. Šrámková, J. Horák; J. Solid State Chem. v140, 1998, p29
 “Behavior of Ag Admixtures in Sb₂Te₃ and Bi₂Te₃ Single Crystals”
- NGU 2012 P. Nguyen, K. Lee, J. Moon, S. Kim, K. Ahn, L. Chen, S. Lee, R. Chen, S. Jin, A. Berkowitz; Nanotechnol. v23, 2012, p415604
 “Spark erosion: A high production rate method for producing Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ nanoparticles with enhanced thermoelectric performance”
- NI 2005 H. Ni, X. Zhao, T. Zhu, X. Ji, J. Tu; J. Alloys Compds v397, 2005, p317
 “Synthesis and thermoelectric properties of Bi₂Te₃ based nanocomposites”
- NOL 2003 G. Nolas, H. Goldsmid; Thermal Conductivity : Theory, properties and applications, Edité par T. Tritt, Springer Chap4, 2003, p105
 “Thermal conductivity of semiconductors”
- ONS 1931 L. Onsager, Physical Review v37, 1931, p405
 “Reciprocal relations in irreversible processes I”
- ONs 1931 L. Onsager, Physical Review v38, 1931, p2265
 “Reciprocal relations in irreversible processes II”
- PAD 1991 F. Padella, E. Paradiso, N. Burgio, M. Magini, S. Martelli, W. Guo, A. Iasonna; J. Less-Common Metals, v175, 1991, p79
 “Mechanical alloying of the Pd-Si system in controlled conditions of energy transfer”
- PAR 1992 Y. Park, H. Hashimoto, R. Watanabe; Mater. Sci. Forum v88, 1992, p59
 “Morphological Evolution and Amorphization of Ti/Cu and Ti/Al Powder Mixtures during Vibratory Ball Milling”
- PER 1999 V. Pérez, J. Tirado, K. Adouby, J. Jumas, A. Touré, G. Kra; Inorg Chem. v38, 1999, p2131
 “X-ray Diffraction and ¹¹⁹Sn Mössbauer Spectroscopy Study of a New Phase in the Bi₂Se₃-SnSe System: SnBi₄Se₇”
- PER 2000 D. Perrin, M. Chitroub, S. Scherrer, H. Scherrer; J. Phys. Chem. Solids v61, 2000, p1687
 “Study of the n-type Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} doped with bromine impurity”
- PON 1969 R. Pond, R. Maddin; Met. Soc. of AIME-Trans. v245, 1969, p2475
 “Method of producing rapidly solidified filamentary castings”

- POU 2006 P. Poudeu, J. D'Angelo, A. Downey, J. Short, T. Hogan, M. Kanatzidis; Angew. Chem. Int. Ed. v45, **2006**, p3835
"High Thermoelectric Figure of Merit and Nanostructuring in Bulk p-type $\text{Na}_{1-x}\text{Pb}_m\text{Sb}_y\text{Te}_{m+2}$ "
- POU 2008 B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren; Science v320, **2008**, p634
"High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys"
- RIE 1969 H. Rietveld; J. Appl. Cryst. v2, **1969**, p65
"A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures"
- RIT 1997 J. Ritter, P. Maruthamuthu; Inorg. Chem. v36, **1997**, p260
"Synthesis of Fine-Powder Polycrystalline Bi-Se-Te, Bi-Sb-Te, and Bi-Sb-Se-Te Alloys"
- ROS 1959 F. Rosi, B. Abeles, R. Jensen; J. Phys. Chem. Solids v10, **1959**, p191
"Materials for thermoelectric refrigeration"
- SAJ 1995 S. Saji, Y. Neishi, H. Araki, Y. Minamino, T. Yamane; Metal. Mater. Trans. v26, **1995**, p1305
"Amorphization promoted by mechanical alloying of aluminum-rich Al-Ti-Fe mixed powders"
- SAT 1957 C. Satterthwaite, R. Ure; Phys. Rev. v108, **1957**, p1164
"Electrical and Thermal Properties of Bi_2Te_3 "
- SAV 2012 E. Savary, F. Gascoin, S. Marinel, R. Heuguet; Powder Technol. v228, **2012**, p295
"Spark plasma sintering of fine Mg_2Si particles"
- SCH 1962 J. Schultz, J. Mchugh, W. Tiller; J. Appl. Phys. v33, **1962**, p2443
"Effects of Heavy Deformation and Annealing on the Electrical Properties of Bi_2Te_3 "
- SCH 1995 H. Scherrer, S. Scherrer; CRC Handbook on Thermoelectrics, D. M. Rowe, ed., p. 407, CRC Press, **1995**
"Bismuth telluride, Antimony Telluride, and their solid solutions"
- SEM 1954 S. Semiletov; Trudy Instit. Krist., Akademiya Nauk v10, **1954**, p76
"An electron diffraction study of films of Bi-Se and Bi-Te prepared by evaporation"

- SEO 1998 J. Seo, C. Lee, K. Park; Mater. Science Eng.: B v54, 1998, p135
 “Effect of extrusion temperature 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 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ ”
- SEo 1998 J. Seo, K. Park, C. Lee; Mater. Res. Bull. v33, 1998, p553
 “Fabrication and Thermoelectric Properties of n-Type SbI_3 -Doped $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ Compounds by Hot Extrusion”
- SHE 2011 J. Shen, L. Hu, T. Zhu, X. Zhao; Appl. Phys. Lett. v99, 2011, p124102
 “The texture related anisotropy of thermoelectric properties in bismuth telluride based polycrystalline alloys”
- SHI 2007 K. Shigeru, T. Yuta, I. Mikio; Mater. Trans. v48, 2007, p2073
 “Synthesis of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics by citric acid complex and hydrothermal hot-pressing processes and investigation of its thermoelectric properties”
- SLA 1995 G. Slack; CRC Handbook on Thermoelectrics, D. M. Rowe, ed., p. 407, CRC Press, 1995
 “New material and performance limits for thermoelectric cooling”
- SOn 2012 A. Soni, Z. Yanyuan, Y. Ligen, M. Aik, M. Dresselhaus, Q. Xiong; Nano Lett. v12, 2012, p1203
 “Enhanced Thermoelectric Properties of Solution Grown $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ Nanoplatelet Composites”
- SOO 2008 J. Sootsman, H. Kong, C. Uher, J. D'Angelo, C. Wu, T. Hogan, T. Caillat, M. Kanatzidis; Angew. Chem. Int. Ed. v47, 2008, p8618
 “Large Enhancements in the Thermoelectric Power Factor of Bulk PbTe at High Temperature by Synergistic Nanostructuring”
- SRI 2013 R. Srinivasan; Mater. Science Engin. : A v588, 2013, p376
 “Texture development during deformation processing of the n-type bismuth telluride alloy $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$ ”
- STA 1985 N. Stark, T. Svechnikova, S. Chizhevskaya; Neorg. Mater. v21, 1985, p390
 “Thermoelectric Properties of Alloys of the Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 System in the 100-600 K Temperature Range”
- SUR 1990 C. Suryanarayana, F.H. Froes; J. Mater. Res. v5, 1990, p1880
 “Nanocrystalline titanium-magnesium alloys through mechanical alloying”
- SUR 1992 C. Suryanarayana, G.H. Chen, F.H. Froes; Scripta Metall. Mater. v26, 1992, p1727

- “Milling maps for phase identification during mechanical alloying”
- SUR 1995 C. Suryanarayana; Internat. Mater. Rev. v40, 1995, p41
- “Nanocrystalline materials”
- SUR 1998 C. Suryanarayana; Powder metal tech. appl., ASM Handbook v7, 1998, p80
- “Mechanical alloying”
- SUR 2001 C. Suryanarayana; Prog. Mater. Sci. v46, 2001, p1
- “Mechanical alloying and milling”
- SVE 1981 T. Svechnikova, N. Stark, S. Chizhevskaya; Neorg. Mater. v17, 1981, p1996
- “Study of the Thermoelectric Properties of Solid Solutions of the $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ System”
- SVE 2011 T. Svechnikova, I. Nikhezina, M. Korzhuev; Inorg. Mater. v47, 2011, p1314
- “Thermoelectric properties of n- $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ < I, In > crystals”
- TAK 1996 L. Takacs; C. Suryanarayana (Ed.), TMS, 1996, p453
- “Processing and properties of nanocrystalline materials”
- TAN 2013 T. Tanaka, H. Yamakoshi, Y. Maeda, K. Suekuni, T. Murata, K. Fukuda, T. Shimoda, M. Koyano; International Conference on Thermoelectricity 2013, Kobe, Japan, Poster presentation n° P180
- “Structural and thermoelectric characterization for sintered sample of wet-milled bismuth-telluride particles”
- TER 1961 I. Teramoto, S. Takayanagi; Phys. Chem. Solids v19, 1961, p124
- “Relation between the electronic properties and the chemical bonding of $\text{Sb}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ”
- TRU 2014 N. Truong, H. Kleinke, F. Gascoin; Article soumis
- “Thermoelectric properties of higher manganese silicides / multi-walled carbon nanotubes composites”
- VAS 2004 D. Vashaee, A. Shakouri; Phys. Rev. Lett. v92, 2004, p106103
- “Improved Thermoelectric Power Factor in Metal-Based Superlattices”
- VAS 2011 D. Vasilevskiy, O. Bourbia, S. Gosselin, S. Turenne, R. Masut; J. Electron. Mater. v40, 2011, p1046
- “Nanostructure Characterization of Bismuth Telluride-Based Powders and Extruded Alloys by Various Experimental Methods”
- VEN 2001 R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn; Nature v413, 2001, p597

- “Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit”
- VEn 2001 R. Venkatasubramanian; Semicond. Semimet., Academic Press, v71, 2001, p175
- “Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III”
- WAN 2011 S. Wang, W. Xie, H. Li, X. Tang, Q. Zhang; J. Electron. Mater. v40, 2011, p1150
- “Effects of Cooling Rate on Thermoelectric Properties of n-Type $\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.4}\text{Te}_{0.6})_3$ Compounds”
- WAn 2011 S. Wang, W. Xie, H. Li, X. Tang; Intermetallics v19, 2011, p1024
- “Enhanced performances of melt spun $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ for n-type thermoelectric legs”
- WOL 1996 K. Wolski, G. Le Caër, P. Delcroix, R. Fillit, F. Thévenot, J. Le Coze ; Mater. Sci. Engin. v207, 1996, p97
- “Influence of milling conditions on the FeAl intermetallic formation by mechanical alloying”
- XIE 2009 W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang, T. Tritt; J. Appl. Phys. v105, 2009, p113713
- “High thermoelectric performance BiSbTe alloy with unique low-dimensional structure”
- XIe 2009 W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang, T. Tritt; Appl. Phys. Lett. v94, 2009, p102111
- “Unique nanostructures and enhanced thermoelectric performance of melt-spun BiSbTe alloys”
- XIE 2010 W. Xie, J. He, H. Kang, X. Tang, S. Zhu, M. Laver, S. Wang, J. Copley, C. Brown, Q. Zhang, T. Tritt; Nano Lett. v10, 2010, p3283
- “Identifying the Specific Nanostructures Responsible for the High Thermoelectric Performance of $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ Nanocomposites”
- XIE 2013 W. Xie, S. Wang, S. Zhu, J. He, X. Tang, Q. Zhang, T. Tritt; J. Mater. Science v48, 2013, p2745
- “High performance Bi_2Te_3 nanocomposites prepared by single-element-melt-spinning spark-plasma sintering”
- YAM 2003 O. Yamashita, S. Tomiyoshi, K. Makita; J. Appl. Phys. v93, 2003, p368
- “Bismuth telluride compounds with high thermoelectric figures of merit”
- YAM 2004 O. Yamashita, S. Tomiyoshi; J. Appl. Phys. v95, 2004, p161
- “Effect of annealing on thermoelectric properties of bismuth telluride compounds doped with various additives”
- YAN 2000 J. Yang, T. Aizawa, A. Yamamoto, T. Ohta; J. Alloys Compds v312, 2000, p326

- “Thermoelectric properties of n-type $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ prepared by bulk mechanical alloying and hot pressing”
- YAN 2006 J. Yang, R. Chen, X. Fan, S. Bao, W. Zhu; J. Alloys Compds v407, 2006, p330
- “Thermoelectric properties of silver-doped n-type Bi_2Te_3 -based material prepared by mechanical alloying and subsequent hot pressing”
- YAN 2007 J. Yang, R. Chen, X. Fan, W. Zhu, S. Bao, X. Duan; J. Alloys Compds v429, 2007, p156
- “Microstructure control and thermoelectric properties improvement to n-type bismuth telluride based materials by hot extrusion”
- YAN 2010 X. Yan, B. Poudel, Y. Ma, W. Liu, G. Joshi, H. Wang, Y. Lan, D. Wang, G. Chen, Z. Ren; Nano Lett. v10, 2010, p3373
- “Experimental Studies on Anisotropic Thermoelectric Properties and Structures of n-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ ”
- ZEB 2009 M. Zebarjadi, K. Esfarjani, A. Shakouri, J. Bahk, Z. Bian, G. Zeng, J. Bowers, H. Lu, J. Zide, A. Gossard; Appl. Phys. Lett. v94, 2009, p202105
- “Effect of nanoparticle scattering on thermoelectric power factor”
- ZEB 2009 M. Zebarjadi, K. Esfarjani, A. Shakouri, Z. Bian, J. Bahk, G. Zeng, J. Bowers, H. Lu, J. Zide, A. Gossard; J. Electron. Mater. v38, 2009, p954
- “Effect of Nanoparticles on Electron and Thermoelectric Transport”
- ZEB 2010 M. Zebarjadi, K. Esfarjani, Z. Bian, A. Shakouri; Nano Lett. v11, 2010, p225
- “Low-Temperature Thermoelectric Power Factor Enhancement by Controlling Nanoparticle Size Distribution”
- ZEB 2011 M. Zebarjadi, G. Joshi, G. Zhu, B. Yu, A. Minnich, Y. Lan, X. Wang, M. Dresselhaus, Z. Ren, G. Chen; Nano Lett. v11, 2011, p2225
- “Power Factor Enhancement by Modulation Doping in Bulk Nanocomposites”
- ZDU 1990 M. Zdujic, K. Kobayashi, P. Shingu; Z. Metallkde v81, 1990, p380
- “Mechanical alloying of Al-3 at.% Mo powders”
- ZHA 2005 X. Zhao, X. Ji, Y. Zhang, T. Zhu, J. Tu, X. Zhang; Appl. Phys. Lett. v86, 2005, p062111
- “Bismuth telluride nanotubes and the effects on the thermoelectric properties of nanotube-containing nanocomposites”
- ZHA 2008 L. Zhao, B. Zhang, J. Li, M. Zhou, W. Liu, J. Liu; J. Alloys Compds v455, 2008, p259
- “Thermoelectric and mechanical properties of nano-SiC-dispersed Bi_2Te_3 fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering”

- ZHa 2008 L. Zhao, B. Zhang, W. Liu, H. Zhang, J. Li; J. Alloys Compds v467, 2008, p91
“Effects of annealing on electrical properties of n-type Bi₂Te₃ fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering”
- ZHA 2011 X. Zhang, X. Ma, Q. Lu, F. Zhang, Y. Liu, J. Zhang, L. Wang; J. Electron. Mater. v40, 2011, p773
“Thermoelectric Properties of Ag-Doped n-Type (Bi_{2-x}Ag_xTe₃)_{0.96}-(Bi₂Se₃)_{0.04} Pseudobinary Alloys”
- ZHA 2012 Y. Zhang, X. Wang, W. Yeoh, R. Zheng, C. Zhang; Appl. Phys. Lett. v101, 2012, p 031909
“Electrical and thermoelectric properties of single-wall carbon nanotube doped Bi₂Te₃”
- ZHO 2010 Y. Zhou, X. Li, S. Bai, L. Chen; J. Cryst. Growth v312, 2010, p775
“Comparison of space- and ground-grown Bi₂Se_{0.21}Te_{2.79} thermoelectric crystals”