

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE METALLURGIE

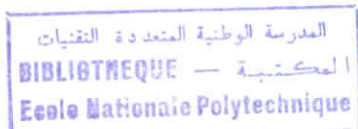
THESE DE DOCTORAT D'ETAT

Spécialité : Métallurgie

Présentée par

CHITROUB Mohamed

Docteur-Ingénieur



**ETUDE DES PROPRIETES THERMOELECTRIQUES DES SOLUTIONS
SOLIDES MONOCRISTALLINES DU SYSTEME (Bi, Te, Se)
ELABOREES PAR T.H.M (TRAVELLING HEATER METHOD)
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.**

Soutenue le 08 Avril 2002

Devant le jury :

A.BALI	Professeur, ENP	Président
M.KERKAR	Professeur, U. Béjaia	Rapporteur
H.SCHERRER	Professeur, Ecole des Mines de Nancy	Rapporteur
A.ATI	Professeur, U. Béjaia	Examineur
M.HADDADI	Maître de Conférences, ENP	Examineur
F.HELLAL	Maître de Conférences, ENP	Examineur

تم إنجاز هذا العمل على ثلاث مراحل. في البداية قمنا بدراسة الخصائص الكهروحرارية للمحاليل الصلبة $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$ مع $x = 0,025, x = 0,05, x = 0,01, x = 0,15$. البلورات الأحادية لهذه المحاليل تم صنعها عن طريق (Travelling Heater Method) T.H.M. القياسات الكروحرارية (معامل سيبيك). الكهردائية. (مقاومة النوعية, ظاهرة هول) و الحرارية (مقاومة الحرارة). بدلالة درجة الحرارة وتركيز حاملات الشحنات التي تم مراقبتها عن طريق تشبيح بتسخين تم إنجازها على هذه البلورات.

ثم قمنا بدراسة مدى تأثير ظاهرة التشبيح على الخصائص الكروحرارية لهذه المحاليل عن تشبيح المحلول الصلب $x = 0,10$ بالبروم.

و في الأخير قمنا بإنجاز دراسة انتشار الغير المنتظم ل Se في مركب Bi_2Te_3 لمعرفة نوعية التشوهات الأصلية المسببة في انحراف على تركيبة ستوكيومترية لهذه المحاليل الصلبة.

الكلمات الأساسية

المحاليل الصلبة $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$, معامل الأستحقاق, الأنحراف على تركيبة ستوكيومترية, التشبيح, معامل انتشار Se.

Résumé

Le présent travail a été réalisé en trois étapes. Nous avons commencé à étudier les propriétés thermoélectriques des solutions solides $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$ avec $x = 0,05, 0,1$ et $0,15$. Les monocristaux de ces solutions solides ont été élaborés par la méthode de T.H.M (Travelling Heater Method). Les monocristaux ont été soumis à des mesures de caractérisation thermoélectrique (coefficient de Seebeck), électrique (résistivité, effet Hall) et thermique (conductivité thermique) en fonction de la température et de la concentration de porteurs contrôlée par les recuits de saturation.

Ensuite, nous avons étudié l'influence du dopage sur les propriétés thermoélectriques de ces solutions solides, à travers le dopage de la solution solide $x = 0,10$ au brome.

Enfin, une étude de l'hétéro diffusion du sélénium dans le tellure de bismuth a été entreprise pour caractériser les défauts natifs responsables des écarts à la stœchiométrie dans ces solutions solides.

Mots clés

Les Solutions solides $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$, Facteur de mérite, Les écarts à la stœchiométrie, Dopage, Coefficient de diffusion de Se.

Abstract

The present study had been done in three phases. We have studied the thermoelectric properties of the solid solutions $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ with $x = 0,025, 0,05, 0,1$ and $0,15$. The single crystals of these solid solutions have been grown using the Travelling Heater Method (T.H.M). A thermoelectric (Seebeck coefficient), electrical (resistivity, Hall effect) and thermal (thermal conductivity) characterization of the samples of these solid solutions were carried out as a function of the temperature and the optimal concentration of carriers obtained by saturation annealing.

Then, we studied the doping effect on the thermoelectric properties of these solid solutions. The solid solution with $x = 0,10$ has been doped with bromine impurity.

At the end, The heterodiffusion study of selenium impurity in Bi_2Te_3 has been undertaken. This study permitted us to characterize native defects responsible of the deviations from stoichiometry in these solid solutions.

Key words

$\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ solid solution, Figure of merit, Stoichiometry deviations, Doping, Diffusion coefficient of Se.

Remerciements



Ce travail de recherche a été effectué au Laboratoire de Physique des Matériaux (UMR-CNRS-INPL-UHP 7556) de l'Ecole des Mines de Nancy.

Je tiens en premier lieu à remercier Monsieur le Professeur A. BALI pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury.

Je tiens à remercier très chaleureusement le Professeur M. KERKAR, mon directeur de thèse en Algérie pour m'avoir conseillé et dirigé durant l'exécution de cette étude et la rédaction de ce mémoire. Je suis particulièrement sensible à l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné ainsi qu'à la confiance qu'il m'a accordée.

J'exprime ma profonde gratitude tout particulièrement à Monsieur S. SCHERRER, professeur émérite à l'Ecole des Mines de Nancy qui a dirigé cette étude, pour ses nombreux conseils et pour sa persévérance. C'est ainsi qu'il a su m'inspirer son enthousiasme pour la recherche.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le professeur H. SCHERRER, responsable du groupe thermoélectricité, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et pour les conseils et le soutien qu'il m'a toujours accordés et pour avoir accepté de continuer à diriger cette étude.

Je prie Monsieur le Professeur A. ATI d'accepter tous mes remerciements pour l'honneur qu'il me fait de participer à mon jury de thèse.

Je remercie également Monsieur le Docteur M. HADDADI Maître de Conférences à l'ENP pour sa participation à ce jury de thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma sympathie pour l'intérêt porté à ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur F. HELLAL Maître de Conférences et responsable de notre équipe de recherche à l'ENP, d'avoir accepté d'être membre du jury.

Que mes collègues, enseignants du département de Métallurgie de l'Ecole Nationale Polytechnique en particulier Monsieur A. DAIMELLAH qui ont contribué à l'avancement de ce projet trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Toute ma gratitude à ma femme et à mes enfants à qui je dédie cette thèse.

J'adresse enfin un grand merci aux membres de l'équipe de thermoélectricité du laboratoire de Physique des Matériaux de l'Ecole des Mines de Nancy.

Sommaire

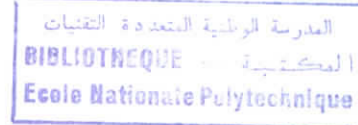
Introduction	13
Chapitre I : Etude des propriétés thermoélectriques des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$	15
I.1 Propriétés générales des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$	16
I.1.1 Influence des propriétés de transport sur les performances thermoélectriques	16
I.1.1.1 La conductivité thermique	16
I.1.1.2 Pouvoir thermoélectrique et conductivité électrique	18
I.1.1.3 le facteur de mérite	19
I.1.2 Diagramme de phase des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$	20
I.1.3 Propriétés cristallines des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$	20
I.1.4 Quelques résultats typiques	23
I.2 Elaboration des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$	25
I.2.1 Principe	25
I.2.2 Mise en œuvre de la technique de croissance	26
I.3 Recuits de saturation et contrôle des écarts à la stœchiométrie	27
I.4 Caractérisation thermoélectrique à température ambiante	28
I.4.1 Mesure de la résistivité électrique	29
I.4.2 Mesure du coefficient de Seebeck	29
I.4.3 Mesure de la conductivité thermique	31
I.5 Mesures électriques en fonction de la température	32
I.6 Caractérisation thermoélectrique en fonction de la température	34
I.7 Résultats expérimentaux	34
I.7.1 Etude des propriétés électriques en fonction de la température	35
I.7.1.1 Constante de Hall	35
I.7.1.2 Concentration de porteurs	37
I.7.1.3 Résistivité électrique	38
I.7.1.4 Mobilité de Hall	40
I.7.2 Caractérisation thermoélectrique à 300K	42
I.7.2.1 Coefficient de Seebeck	42
I.7.2.2 Résistivité électrique	44
I.7.2.3 Conductivité thermique	45
I.7.2.4 Facteur de mérite	45
I.7.3 Propriétés thermoélectriques en fonction de la température	46
I.7.3.1 Coefficient de Seebeck	46
I.7.3.2 Facteur de mérite	46

I.7.3.3	Conductivité thermique	48
I.8	Analyse des résultats	48
I.8.1	Propriétés de transport	48
I.8.1.1	Comportement de la mobilité des porteurs de charge et de la conductivité électrique en fonction de la température	49
I.8.1.1.1	Diffusion par les vibrations thermiques du réseau	50
I.8.1.1.2	Diffusion par les impuretés ionisées	52
I.8.1.1.3	Diffusion par les atomes d'impureté neutres et par les défauts ponctuels	52
I.8.1.2	Evolution du coefficient de Seebeck et de la masse effectif en fonction de la température	52
I.8.1.3	Conclusions sur le mécanisme de diffusion en comparant la conductivité thermique et le coefficient Seebeck	55
I.8.1.4.	Analyse de la conductivité thermique	58
I.8.2.	Influence de la composition	59
I.9	Conclusion	61
Chapitre II: Influence du dopage sur les propriétés thermoélectriques		
	des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$, application à la solution solide $x = 0,10$	63
II.1	Introduction	64
II.2	Croissance cristalline	64
II.3	Caractérisation des échantillons	65
II.4	Homogénéité le long du lingot	66
II.5	Caractérisation thermoélectrique du lingot non dopé à 300K	67
II.6	Caractérisation thermoélectrique des lingots dopés à 300K	69
II.7	Estimation de la concentration de porteurs de charge apportée par la molécule SbBr_3	70
II.8	Conclusion	72
Chapitre III: Caractérisation des défauts natifs dans le composé Bi_2Te_3		73
III.1	Introduction	74
III.2	Elaboration des monocristaux de Bi_2Te_3 par T.H.M	74
III.3	Préparation des échantillons	74
III.4	Détermination des profils de diffusion à l'analyseur à émission ionique secondaire	75
III.4.1	Conditions expérimentales d'analyse	76
III.4.2	Profils expérimentaux	76

III.5 Résultats expérimentaux de la diffusion de Se dans Bi_2Te_3	80
III.6 Analyse des résultats	83
III.7 Conclusion	88
Conclusion générale	89
Annexes	92
Annexe A : Les effets thermoélectriques et le facteur de mérite	93
A.1 Effet Seebeck	93
A.2 Effet Peltier	94
A.3 Effet Thomson	94
A.4 Coefficient de performance et facteur de mérite	94
Annexe B: Propriétés de transport des semi-conducteurs	97
B.1 L'équation cinétique de Boltzmann	97
B.2 densité de courant et densité de flux d'énergie	98
B.3 Cas des semi-conducteurs non dégénérés	100
B.3.1 Conductivité électrique et mobilité des porteurs	101
B.3.2 Conductivité thermique	102
B.3.3 Coefficient de Seebeck	102
B.4 Cas des semi-conducteurs dégénérés-cas général	103
B.4.1 Conductivité électrique et mobilité	103
B.4.2 Facteur de Lorentz	103
B.4.3 Coefficient de Seebeck	103
Annexe C : Méthode de Van der Pauw	104
C.1 Principe de la méthode	104
C.2 Exploitation de la méthode de Van der Pauw	106
Annexe D: Méthode d'Harman	107
Annexe E : Détermination du temps de diffusion et correction de montée en température	110
Références bibliographiques	112



Liste des symboles utilisés



A : Masse atomique.

B : Champ magnétique.

C_p : Concentration de porteurs de charge.

C_l^o : Concentration du soluté dans le liquide initial.

C_s : Concentration du soluté dans le solide.

C_o : Concentration à la surface de l'échantillon.

C_∞ : Concentration au cœur de l'échantillon.

D : Coefficient de diffusion du soluté.

$D_{//}$: Coefficient de diffusion du soluté parallèle à l'axe c .

D_{\perp} : Coefficient de diffusion du soluté perpendiculaire à l'axe c .

d : Densité.

E : Energie des porteurs de charge.

E_F : Niveau de Fermi.

E_m : Constante de réseau.

η : Niveau de Fermi réduit.

δ : Epaisseur.

e : Charge de l'électron ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$).

$F_i(\eta)$: Intégrale de Fermi d'ordre i .

g : Fraction cristallisée.

h : Constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34} \text{J.S}$).

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}.$$

$\Gamma(i)$: Fonction Gamma.

I : Intensité.

J : Flux de chaleur.

k_b : Constante de Boltzmann ($1,381 \cdot 10^{-23} \text{J.K}^{-1}$).

k_e : Coefficient de ségrégation.

L : Nombre de Lorenz.

λ : Conductivité thermique totale.

λ_r : Conductivité thermique de réseau.

λ_e : Conductivité thermique électronique.

λ_b : Conductivité thermique bipolaire.

- m_0 : Masse de l'électron libre ($9,11 \cdot 10^{-31} \text{Kg}$).
- m^* : Masse effective.
- μ : Mobilité des porteurs de charge.
- μ_c : Mobilité des porteurs de charge pour un semi-conducteur intrinsèque.
- μ_H : Mobilité de Hall.
- μ_0 : Constante de la mobilité des porteurs de charge.
- n : Concentration des électrons libres.
- N_a : Nombre des niveaux accepteurs.
- n_a : Nombre des trous qui restent dans les niveaux accepteurs.
- N_d : Nombre des niveaux donneurs.
- n_d : Nombre des électrons qui restent dans les niveaux donneurs.
- N_0 : Nombre d'Avogadro.
- R : Constante des gaz parfaits.
- R : Résistance électrique.
- R_H : Constante de Hall.
- r_H : facteur de Hall.
- ρ : Résistivité électrique.
- σ : Conductivité électrique.
- σ_0 : Constante de la conductivité électrique.
- S : Surface.
- s : Paramètre de diffusion des porteurs de charge.
- p : Paramètre de diffusion des porteurs de charge.
- p : Concentration des trous.
- T_f : Température de fusion.
- T : Température absolue.
- τ : Temps de relaxation.
- τ_0 : Constante du temps de relaxation.
- γ : Constante de Grüneisen.
- α : Pouvoir thermoélectrique.
- ω : Pulsation correspondant à la température de Debye.
- V_H : Tension de Hall.
- V_s : Tension de saturation.
- V_0 : Tension à l'établissement de courant.
- Z : Facteur de mérite.

Listes des figures



Figure 1 : Conductivité thermique de réseau en fonction de la température de fusion, de la densité et de la masse atomique selon la relation de Keyes.

Figure 2a : Variations du facteur de mérite adimensionnel ZT en fonction du niveau de Fermi η pour $p = -0,5$.

Figure 2b : Variations du facteur de mérite adimensionnel ZT en fonction du niveau de Fermi η pour $p = 0,5$.

Figure 2c : Variations du facteur de mérite adimensionnel ZT en fonction du niveau de Fermi η pour $p = 1,5$.

Figure 3 : Diagramme ternaire de la solution solide $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$.

Figure 4: a) – Maille rhomboédrique, b) – Maille hexagonale des solutions solides du Système (Bi, Te, Se).

Figure 5 : Description schématique de la technique de croissance : Travelling Heater Method (T.H.M).

Figure 6 : Représentation schématique du principe des recuits de saturation.

Figure 7 : Dispositif de mesure de α et de λ .

Figure 8 : Positions des contacts électriques sur l'échantillon clivé pour la mesure de résistivité par la méthode de Van der Pauw et pour l'effet Hall.

Figure 9 : Schéma de montage utilisé pour les mesures d'effet Hall.

Figure 10 : Variation de la constante de Hall R_H en fonction de la température pour la solution solide $x = 0,025$.

Figure 11 : Variation de la constante de Hall R_H en fonction de la température pour la solution solide $x = 0,05$.

Figure 12 : Variation de la constante de Hall R_H en fonction de la température pour la solution solide $x = 0,10$.

Figure 13 : Variation de la constante de Hall R_H en fonction de la température pour la solution solide $x = 0,15$.

Figure 14 : Solidus en terme de concentration de porteurs pour Bi_2Te_3 et ses solutions solides avec Bi_2Se_3 .

Figure 15 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la température pour la solution solide $x = 0,025$.

Figure 16 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la température pour la solution solide $x = 0,05$.

Figure 17 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la température pour la

solution solide $x = 0,10$.

Figure 18 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la température pour la solution solide $x = 0,15$.

Figure 19 : Variation de la mobilité de Hall en fonction de la température pour la solution solide $x = 0,025$.

Figure 20 : Variation de la mobilité de Hall en fonction de la température pour la solution solide $x = 0,05$.

Figure 21 : Variation de la mobilité de Hall en fonction de la température pour la solution solide $x = 0,10$.

Figure 22 : Variation de la mobilité de Hall en fonction de la température pour la solution solide $x = 0,15$.

Figure 23 : Variation du coefficient de Seebeck des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ avec la concentration de porteurs à 300K.

Figure 24 : Variation de la résistivité électrique des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ avec la concentration de porteurs à 300K.

Figure 25 : Variation de la conductivité thermique des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ avec la concentration de porteurs à 300K.

Figure 26 : Variation du facteur de mérite des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ avec la concentration de porteurs à 300K.

Figure 27 : Variation du coefficient de Seebeck des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ en fonction de la température.

Figure 28 : Variation du facteur de mérite des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ en fonction de la température.

Figure 29 : Variation de la conductivité thermique des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ en fonction de la température.

Figure 30 : Détermination du mécanisme de diffusion des porteurs : $\ln\mu$ en fonction de $\ln T$.

Figure 31 : Détermination du mécanisme de diffusion des porteurs : $\ln\sigma$ en fonction de $\ln T$.

Figure 32 : Détermination du mécanisme de diffusion des porteurs : α en fonction de $\ln T$.

Figure 33 : Variation de coefficient de Seebeck en fonction de la conductivité électrique.

Figure 34 : Evolution du paramètre A en fonction du niveau de Fermi réduit.

Figure 35 : Evolution du paramètre A en fonction de la température.

Figure 36 : Evolution du paramètre A en fonction de la teneur en sélénium.

Figure 37 : Variation de la conductivité thermique de réseau en fonction de la teneur en sélénium.

Figure 38 : Détermination du paramètre sans dimension β : $\ln ZT$ en fonction de $\ln T$.

Figure 39 : Profil de concentration du Se le long du lingot de la solution solide $\text{Bi}_2\text{Te}_{0,7}\text{Se}_{0,3}$ non dopée.

Figure 40 : Profil de concentration du Br le long du lingot de la solution solide $\text{Bi}_2\text{Te}_{0,7}\text{Se}_{0,3}$ dopée.

Figure 41 : Coefficient de Seebeck en fonction de la conductivité électrique mesuré parallèlement aux plans de clivage de la solution solide $\text{Bi}_2\text{Te}_{0,7}\text{Se}_{0,3}$ non dopé de type p.

Figure 42 : Coefficient de Seebeck en fonction de la conductivité électrique mesuré parallèlement aux plans de clivage de la solution solide $\text{Bi}_2\text{Te}_{0,7}\text{Se}_{0,3}$ dopée de type p et n.

Figure 43 : Facteur de mérite le long du lingot de la solution solide $\text{Bi}_2\text{Te}_{0,7}\text{Se}_{0,3}$ dopée avec $1,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ atomes de brome de type n.

Figure 44 : Le facteur $\frac{n}{\left(\frac{m^*}{m}\right)^{\frac{3}{2}}}$ calculé à partir des relations (B.2) et (B.3) en fonction de la concentration de Br.

Figure 45 : Schéma de principe du spectromètre de masse à émission ionique secondaire.

Figure 46 : Exemples de cratères d'analyse relevés au profilomètre.

Figure 47 : Type de profil de diffusion de $^{80}\text{Se}^-$ dans Bi_2Te_3 , $\log\left(\frac{c}{c_0}\right) = f(x)$.

Figure 48 : Type de profil de diffusion de $^{80}\text{Se}^-$ sur un papier graphique Gausso-Arithmétique.

Figure 49 : Coefficient de diffusion $D_{//}$ de $^{80}\text{Se}^-$ en fonction de la température le long du solidus.

Figure 50 : Coefficient de diffusion D_{\perp} de $^{80}\text{Se}^-$ en fonction de la température le long du solidus.

Figure 51 : Représentation de la structure cristalline de Bi_2Te_3 par superposition des cubes le long de la rangée [111].

Figure 52 : L'atome Se est sur le site $\text{Te}^{(2)}$ dans la position 1 et V_{Bi} dans la position 4 (face A).

Figure 53 : L'atome Se est sur le site $\text{Te}^{(2)}$ dans 1 et Te_{Bi} dans 2 (face A).

Figure 54 : Face B : L'atome Se est sur le site $\text{Te}^{(2)}$ dans 1 et V_{Bi} 4 (face B).

Figure 55 : L'atome Se est sur le site $\text{Te}^{(2)}$ dans 1 et V_{Bi} dans 2 (face B).

Figure 56 : L'atome Se est sur le site $\text{Te}^{(1)}$ dans 1 et V_{Bi} 2 (face C).

Figure 57 : Représentation schématique d'un circuit thermoélectrique.

Figure 58 : Représentation schématique d'un réfrigérateur thermoélectrique.

Figure 59 : Schéma de l'appareillage de la méthode d'Harman.

Figure 60 : Schéma du montage de l'échantillon pour la mesure du facteur de mérite.

Figure 61 : Schéma du montage de l'échantillon pour la mesure du coefficient de Seebeck.

Listes des tableaux

Tableau 1 : Résultats thermoélectriques à 300K, publiés sur la solution solide $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$.

Tableau 2 : Résultats thermoélectriques publiés sur $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 10\%\text{Bi}_2\text{Se}_3$.

Tableau 3 : Grandeurs thermoélectriques à 300K pour les solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ étudiées.

Tableau 4 : Les valeurs des exposants x et x' pour la solution solide $x = 0,15$.

Tableau 5 : Concentration atomique de Br dans le liquide initiale des différents lingot élaborés.

Tableau 6 : Coefficient de diffusion $^{80}\text{Se}^- D_{//}$ en fonction de la température le long du solidus.

Tableau 7 : Coefficient de diffusion $^{80}\text{Se}^- D_{\perp}$ en fonction de la température le long du solidus.

Introduction

Le tellure de bismuth Bi_2Te_3 et ses alliages à base de sélénium et d'antimoine sont connus depuis longtemps pour leurs propriétés thermoélectriques intéressantes à température ambiante. De nombreuses études concernant ces matériaux ont été engagées depuis les années 1950 mais leur but essentiel était d'améliorer rapidement les performances des matériaux en négligeant les études fondamentales concernant les propriétés de transport et l'anisotropie des propriétés physiques de ces matériaux. Ainsi, une revue bibliographique des travaux de ces dernières décennies fait apparaître des résultats dispersés et non reproductibles et qui traitent rarement des mécanismes thermiques et électriques permettant de comprendre les effets de transport dans les matériaux semi-conducteurs à faible gap. La non-reproductibilité des performances thermoélectriques laisse penser aussi que les techniques d'élaboration, de dopage et les écarts à la stœchiométrie ne sont pas encore bien maîtrisées.

Le présent travail se divise en trois chapitres. Le premier chapitre concerne l'étude des propriétés thermoélectriques des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ avec $x = 0,025, 0,05, 0,1$ et $0,15$. Nous allons donc d'abord tenter, après avoir rappelé les principes de l'évaluation d'un matériau thermoélectrique, de faire le point sur les propriétés générales des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ et sur les données que l'on peut trouver dans la littérature. Nous présenterons par la suite la technique d'élaboration et les résultats de l'étude de caractérisation thermoélectrique de ces solutions solides, avant de conclure ce premier chapitre par une discussion des résultats et une modélisation des propriétés de transport à travers l'analyse de la solution solide $x = 0,15$.

Le deuxième chapitre de ce présent travail est consacré à l'étude de l'influence du dopage sur les propriétés thermoélectriques de ces solutions solides, à travers le dopage de la solution solide $x = 0,10$ au brome. Dans ce chapitre nous allons d'abord rappeler les conditions de croissance. Ensuite, nous donnerons les résultats de caractérisation à 300K des échantillons non dopés et de ceux qui sont dopés en concentrations contrôlées d'atomes de brome.

Le troisième chapitre de ce travail est consacré à la caractérisation des défauts natifs (interstices, lacunes, défauts antisites, impuretés) responsables des écarts à la stœchiométrie dans ces solutions solides. L'une des techniques expérimentales utilisées pour caractériser ces défauts natifs est la détermination du coefficient de diffusion. Pour cela nous avons étudié la diffusion de Se dans Bi_2Te_3 . Les conditions expérimentales appliquées étaient telles que durant la diffusion on avait une composition correspondant à celle du solidus pour la température de diffusion en question. Le matériau étant de structure lamellaire, nous avons réalisé des expériences de diffusion suivant les plans de clivage ($D_{//}$) et perpendiculairement

(D_{\perp}). Nous avons considéré un mécanisme de diffusion par les défauts antisites et les lacunes thermiques pour expliquer la grande différence qui existe entre les valeurs des coefficients de diffusion mesurés parallèlement aux plans de clivage et de ceux qui sont mesurés perpendiculairement.

Enfin ce travail se termine par une conclusion générale.

1.1 Propriétés générales des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$

Les phénomènes physiques déterminés par le mouvement des charges électriques sous l'action de champs ou sous l'action de différences de températures, sont appelés effets de transport. Les propriétés thermoélectriques font partie des propriétés de transport et la performance d'un matériau thermoélectrique est déterminée par le facteur de mérite Z qui doit être le plus élevé possible. Il dépend du coefficient de Seebeck α , de la résistivité électrique ρ et de la conductivité thermique λ (Annexe A) et défini selon :

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho\lambda} \quad (1)$$

Un bon matériau thermoélectrique doit donc posséder un pouvoir thermoélectrique élevé, une faible résistivité électrique ainsi qu'une faible conductivité thermique.

1.1.1 Influence des propriétés de transport sur les performances thermoélectriques

L'un des problèmes rencontrés, dans le développement de matériaux thermoélectriques performants est la minimisation de la conductivité thermique, tout en conservant une faible résistivité électrique.

1.1.1.1 La conductivité thermique

Dans le cas des matériaux thermoélectriques à base de Bi_2Te_3 , la conductivité thermique totale λ est constituée de trois composantes : la conductivité thermique de réseau λ_r , la conductivité thermique électronique λ_e et la conductivité thermique bipolaire λ_b , soit :

$$\lambda = \lambda_r + \lambda_e + \lambda_b \quad (2)$$

Drable [1] et Goldsmid [2] montrent que la contribution de λ_r est importante dans les semi-conducteurs covalents. Spitzer [3] et Slack [4] constatent que λ_r est faible lorsque le nombre d'atomes dans la maille est important. Keyes [5] propose une relation pour estimer λ_r , soit :

$$\lambda_r = \frac{BT_f^2 d^3}{7TA^6} \quad (3)$$

avec

$$B = \frac{R^{\frac{3}{2}}}{3\gamma^2 E_m^3 N_0^{\frac{1}{3}}} \quad (4)$$

où T_f est la température de fusion, d la densité du composé, A la masse atomique moyenne, T la température, R la constante des gaz parfaits, N_0 le nombre d'Avogadro, γ la constante de Grüneissen, et E_m la constante de réseau.

La figure 1 représente les variations du produit $\lambda_r T$ en fonction du facteur $(T_f^{\frac{3}{2}} d^{\frac{3}{2}} A^{-\frac{7}{6}})$ pour différents matériaux. Cette figure montre que les alliages à base du système (Bi,Te), ainsi que Se et Sb sont des matériaux à faible conductivité thermique de réseau. Pour représenter une faible conductivité thermique de réseau, la masse atomique du matériau doit donc être élevée et son point de fusion bas. Selon Liesfield et Schlöman [6] la température de Debye doit également être basse. D'après Ioffe [7,8] la conductivité thermique de réseau peut aussi être diminuée en alliant des composés isomorphes tels que Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 .

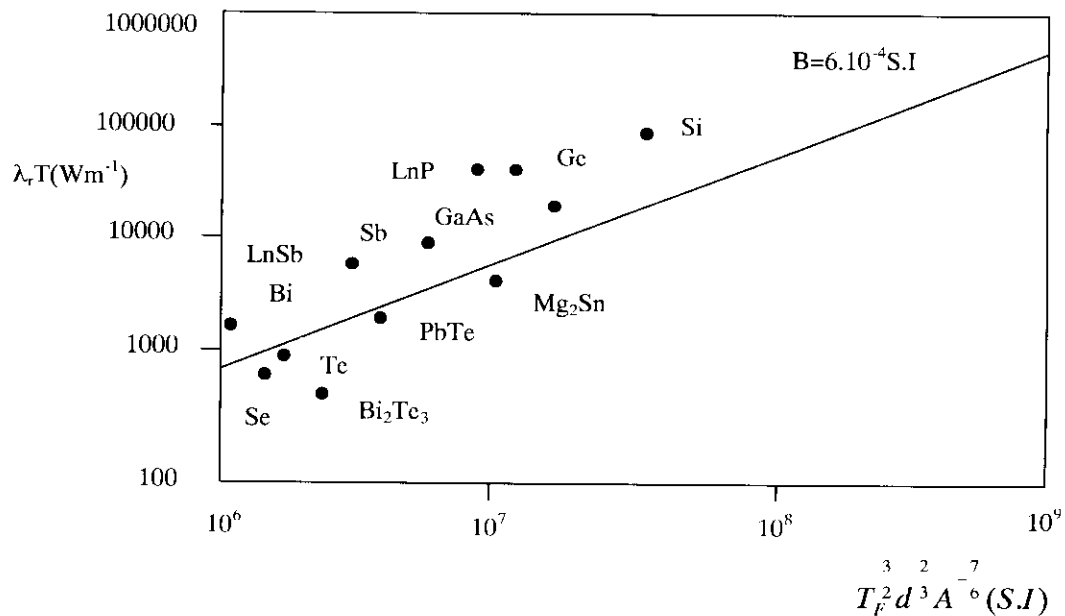


Figure 1 : Conductivité thermique de réseau en fonction de la température de fusion, de la densité et de la masse atomique selon la relation de Keyes [5]

La conductivité thermique électronique λ_e résulte du mouvement des porteurs de charge. Sa contribution est importante dans les semi-conducteurs dégénérés ou semi-dégénérés. La loi de Wiedmann-Franz établit que la conductivité thermique est proportionnelle au produit de la conductivité électrique σ par la température T , où :

$$\lambda_e = L\sigma T \quad (5)$$

Pour les semi-conducteurs, le nombre de Lorenz L n'est pas une constante car il est sensible à la dégénérescence et au mode de diffusion des porteurs.

La conductivité thermique bipolaire λ_b , troisième composante de la conductivité thermique, se manifeste par la diffusion de paires électrons-trous. Elle n'apparaît que dans le domaine intrinsèque. La recombinaison des paires électrons-trous libère une énergie de même

ordre de grandeur que la largeur de la bande interdite du réseau. Cette contribution bipolaire est significative dans les semi-conducteurs à faible gap, comme Bi_2Te_3 .

L'addition d'un constituant devrait permettre de minimiser la valeur de λ_r . L'optimisation de la concentration de porteurs permet également de jouer sur λ_e et ainsi d'obtenir un facteur de mérite plus élevé.

1.1.1.2 Pouvoir thermoélectrique et conductivité électrique

La statistique classique (Annexe B) ne peut être appliquée aux matériaux dégénérés ou semi-dégénérés. Néanmoins, elle peut être utilisée en première approche pour le calcul des grandeurs thermoélectriques.

Le coefficient de Seebeck α est lié, comme le nombre de Lorenz L , à la dégénérescence et au mode de diffusion des porteurs de charge dans le matériau .

$$\alpha = -\frac{k_b}{e} \left(\frac{5}{2} + p - \eta \right) \quad (6)$$

le signe négatif se réfère au transport par électrons, k_b est la constante de Boltzmann, e la charge de l'électron et η représente le niveau de Fermi réduit, défini par :

$$\eta = \frac{E_F}{k_b T} \quad (7)$$

E_F étant le niveau de Fermi. p représente le paramètre caractéristique du mode de diffusion des porteurs de charge. Il est représentatif du libre parcours moyen des porteurs, appelé temps de relaxation τ en fonction de leur énergie E :

$$\tau = \tau_0 E^p \quad (8)$$

où τ_0 est la constante du temps de relaxation qui ne dépend que de la température T .

Dans le cas de la diffusion par les phonons acoustiques, $p = \frac{1}{2}$; par les phonons optiques,

$$p = -\frac{1}{2} ; \text{ par les impuretés ionisées } p = \frac{3}{2} .$$

L'origine des énergies est prise au bas de la bande de conduction et les énergies sont comptées positivement vers l'intérieur de celle-ci. Il apparaît donc que le coefficient de Seebeck diminue en valeur absolue lorsque le niveau de Fermi monte dans la bande de conduction ou descend dans la bande de valence. Les fortes concentrations de porteurs s'opposent donc à l'obtention d'un facteur de mérite élevé.

La conductivité électrique s'écrit :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu \quad (9)$$

Où μ désigne la mobilité des porteurs de charge et n est la concentration de porteurs.

Si de fortes concentrations de porteurs sont souhaitables, la mobilité de ces porteurs devient alors trop faible. Il est donc nécessaire de trouver un compromis pour ajuster la concentration de porteurs. Les valeurs habituellement rencontrées sont de l'ordre de 10^{19}cm^{-3} . Elles correspondent donc à des semi-dégénérés.

Le coefficient de Seebeck et la conductivité électrique sont très sensibles à la dégénérescence du système électronique et un autre modèle, applicable tant aux systèmes dégénérés que non dégénérés doit être explicité.

1.1.1.3 Le facteur de mérite

La statistique de Fermi-Dirac (Annexe B) permet d'exprimer les grandeurs thermoélectriques et donc le paramètre ZT en fonction du niveau de Fermi. Par cette méthode applicable aux semi-conducteurs tant dégénérés que semi-dégénérés, il est possible de définir la concentration de porteurs optimale nécessaire à l'obtention du facteur de mérite élevé. Le calcul décrit par Rowe et Bhandari [9] prend également en compte le paramètre p , caractéristique du mode de diffusion.

Le paramètre ZT obtenu par la statistique de Fermi-Dirac (annexe A.2) s'exprime par :

$$ZT = \frac{\left[\eta - \left(p + \frac{5}{2} \right) \right]^2}{(\beta \exp \eta)^{-1} + \left(p + \frac{5}{2} \right)} \quad (10)$$

avec :

$$\beta = Cte \frac{\mu_c}{\lambda_r} \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^2 T^5 \quad (11)$$

où m_0 est la masse de l'électron libre, m^* est la masse effective et μ_c est la mobilité des porteurs pour un semi-conducteur intrinsèque. Notons que ce facteur β ne dépend que des propriétés de transport intrinsèque dans le matériau. Par conséquent, pour un paramètre de diffusion donné, il est possible de faire varier le niveau de Fermi réduit dans la relation (10) et aussi d'obtenir la valeur maximale de ZT et le niveau de Fermi correspondant.

Sur les figures 2a, 2b et 2c sont représentés les résultats des calculs de $ZT(\eta)$ obtenus pour diverses valeurs de p et β . Pour les matériaux thermoélectriques connus, β est toujours inférieur à 0,5. Ainsi, il apparaît que la valeur de ZT est maximale lorsque $\eta \in [-1, 1]$. Dans ces conditions, la concentration de porteurs est supérieure à 10^{19}cm^{-3} . Le matériau optimisé est effectivement semi-dégénéré. En conclusion, la valeur de ZT ne peut être élevée que si β est grand, c'est à dire si le rapport μ_c/λ_r est grand. Ceci confirme la nécessité d'élaborer des matériaux qui présentent d'une part une faible conductivité thermique de réseau et d'autre part

une grande mobilité électronique. La première condition ne peut être remplie qu'en incorporant du sélénium au tellure de bismuth. La seconde condition ne sera satisfaite que si les matériaux présentent une bonne qualité cristalline. La méthode d'élaboration doit être bien adaptée.

En vue de décrire les conditions d'élaboration, nous allons présenter le diagramme de phase des solutions solides (Bi, Te, Se).

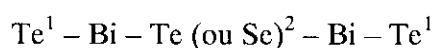
1.1.2 Diagramme de phase des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$

Le diagramme binaire (Bi, Te, Se), représenté sur la figure 3, décrit l'existence de deux composés de base : Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 . Les points de fusion congruents sont respectivement $585,5^\circ\text{C}$ et 706°C . Satterthwaite [10] a montré que la conductivité électrique de Bi_2Te_3 est de type p lorsque le mélange initial est stœchiométrique. Des cristaux de type n peuvent être obtenus à partir d'un mélange dont la concentration atomique en tellure est supérieure à 62,5%.

L'observation de ce diagramme fait également apparaître que ces deux composés sont solubles en toutes proportions. La section pseudo-binaire qui les joint a été déterminée par Mc Hugh et Tiller [11] par Analyse Thermique Différentielle (A.T.D), mais les vitesses de croissance des échantillons utilisés étant trop élevées, leurs résultats pouvaient être discutables.

1.1.3 Propriétés cristallines des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$

Les solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ ont la structure cristallographique d'une roche, la tétradyomite $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ [12] et cristallisent dans le système $R\bar{3}m$. La maille élémentaire représentée sur la figure 4a est rhomboédrique. Il est commode de représenter cette structure par une maille hexagonale (figure 4b) dont l'axe c est perpendiculaire à la séquence de cinq plans (un quintet). Cette maille est constituée de trois quintets. Toutes les couches constituées d'un seul type d'atomes sont perpendiculaires à l'axe d'ordre 3 et s'alternent selon la séquence :



L'environnement des différents atomes Te^1 et Te^2 justifie la distinction entre les deux sites : les atomes de Te^2 ont pour proches voisins six atomes de Bi à égales distances, alors que les atomes Te^1 sont entourés de trois atomes de Bi et de trois atomes de Te^1 . Les atomes de Sélénium se substituent prioritairement aux atomes de Te^2 , placés sur des sites énergiquement favorables.

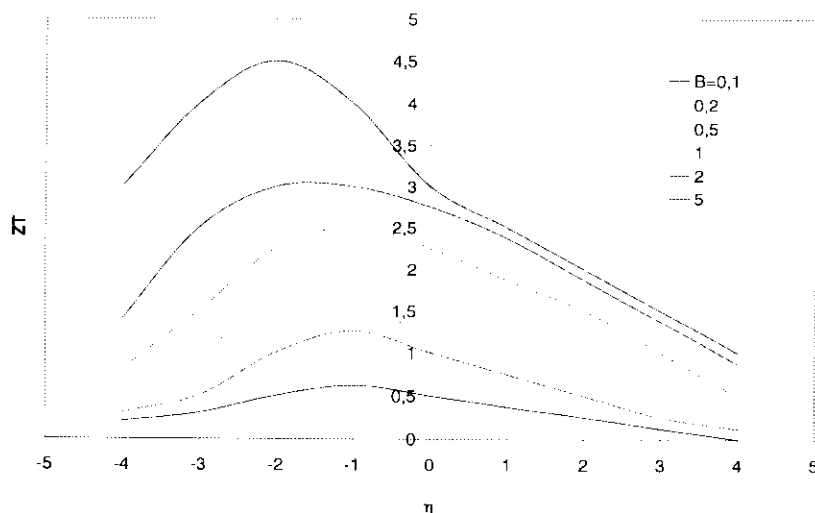


Figure 2a: Variations du facteur de mérite adimensionnel ZT en fonction du niveau de Fermi réduit η pour $p=-0,5$

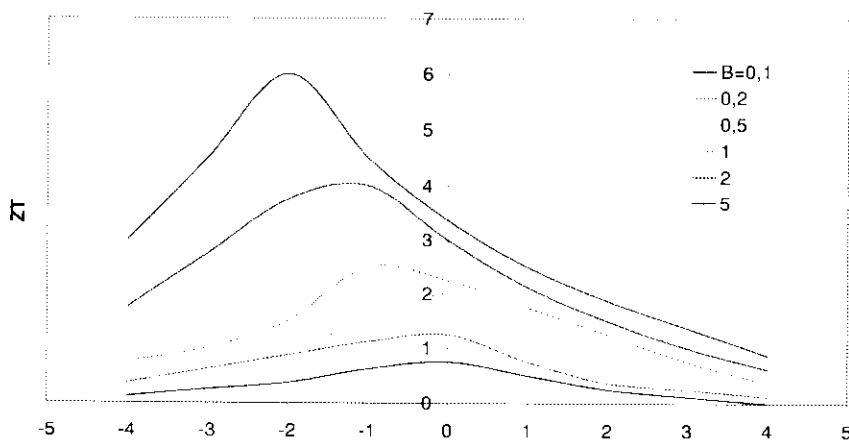


Figure 2b: Variations du facteur de mérite adimensionnel ZT en fonction du niveau de Fermi réduit η pour $p=0,5$

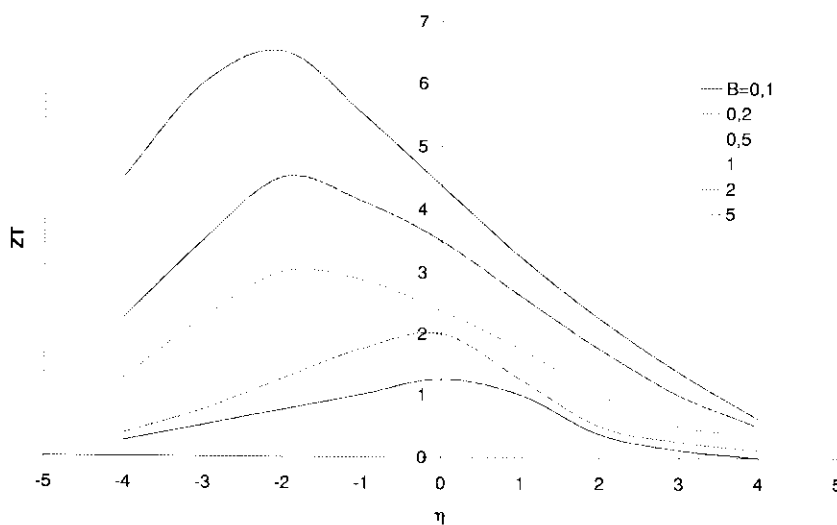


Figure 2c: Variations du facteur de mérite adimensionnel ZT en fonction du niveau de Fermi réduit η pour $p=1,5$

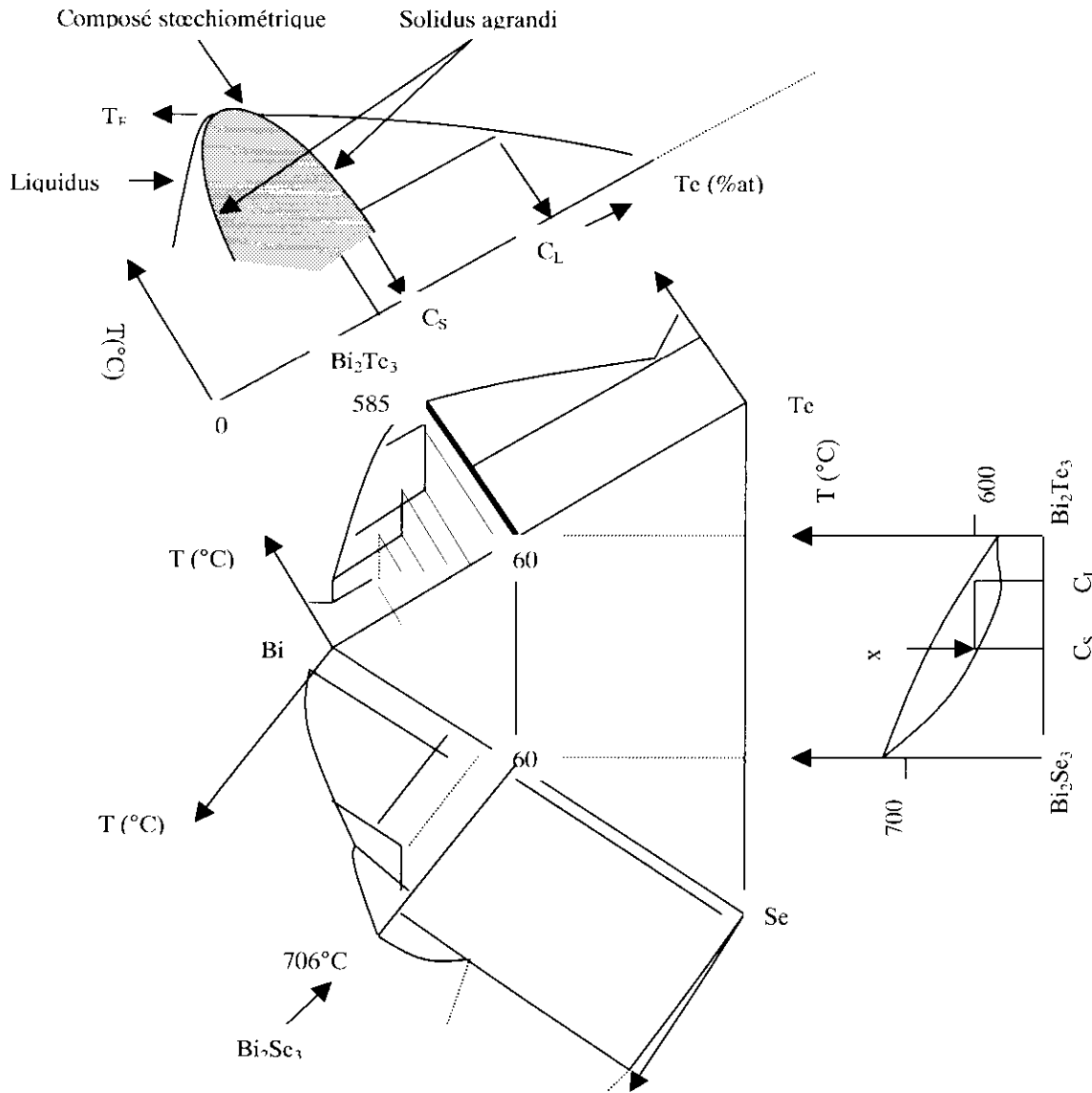


Figure 3 : Diagramme ternaire de la solution solide $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$

Les paramètres de cette maille sont pour Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 respectivement égaux à :

$$a = 4,3835 \text{ \AA} \text{ et } c = 30,36 \text{ \AA} \text{ [13]}$$

$$a = 4,134 \text{ \AA} \text{ et } c = 28,546 \text{ \AA} \text{ [14,15]}$$

Lorsque le sélénium se substitue au tellure, la maille $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ se contracte. Par exemple les paramètres de cette maille, à la température ambiante, ont pour valeur :

$$a = 4,37 \text{ \AA} \text{ et } c = 30,3 \text{ \AA}$$

Cette contraction s'explique par le fait que le sélénium a un rayon atomique (1,98 Å) inférieur à celui du tellure (2,24 Å).

Les liaisons atomiques Bi-Te^1 et Bi-Te^2 sont de type covalent, tandis que, entre les quintets, la liaison $\text{Te}^1\text{-Te}^1$ est de type Van der Waals [1,16]. Elle a pour longueur 3,627 Å.

La faiblesse de cette liaison confère à ces solutions solides une grande facilité au clivage perpendiculairement à l'axe ternaire.

Le sélénium est plus électronégatif que le tellure. Lorsqu'il se substitue à ce dernier, il établit avec les atomes les plus proches des liaisons davantage ioniques. Ceci se traduit par une sensible augmentation de la largeur de la bande interdite.

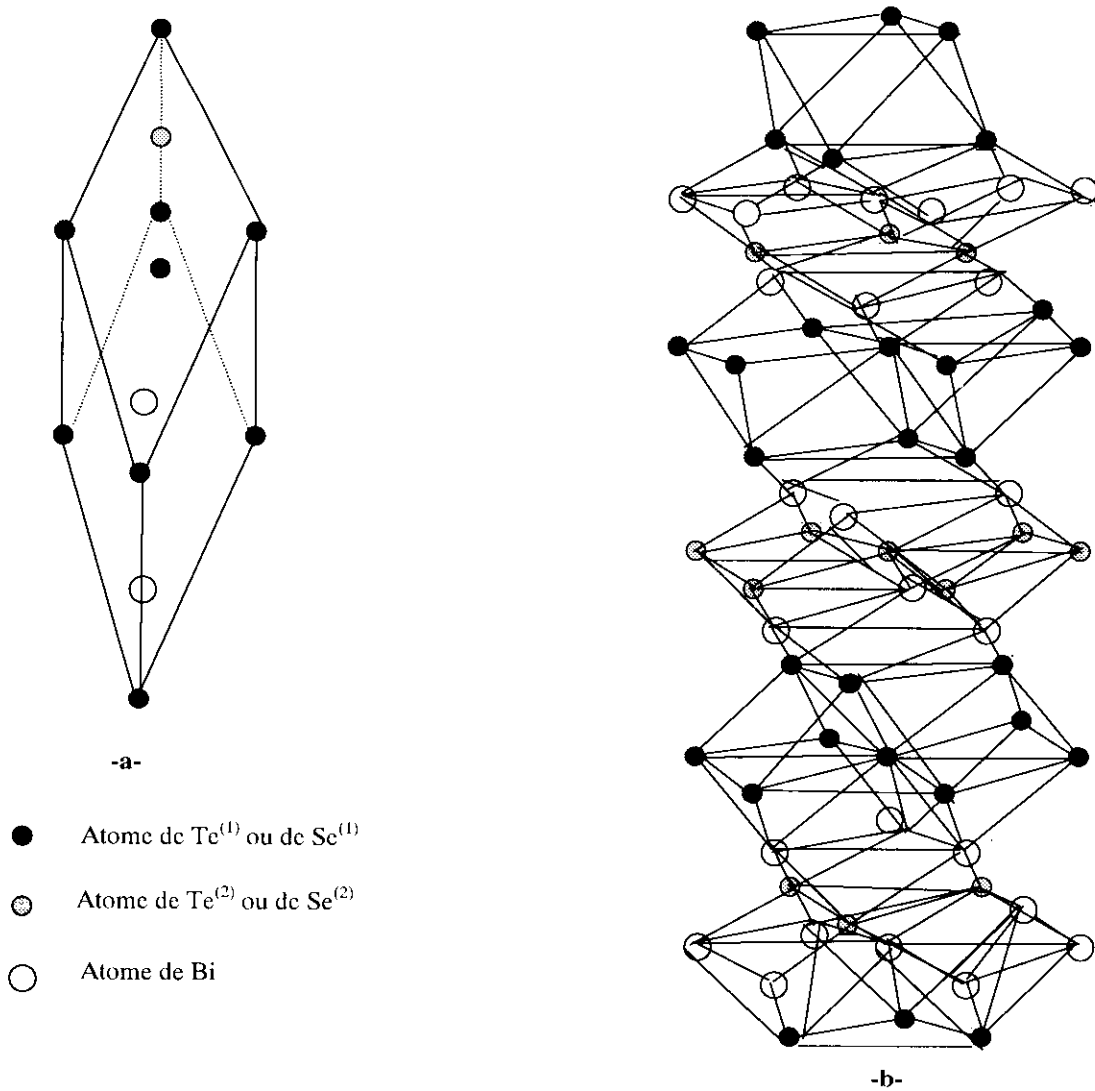


Figure 4 : a) – Maille rhomboédrique, b) – Maille hexagonale de $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$

I.1.4 Quelques résultats typiques

Les résultats concernant la caractérisation thermoélectrique à 300K des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ de type n, sont reportés dans le tableau 1. Les différents auteurs ont élaboré les matériaux par des techniques variées et ne font référence à aucun diagramme de phases. La quasi-totalité des échantillons étudiés est dopée, soit par des halogènes, soit par des excès de tellure.

Nous observons que les paramètres thermoélectriques mesurés sont liées au mode d'élaboration. Notons également que ces résultats ne sont pas toujours cohérents. Ceci peut être dû au fait que les écarts à la stœchiométrie ont été difficilement contrôlés.

Composition	$\alpha(\mu\text{V}\text{K}^{-1})$	$\rho(\mu\Omega\text{m})$	$\lambda_r(\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1})$	$Z(10^{-3}\text{K}^{-1})$	$C_p(10^{19}\text{cm}^{-3})$	Méthodes de croissance	Réf
$\text{Bi}_2\text{Te}_3+2\%\text{Bi}_2\text{Se}_3$	-212	9			4,7		[16]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3+4\%\text{Bi}_2\text{Se}_3$	-230	11	1,6				[17]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3+4\%\text{Bi}_2\text{Se}_3$	-285	24	1,5	2,3	1,2	Czochraski	[18]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3+4\%\text{Bi}_2\text{Se}_3$	-266	17	1,5	2,9	1,7	Czochraski	[19]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3+2\%\text{Bi}_2\text{Se}_3+\text{SbI}_3$	-270	24	1,5	2	1,2	Czochraski	[20]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3+2\%\text{Bi}_2\text{Se}_3+\text{SbI}_3(\text{ou}+\text{Hg}_2\text{Cl}_2)+\text{Te}$	-220	9	1,6			Bridgman	[21]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3+2\%\text{Bi}_2\text{Se}_3+\text{SbI}_3(\text{ou}+\text{Hg}_2\text{Cl}_2)+\text{Te}$	-235	13	1,5	3		Bridgman	[22]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3+5\%\text{Bi}_2\text{Se}_3+\text{HgBr}_2$	-232	12	1,6	2,9	1	Bridgman	[23]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3+10\%\text{Bi}_2\text{Se}_3$	-186	9,4	1,6	2,4	4	Bridgman	[24]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3+10\%\text{Bi}_2\text{Se}_3$	-200	11				Extrudé	[25]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3+10\%\text{Bi}_2\text{Se}_3+\text{halogène}$	-165	4,2	1,5	2,8	5	Czochraski	[19]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3+10\%\text{Bi}_2\text{Se}_3+0,1\%\text{AgI}$	-179	7,5	1,8	1,9	4,1		[15]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3+10\%\text{Bi}_2\text{Se}_3+\text{BiI}_3$	-200	10	1,5			Bridgman	[21]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3+20\%\text{Bi}_2\text{Se}_3$	-200	12	1,4				[26]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3+30\%\text{Bi}_2\text{Se}_3+\text{BiCl}_3$	-190	9			1,5	Bridgman	[27]

Tableau 1: Résultats thermoélectriques à 300K, publiés sur la solution solide $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$

Nous reproduisons dans le tableau 2, les résultats plus spécifiques concernant la solution solide $\text{Bi}_2\text{Te}_3+10\%\text{Bi}_2\text{Se}_3$ dont nous allons étudier l'optimisation par dopage au brome dans le chapitre II.

Composition	$\alpha(\mu\text{V}\text{K}^{-1})$	$\rho(\mu\Omega\text{m})$	$\lambda_r(\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1})$	$\lambda(\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1})$	$Z(10^{-3}\text{K}^{-1})$	$C_p(10^{19}\text{cm}^{-3})$	Réf
$\text{Bi}_2\text{Te}_3+10\%\text{Bi}_2\text{Se}_3$	-273	34	1,2	1,3	1,7		[28]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3+10\%\text{Bi}_2\text{Se}_3$	-186	9,4		1,6	2,4	4	[24]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3+10\%\text{Bi}_2\text{Se}_3+0,1\%\text{AgI}$	-179	7,5	1,2	1,8	1,9	4,2	[29]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3+10\%\text{Bi}_2\text{Se}_3+\text{BiI}_3$	-200	10		1,5	2,7		[26]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3+10\%\text{Bi}_2\text{Se}_3+\text{SbI}_3$	-165	9,2		1,5	2,8	5	[20]

Tableau 2 : Résultats thermoélectriques publiés sur $\text{Bi}_2\text{Te}_3+10\%\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Les résultats publiés concernent probablement des échantillons choisis parmi ceux qui présentent les meilleures propriétés thermoélectriques. C'est pourquoi, nous nous sommes attachés dans ce travail à bien contrôler les compositions des matériaux élaborés et à estimer l'influence de la méthode de croissance sur les performances des échantillons prélevés à divers endroits des lingots.

I.2 Elaboration des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$

Le choix de la technique de croissance va être guidé par notre souci d'obtenir des monocristaux de grande taille, de composition homogène et cela de manière reproductible. La méthode appelée Travelling Heater Method (T.H.M.) [30,31,32,33,34,35,36] est parfaitement adaptée à ces fins. En effet elle permet d'obtention de monocristaux de bonne qualité cristalline ce qui est indispensable pour les études de diffusion.

I.2.1 Principe

Le principe de la méthode T.H.M. est schématiquement représenté sur la figure 5. Une zone de solvant liquide se déplace verticalement de bas en haut à travers un lingot source polycristallin trempé. La dissolution de ce lingot source se produit à l'interface supérieure tandis que la recristallisation s'effectue à l'interface inférieure. En pratique, un brassage naturel par convection dans la zone permet une alimentation continue des particules à l'interface de cristallisation. La vitesse de croissance est surtout limitée par la cinétique de diffusion.

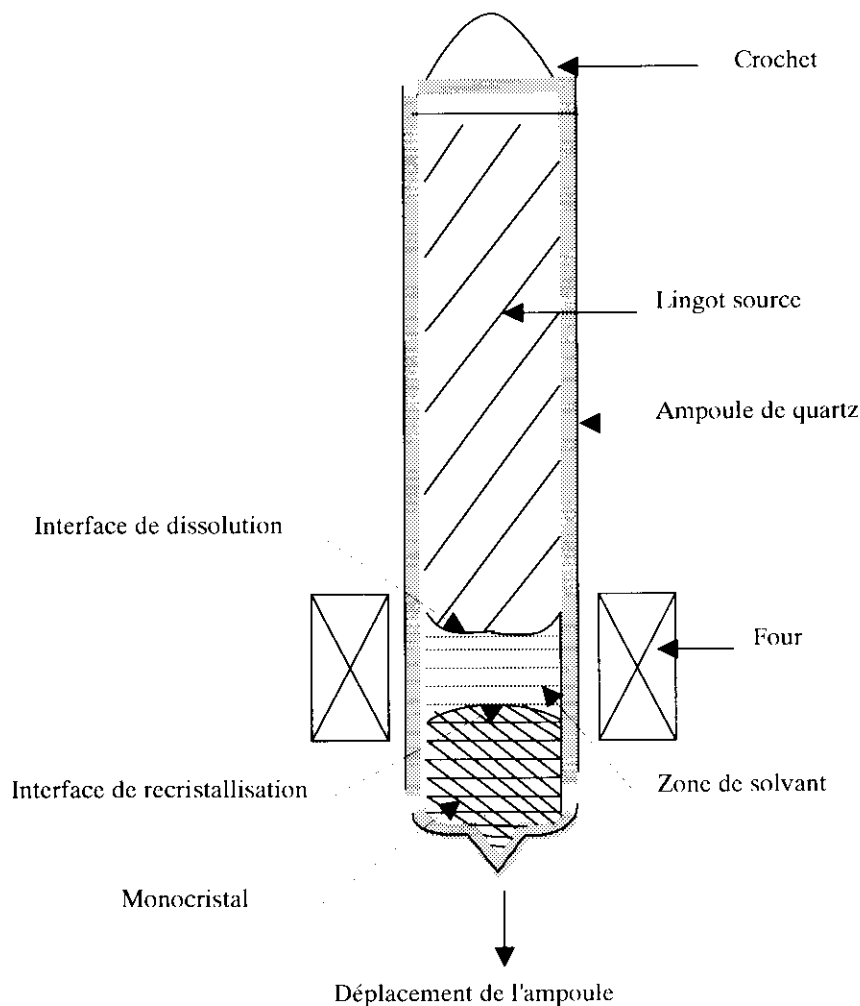


Figure 5 : Description schématique de la technique de croissance : Travelling Heater Method (T.H.M)

Dans l'absolu, la méthode consistant à déplacer la zone par le mouvement du four est certainement meilleure car elle limite les vibrations de l'ampoule. Toutefois, la réalisation pratique d'un four se déplaçant à des vitesses très lentes est particulièrement délicate. C'est pourquoi nous avons préféré faire descendre l'ampoule dans un four fixe grâce à un petit moteur

La méthode T.H.M présente les avantages suivants :

- Il s'agit d'une méthode de dissolution.
- La croissance peut être effectuée à des températures inférieures à la température de fusion du matériau cristallisé, si bien que la création et la propagation de défauts ponctuels et linéaires doivent être réduites. Ceci a également pour conséquence un abaissement des pressions de vapeur qui sont importantes dans le cas de nos matériaux.
- Le passage de la zone de solvant peut également s'accompagner d'une purification du matériau de la même façon que lors de la purification de la zone.
- Une vitesse de descente très lente ainsi qu'un fort gradient de température à l'interface de cristallisation permettent très certainement de minimiser les phénomènes de surfusion et les problèmes qui y sont liés.
- Une diminution des fluctuations de température plus précisément par un confinement de la zone de convection autorise donc l'obtention de matériaux homogènes après une courte période transitoire.

Néanmoins, la technique T.H.M., dans son principe impose de connaître et de maîtriser les équilibres à une température donnée entre les liquides et les solides à cristalliser.

1.2.2 Mise en œuvre de la technique de croissance

La mise en œuvre de la technique T.H.M. nécessite dans un premier temps, l'obtention d'un lingot source poly cristallin. Ce lingot poly cristallin est obtenu par trempe d'un mélange des éléments (Bi, Te, Se) très purs (5 ou 6N), scellé sous vide (10^{-6} Torr) dans une ampoule en quartz (diamètre extérieur : 18mm), et homogénéisé en phase liquide dans un four oscillant (12 heures).

Dans un deuxième temps, il faut préparer la zone de solvant, cette zone est obtenue par la fusion des éléments purs directement dans l'ampoule de croissance. Cette fusion s'effectue sous une pression d'un mélange gazeux d'hydrogène et d'hélium, pour éviter de perdre de tellure élément très volatil. Il faut noter que nous avons réalisé à la base de l'ampoule de croissance une petite pointe en vue de favoriser la germination du cristal.

Le lingot source est alors à son tour introduit dans cette ampoule de croissance et le tout est scellé sous vide (5.10^{-7} Torr) après un dégazage d'une durée minimale de 12 heures. Nous prenons également soin de limiter au maximum le volume mort dans cette ampoule.

La quantité de zone de solvant a été calculée pour qu'après dissolution d'une fraction du lingot source, le liquide près de l'interface de solidification ait la composition du liquide qui est en équilibre thermodynamique avec le solide à cristalliser à la température fixée T. Après une courte période transitoire, l'obtention d'un régime de croissance permanent permet l'élaboration d'un lingot homogène, de composition contrôlée.

La faible vitesse de croissance choisie égale à 4mm/jour (cette vitesse est limitée par la cinétique de diffusion des particules de l'interface de dissolution vers l'interface de cristallisation) alliée à un fort gradient de température à l'interface de cristallisation de l'ordre de $60^\circ\text{C}/\text{cm}$, permettent l'obtention de monocristaux de haute qualité et de grande taille.

De plus, il est particulièrement important de noter que les matériaux peuvent être élaborés à des températures inférieures à la température de fusion, permettant ainsi d'étudier les écarts à la stœchiométrie.

L'orientation des cristaux obtenus est, dans la plupart des cas, telle que l'axe du tirage correspond à la direction perpendiculaire à l'axe c de la maille hexagonale, ainsi les plans de clivage sont parallèles à l'axe de croissance.

I.3 Recuits de saturation et contrôle des écarts à la stœchiométrie

Les échantillons destinés à subir les traitements de saturation sont obtenus par découpe des lingots T.H.M. sous forme de disques de 3 à 7 mm d'épaisseur. Ces coupes sont effectuées à l'aide d'une scie à fil utilisant un mélange de carborundum et de glycérine, pour limiter l'endommagement des monocristaux. Les rondelles d'épaisseur voisine de 3 mm sont utilisées directement et serviront à effectuer les mesures des différentes propriétés perpendiculairement à l'axe c du cristal. Les rondelles plus épaisses sont clivées et nous permettent d'obtenir des échantillons pour les mesures des propriétés parallèlement à l'axe c.

Les traitements de saturation ont pour but d'obtenir différents échantillons représentatifs des écarts à la stœchiométrie maximum de la phase solide des diverses solutions solides étudiées.

Pour illustrer cette technique, nous nous référons à la figure 6 qui représente un plan parallèle à l'axe des températures passant par la solution solide considérée et contenant la conode à la température du recuit T.

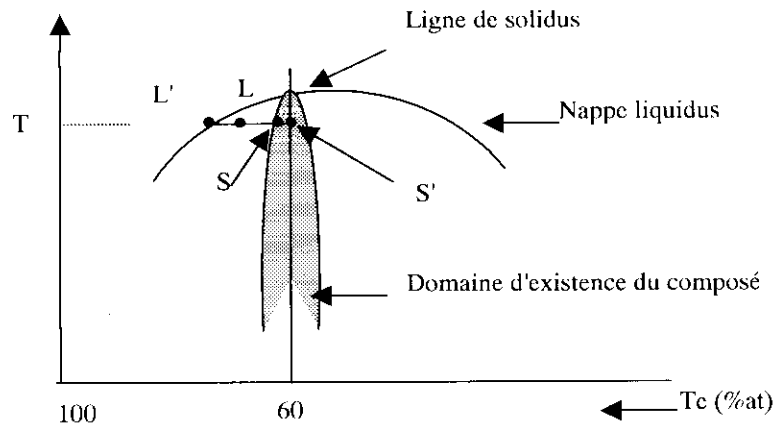


Figure 6 : Représentation schématique du principe des recuits de saturation

Nous allons donc mettre en présence un échantillon solide mono cristallin, dont la composition est représentée par le point S' sur la figure 6, avec une source binaire ou ternaire de saturation de composition choisie et représentée par le point L sur cette même figure. L'ensemble est scellé sous vide dans une ampoule de quartz et introduit dans un four isotherme à la température T . La source de saturation est donc choisie d'une part sur la conode $L'S$ et d'autre part, de telle façon qu'elle soit à l'état liquide - solide. Cette source de saturation a été auparavant réduite en poudre.

Le système obtenu de cette manière étant mono variant, l'échantillon de composition initiale S' atteint, par diffusion d'atomes en phase vapeur, la limite de la phase solide à la température T de saturation (point S sur la figure 6). Les temps de saturation ont été fixés à une semaine de façon à atteindre l'équilibre thermodynamique sur la ligne du solidus, l'échantillon saturé est alors homogène en volume.

A la fin du processus de saturation l'ampoule est trempée à l'eau.

I.4 Caractérisation thermoélectrique à température ambiante

Les échantillons obtenus après recuit de saturation sont polis au papier 1200 de manière à obtenir deux faces parallèles et brasés entre deux disques de cuivre de section légèrement supérieure à celle des échantillons. Les échantillons sont d'abord nickelés au tampon, de façon à réaliser une barrière à la diffusion du cuivre, puis étamés avec un eutectique bismuth-étain. Les mêmes opérations sont réalisées sur les disques de cuivre. Le chauffage de l'ensemble vers 160°C permet alors la réalisation de la brasure.

La résistance électrique de contact d'une jonction a été estimée à partir de celle mesurée sur un ensemble d'une dizaine de disques de cuivre brasés directement les uns sur les autres; elle est inférieure à 1% de la résistance mesurée sur nos matériaux.

I.4.1 Mesure de la résistivité électrique

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

$$\Delta V = RI + \alpha\Delta T \quad (12)$$

$$\text{avec } \rho = \frac{RS}{\delta} \quad (13)$$

Toutefois, le temps nécessaire à l'établissement d'un gradient de température est suffisamment long pour permettre de réaliser une mesure du terme ohmique RI à l'instant de l'établissement du courant.

I.4.2 Mesure du coefficient de Seebeck

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

$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (14)$$

où ΔV représente la différence de potentiel mesurée aux bornes de l'échantillon et ΔT la différence de température entre ces deux points, α s'exprime donc en VK^{-1} . Lorsque le matériau à caractériser n'est ni un bon conducteur électrique, ni un bon conducteur thermique, nous pouvons considérer que lorsqu'il est brasé entre deux disques de cuivre, les températures aux bornes de l'échantillon sont les mêmes que celles des disques de cuivre. Il est de même pour le potentiel.

La différence de température est obtenue en plaçant l'échantillon entre une source chaude (chauffage électrique) et une source froide (circulation d'eau). Les températures sont repérées à l'aide de sondes platine 100Ω à 0°C placées dans des trous prévus à cet effet dans les disques de cuivre et enduites de graisse pour assurer un bon contact thermique.

Le dispositif utilisé pour mesurer le coefficient de Seebeck est représenté sur la figure 7. Les différents contacts sont réalisés par pression et par utilisation de la graisse conductrice. L'originalité de cet appareil réside dans sa conception mécanique qui permet de maintenir les échantillons sans contrainte de cisaillement tout en exerçant une force comprise entre 100 et 1000N grâce à un ressort étalonné maintenu dans sa tête. Le bloc de cuivre constituant la source chaude est chauffé par une tension alternative réglable et la source froide est constituée d'un bloc de cuivre refroidi par une circulation d'eau. La différence de température ainsi obtenu est de l'ordre de 15 à 20K pour une température moyenne de l'échantillon voisine de 300K.

IL faut noter que si la mesure de la différence de potentiel ne pose pas de problème particulier, il n'en est pas de même en ce qui concerne la mesure de la différence de température ΔT . Les sources d'erreurs les plus importantes résident dans le cas où le gradient de température n'est pas rigoureusement dirigé suivant la direction dans laquelle s'effectue la mesure. En effet, il existe des pertes thermiques par conduction le long des branches des sondes platine (pertes dissymétriques d'une sonde à l'autre, les deux sondes n'étant pas à la même température), ainsi que les pertes par convection et par rayonnement. Ces pertes thermiques modifient le gradient de température qui règne dans l'échantillon.

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

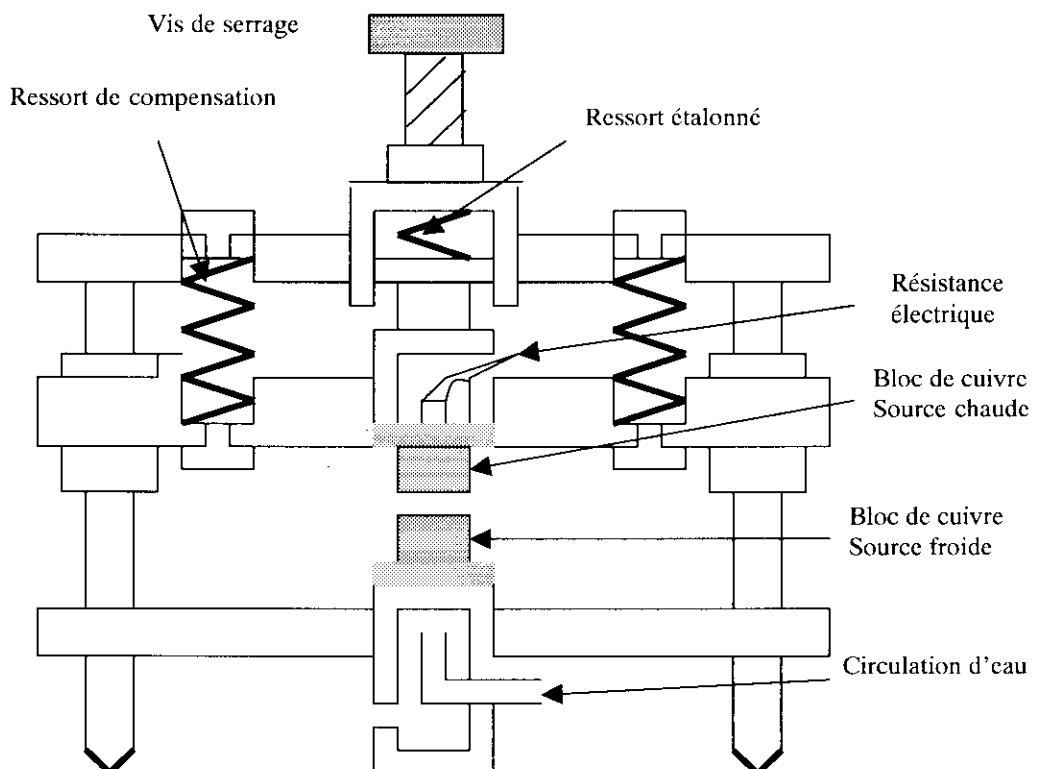


Figure 7 : Le dispositif de mesure de α et de λ

I.4.3 Mesure de la conductivité thermique

La conductivité thermique λ d'un solide est définie par rapport au flux de chaleur J traversant un barreau où règne un gradient de température :

$$J = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (15)$$

où λ est mesuré en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

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

En pratique, deux échantillons, l'un à tester noté (1), l'autre étalon noté (2), sont placés en série entre une source chaude et une source froide. La méthode comparative est fondée sur la conservation du flux : le flux de chaleur provenant de la source chaude traverse les deux échantillons et ceci se traduit par la relation :

$$\lambda_1 \frac{\Delta T_1 S_1}{\delta_1} = \lambda_2 \frac{\Delta T_2 S_2}{\delta_2} \quad (16)$$

où ΔT_1 et ΔT_2 désignent les différences de températures relevées par les sondes platine (Pt_1 , Pt_2 , Pt_3) ; λ_1 et λ_2 les conductivités thermiques des deux échantillons et S_1 , S_2 et δ_1 , δ_2 leurs sections et épaisseurs respectives.

Nous pouvons donc écrire :

$$\lambda_1 = \lambda_2 \frac{\Delta T_2 S_2 \delta_1}{\Delta T_1 S_1 \delta_2} \quad (17)$$

L'appareillage est identique à celui utilisé pour la mesure du coefficient de Seebeck. Deux séries de mesures sont réalisées : la première avec l'échantillon à caractériser au-dessus de l'étalon et la seconde avec l'étalon au-dessus. Quatre sondes platine (Pt_1 , Pt_2 , Pt_3 et Pt_4) sont insérées dans les disques de cuivre et permettent la mesure de ΔT_1 et de ΔT_2 . Les deux séries de mesures dont on fait la moyenne, permettent de minimiser les erreurs provenant des pertes de flux de chaleur par convection et par rayonnement qui peuvent être différentes pour l'étalon et pour l'échantillon selon leurs positions respectives.

La conductivité thermique de l'échantillon étalon est égale à $1,357 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (et donc du même ordre de grandeur que les conductivités thermiques de nos échantillons), sa section est de $152,98 \text{ mm}^2$ et son épaisseur de $1,5 \text{ mm}$. La précision de cet étalon est estimée à 3% .

1.5 Mesures électriques en fonction de la température

La méthode utilisée pour la mesure de la résistivité est la méthode de Van der Pauw [32]. Elle est appliquée sur des échantillons présentant la forme de lamelles d'épaisseur constante obtenues par clivage. Sur la figure 8 les quatre points A, B, C et D correspondent aux contacts électriques, qui sont réalisés par la brasure de quatre petits fils d'or. Le détail du calcul étant précisé en annexe C, la résistivité est donnée par :

$$\rho = \frac{\pi\delta}{\ln 2} \frac{R_{ABDC} + R_{BCDA}}{2} f \quad (18)$$

avec δ : épaisseur de l'échantillon

$$R_{ABDC} = \frac{V_D - V_C}{i_{AB}} \quad (19)$$

f : facteur géométrique.

La constante de Hall R_H est obtenue en mesurant la tension de Hall V_H aux bornes A et C lorsqu'un courant i est envoyé entre les points B et D de l'échantillon placé dans un champ magnétique B perpendiculaire à la surface de la lamelle. La valeur de R_H est donnée par la relation :

$$R_H = \frac{eV_H}{iB} \quad (20)$$

Les mesures de résistivité et d'effet Hall ont été effectuées pour la quasi-totalité des échantillons obtenus dans un domaine de températures allant de 100 à 300K. La constante de Hall a été mesurée parallèlement aux plans de clivage avec un champ magnétique perpendiculaire à ces plans et un courant électrique parallèle à ceux-ci.

Le système (représenté sur la figure 9) est composé des parties suivantes :

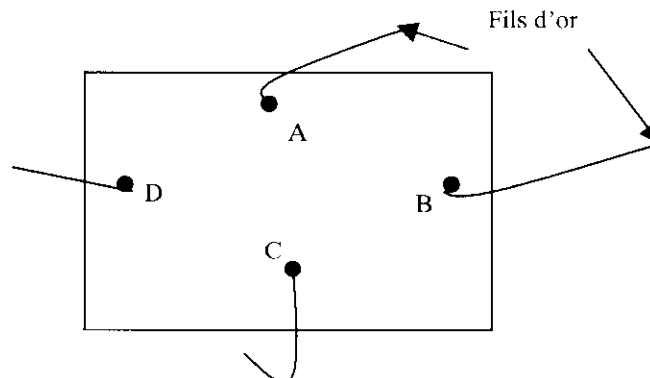


Figure 8 : Positions des contacts électriques sur l'échantillon clivé

- Un cryostat à azote liquide fonctionnant par convection muni d'une queue placée entre les pièces polaires d'un électro-aimant. Une canne avec un porte-échantillon, s'insère dans la queue du cryostat. L'échantillon est collé sur le porte échantillon avec la graisse

thermique. La régulation en température est réalisée par chauffage du gaz environnant l'échantillon et contrôlée par un régulateur de température à action P.I.D.

- Un électro-aimant et son alimentation 90V-10A. L'intensité du champ magnétique choisie est de l'ordre de 8700 Gauss.
- Une source de courant (Adret électronique).
- Un nanovoltmètre (Keithley).
- Un scanner 10 voies.
- Un régulateur de température à action P.I.D.
- Un micro-ordinateur qui pilote et coordonne l'ensemble des opérations.

Les grandeurs physiques obtenues sont la résistivité, la constante de Hall, la concentration de porteurs, la mobilité et la température de la mesure.

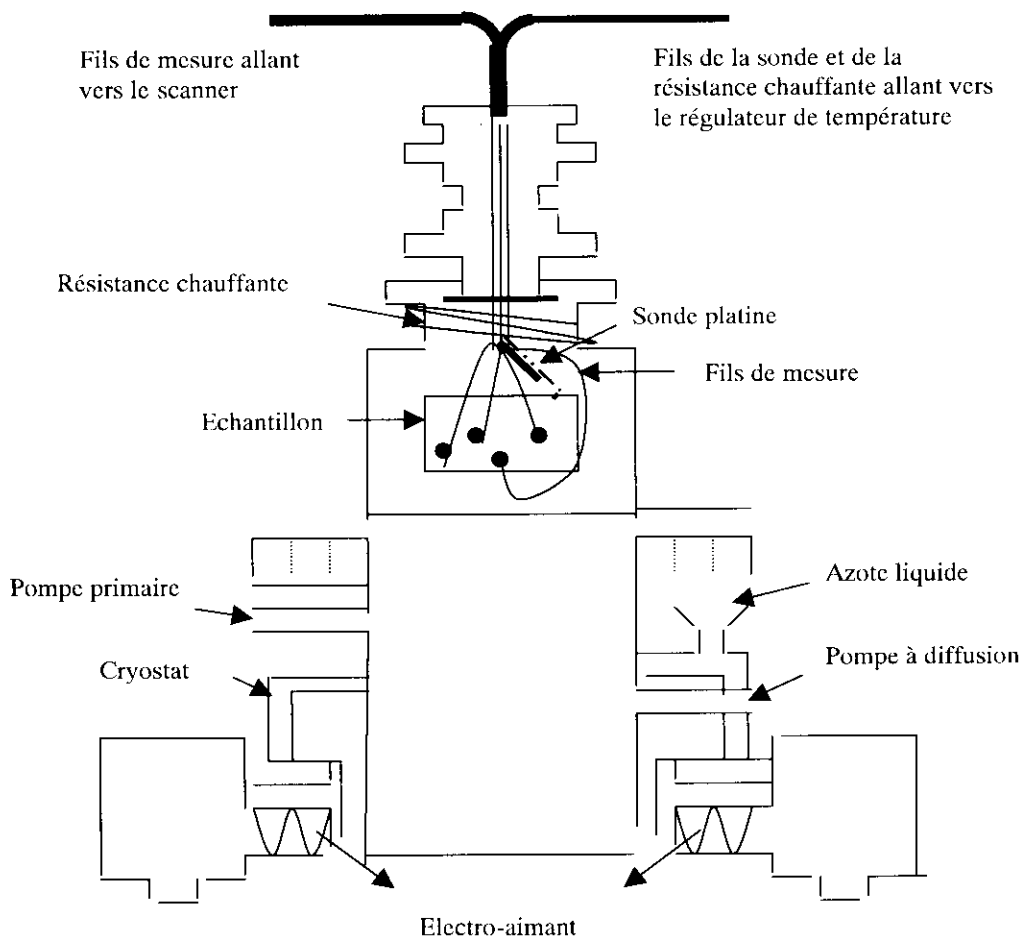


Figure 9 : Schéma de montage utilisé pour les mesures d'effet Hall

I.6 Caractérisation thermoélectrique en fonction de la température

Nous avons pu réaliser des mesures du facteur de mérite directement en fonction de la température de 100 à 300K. Ces mesures ont été effectuées par la méthode d'Harman. Un échantillon est monté sous vide dans un cryostat et traversé par un courant, le facteur de mérite Z est alors donné par la relation suivante :

$$Z = \frac{1}{T} \left(\frac{V_s}{V_0} - 1 \right) \quad (21)$$

où V_s représente la tension de saturation.

V_0 : la tension à l'établissement du courant.

T : la température de mesure.

Le principe et la mise en œuvre de cette méthode sont décrits en annexe D. Le terme V_0 représentant en fait la tension purement ohmique, ces expériences permettent également d'obtenir la résistivité électrique.

Nous avons mis au point une technique de mesure du coefficient de Seebeck en fonction de la température, toujours dans la même gamme de 100 à 300K. Pour ce faire, nous utilisons un montage analogue à celui utilisé pour la méthode d'Harman. Toutefois dans ce cas, l'échantillon est brasé entre deux disques de cuivre dont l'un est prévu pour recevoir une petite résistance. En faisant passer un courant dans cette résistance on obtient un dégagement de chaleur par effet Joule. L'autre disque de cuivre est maintenu au contact d'une source régulée à l'azote. Ainsi l'échantillon est soumis à un gradient de température ΔT , il nous suffit de mesurer la tension aux bornes pour obtenir la valeur du coefficient de Seebeck.. Le détail du montage expérimental est également décrit dans l'annexe D.

I.7 Résultats expérimentaux

Les échantillons mono cristallins des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ obtenus par la méthode T.H.M ont subi des traitements de recuit afin de les caractériser en fonction des écarts à la stœchiométrie maximum du côté riche en tellure. La partie du solidus explorée correspond à des températures allant de 550°C aux points de fusion des solutions solides $x = 0,025$, $x = 0,05$, $x = 0,10$ et $x = 0,15$. Les mesures galvano magnétiques d'effet Hall en fonction de la température, dans la plage 80K-380K, seront exposées en première partie, puis nous présenterons les résultats de la caractérisation thermoélectrique (coefficient de Seebeck, résistivité électrique, conductivité thermique et facteur de mérite) à température ambiante. L'étude des propriétés thermoélectriques en fonction de la température sera présentée en dernier lieu.

1.7.1 Etude des propriétés électriques en fonction de la température

Des mesures d'effet Hall et de résistivité électrique (par la méthode de Van Der Pauw) ont été effectuées sur des échantillons clivés et saturés le long du solidus côté riche en tellure. Les résultats obtenus concernent la variation en fonction de la température de la constante de Hall R_H , de la résistivité ρ et de la mobilité de Hall μ_H .

1.7.1.1 Constante de Hall

On peut tout d'abord signaler que quel que soit l'échantillon, dans la gamme de températures de saturation balayée, ρ est toujours négatif et cela pour toutes les solutions solides étudiées. Les monocristaux sont donc de type n (conduction par électrons).

Les variations de la constante de Hall R_H en fonction de la température de mesure sont reportées en valeur absolue sur les figures 10, 11, 12 et 13 pour les solutions solides $x = 0,025$, $x = 0,05$, $x = 0,10$ et $x = 0,15$ respectivement. On constate que globalement, la constante de Hall diminue avec la température (sauf pour la solution solide $x = 0,15$), toutefois, on peut remarquer qu'il existe un domaine de température proche de 100K où la constante de Hall reste pratiquement constante. Pour la solution solide $x = 0,15$ la constante de Hall demeure constante sur tout le domaine de température de mesure à savoir 100K à 400K. ce résultat signifie que la solution solide $x = 0,15$ est un semi-conducteur extrinsèque. Les valeurs de la constante de Hall sont comprises entre $-0,251$ et $-0,053\text{cm}^3\text{C}^{-1}$, entre $-0,0338$ et $-0,057\text{cm}^3\text{C}^{-1}$,

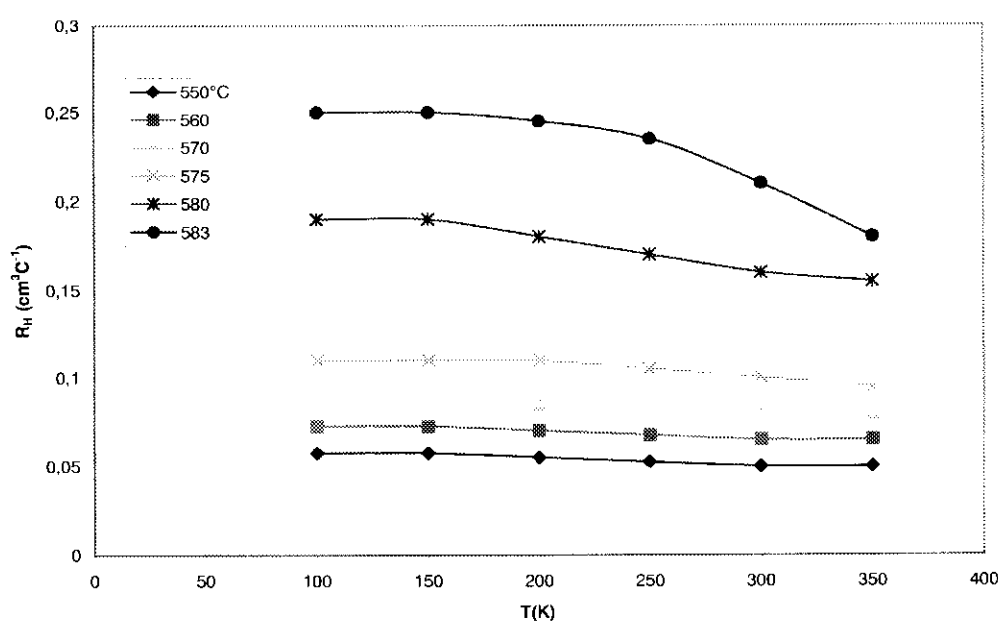


Figure A.10 : Variation de la constante de Hall R_H en fonction de la température pour la solution solide $x = 0,025$

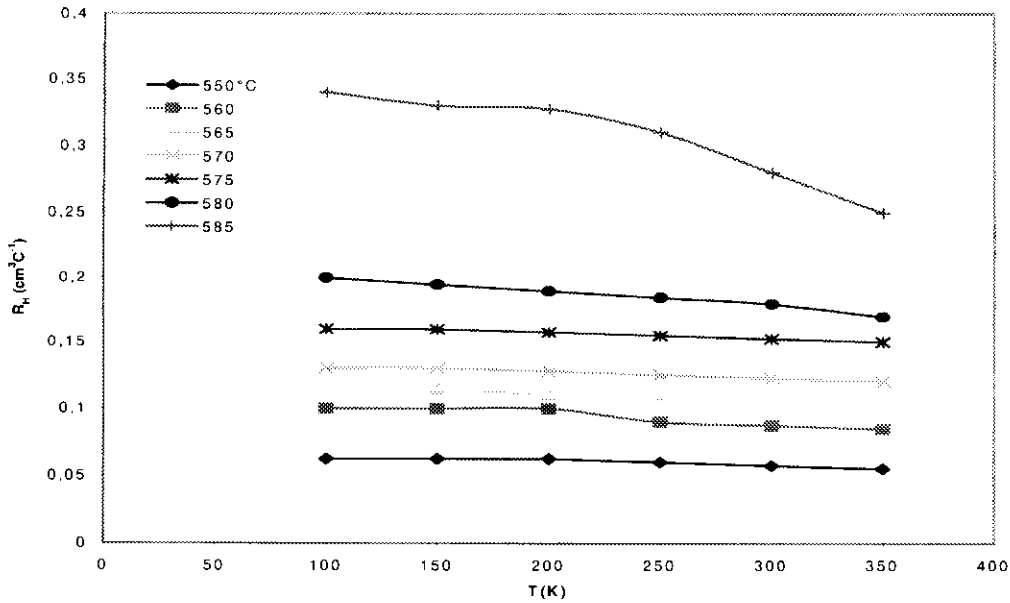


Figure 11 : Variation de la constante de Hall R_H en fonction de la température pour la solution solide $x = 0,05$

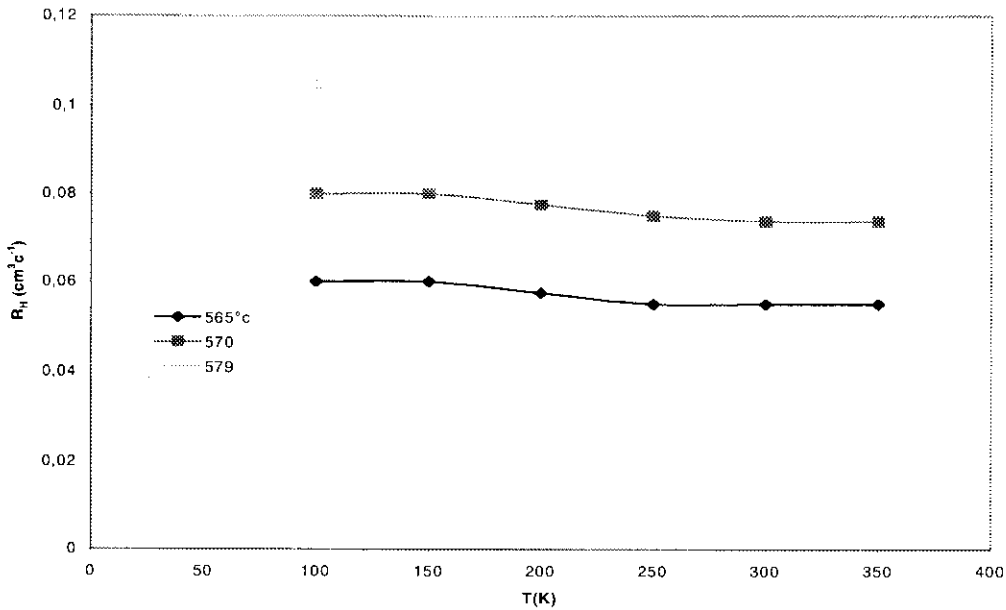


Figure 12 : Variation de la constante de Hall R_H en fonction de la température pour la solution solide $x = 0,10$

entre $-0,012$ et $0,04\text{cm}^3.\text{C}^{-1}$ et entre $-0,14$ et $0,04\text{cm}^3.\text{C}^{-1}$, respectivement pour les solutions solides $x = 0,025$, $x = 0,05$, $x = 0,10$ et $x = 0,15$. Il est important de noter sur ces figures que lorsque la température de saturation augmente, c'est à dire lorsque l'on se rapproche du changement de type, la constante de Hall augmente aussi. Ce comportement était prévisible dans la mesure où, en comparant aux résultats obtenus sur Bi_2Te_3 [24], on voit que lorsque

l'on se rapproche du point de fusion, les écarts à la stœchiométrie diminuent et donc par la même occasion la concentration de porteurs.

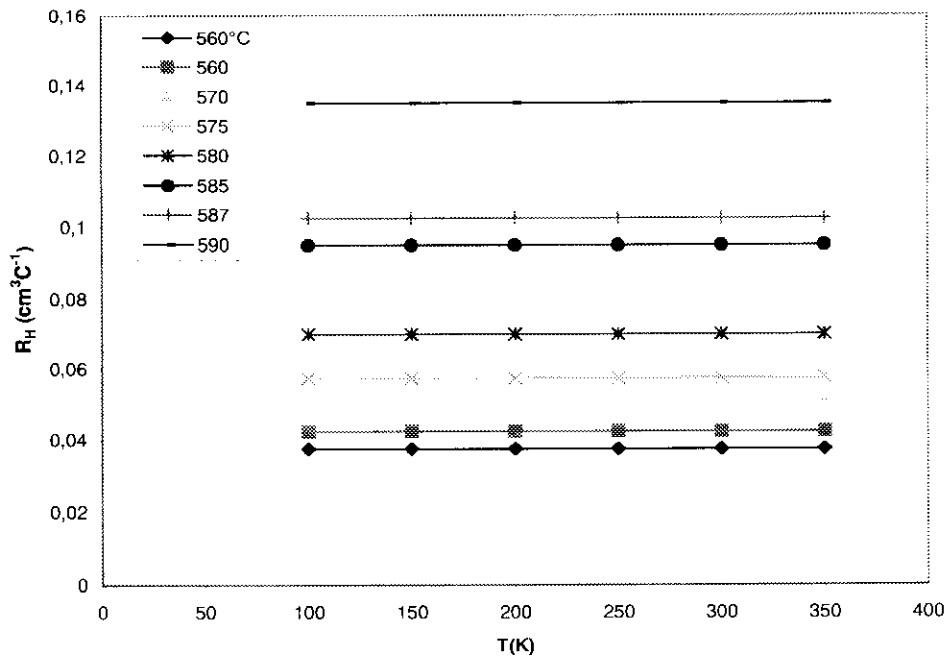


Fig 13 : Variation de la constante Hall R_H en fonction de la température pour la solution solide $x = 0,15$

1.7.1.2 Concentration de porteurs

A partir des valeurs de la constante de Hall, il est possible, comme nous l'avons déjà signalé, de déterminer une concentration de porteurs apparente n ($n = \frac{1}{R_H e}$ avec e charge de l'électron). Le résultat de ce calcul présenté sur la figure 14, nous donne donc la correspondance entre la température de saturation de l'échantillon et la valeur de la concentration de porteurs de charge, c'est à dire la limite du domaine d'existence de la solution solide en tenant compte des déviations maximales par rapport à la stœchiométrie.

La concentration de porteurs de charge diminue lorsque la température de saturation augmente, ce qui correspond bien au fait que l'on se rapproche du changement de type de conduction.

Sur la figure 14 nous avons présenté le solidus obtenu pour le composé Bi_2Te_3 [24]. Nous constatons globalement que lorsque la concentration en sélénium augmente, la concentration de porteurs de charge augmente aussi. Ce point sera développé dans le chapitre concernant l'analyse des résultats expérimentaux.

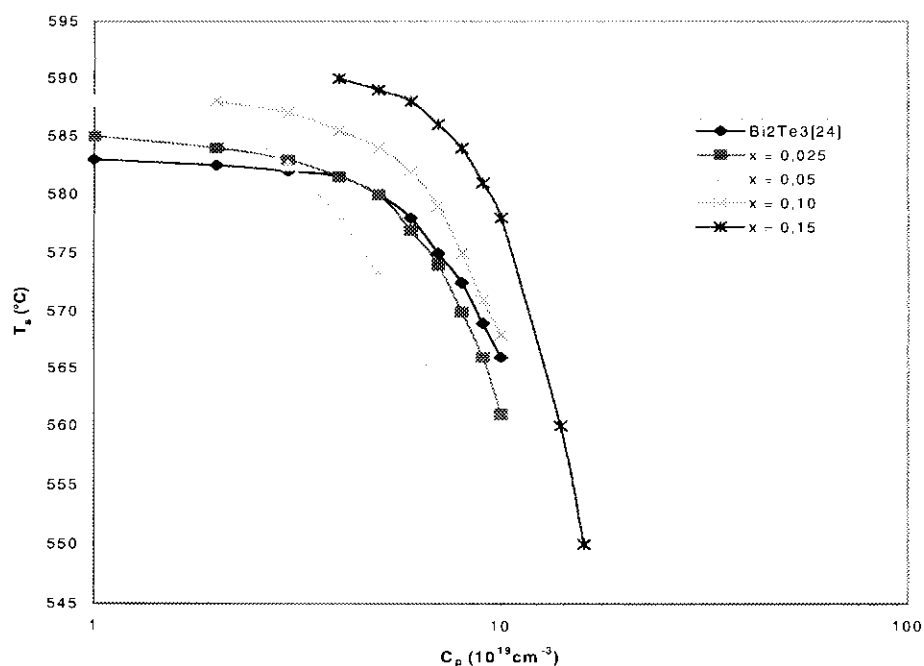


Figure 14 : Solidus en terme de concentration de porteurs pour Bi_2Te_3 et ses solutions solides avec Bi_2Se_3

1.7.1.3 Résistivité électrique

Les figures 15, 16, 17 et 18 représentent les variations en fonction de la température, de la résistivité électrique ρ pour les solutions solides $x = 0,025$, $x = 0,05$, $x = 0,10$ et $x = 0,15$ respectivement. Nous pouvons constater que ρ augmente avec la température de mesure quel que soit l'échantillon. Cette augmentation est d'autant plus rapide que la température de

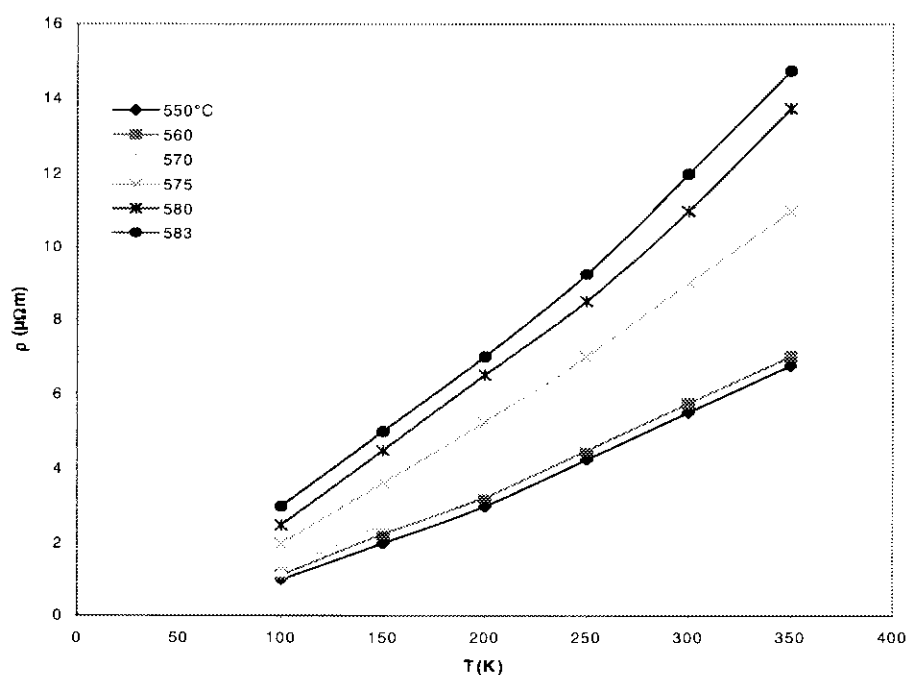


Figure 15 : Variation de la résistivité électrique en fonction de température pour la solution solide $x = 0,025$

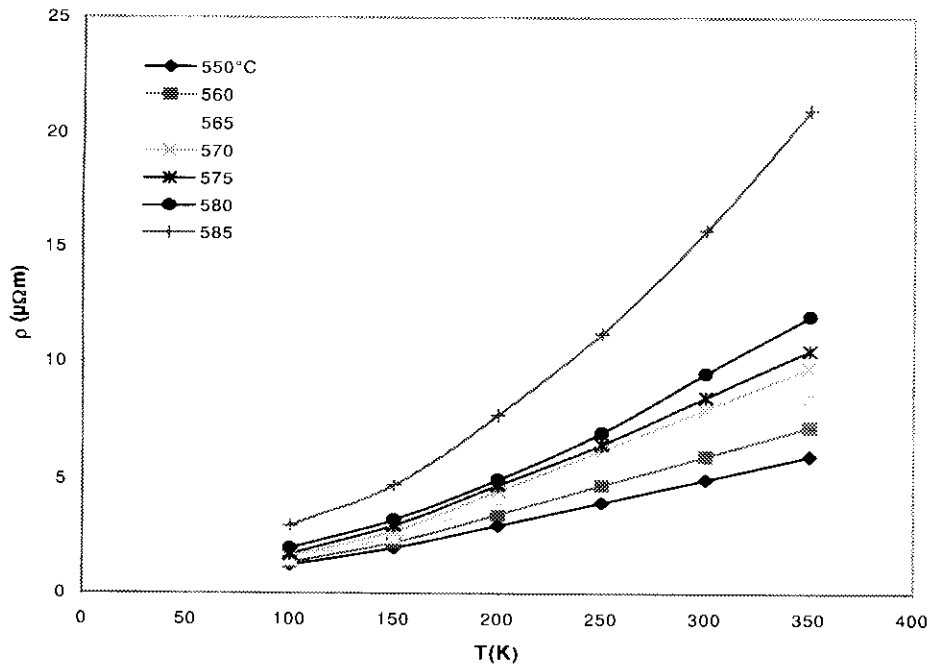


Figure 16 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la température pour la solution solide $x = 0,05$

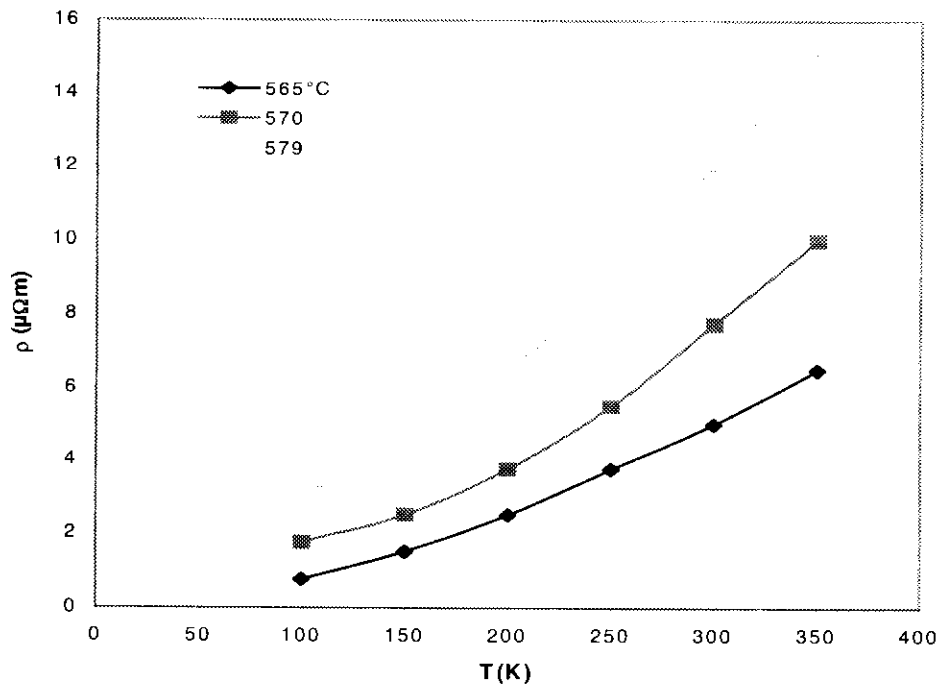


Figure 17 : Variation de la résistivité électrique en de la température pour la solution solide $x = 0,10$

saturation est élevée, c'est à dire que la concentration de porteurs est faible. Pour une même température de mesure, sur toute la gamme balayée, la valeur de la résistivité est d'autant plus élevée que la température de saturation est élevée, ceci est dû au fait que les écarts à la stœchiométrie diminuent et que la concentration des porteurs de charge responsables de la conduction diminue.

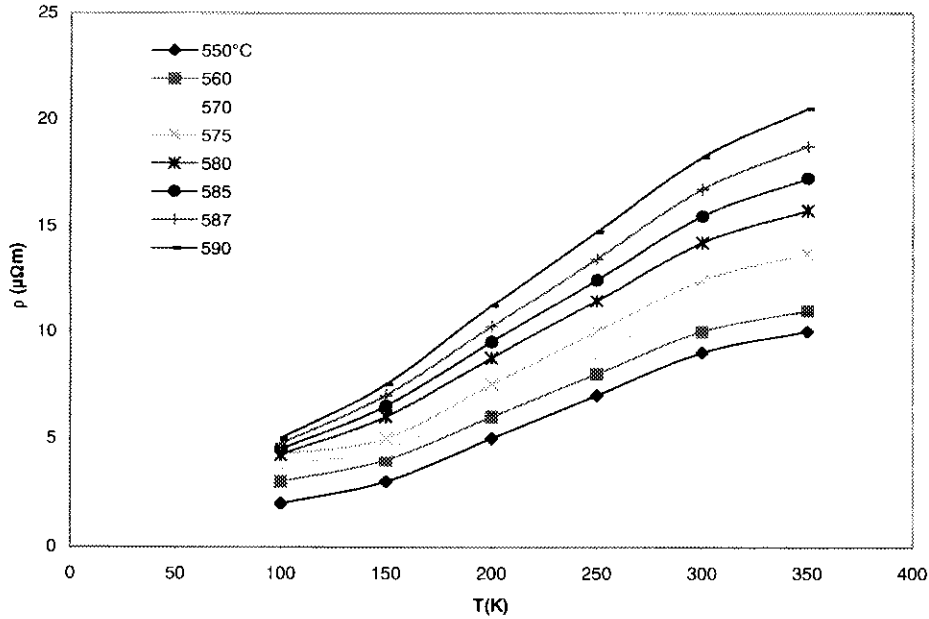


Figure 18 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la température pour la solution solide $x = 0,15$

I.7.1.4 Mobilité de Hall

Les figures 19, 20, 21 et A.22 présentent l'évolution de la mobilité de Hall en fonction de la température de mesure, pour chaque température de saturation pour les solutions solides $x = 0,025$, $x = 0,05$, $x = 0,05$ et $x = 0,15$ respectivement. La mobilité diminue quand la température de mesure augmente quel que soit l'échantillon, ceci est une conséquence du

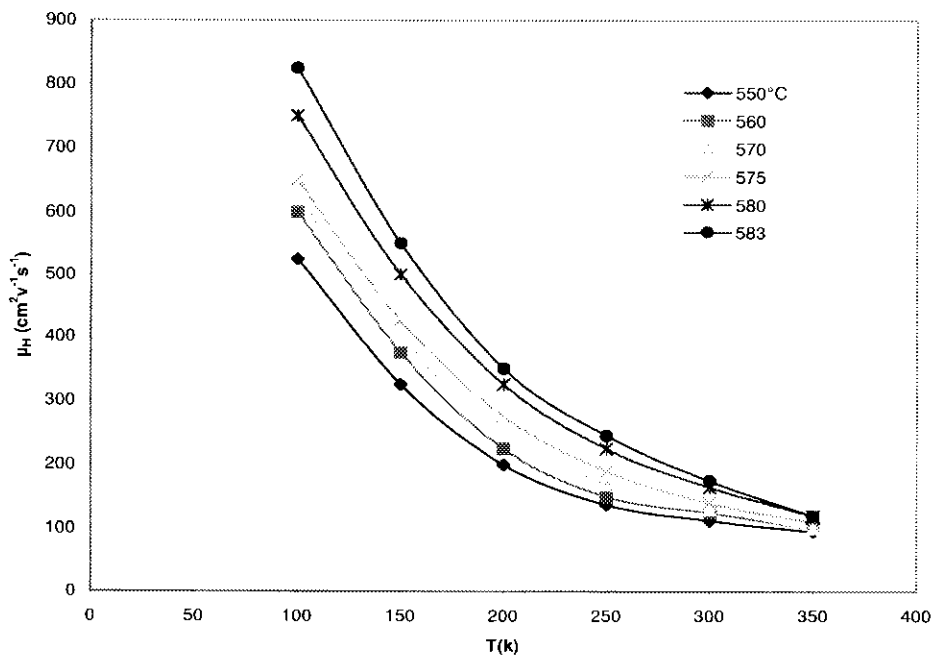


Figure 19 : Variation de la mobilité de Hall en fonction de la température pour la solution solide $x = 0,025$

mécanisme de transport sur lequel nous reviendrons dans l'analyse des résultats. Pour une même température de mesure, on constate que la mobilité est d'autant plus élevée que la température de saturation est élevée. Ceci est toujours lié au nombre de porteurs de charge qui diminue quand la température de saturation augmente.

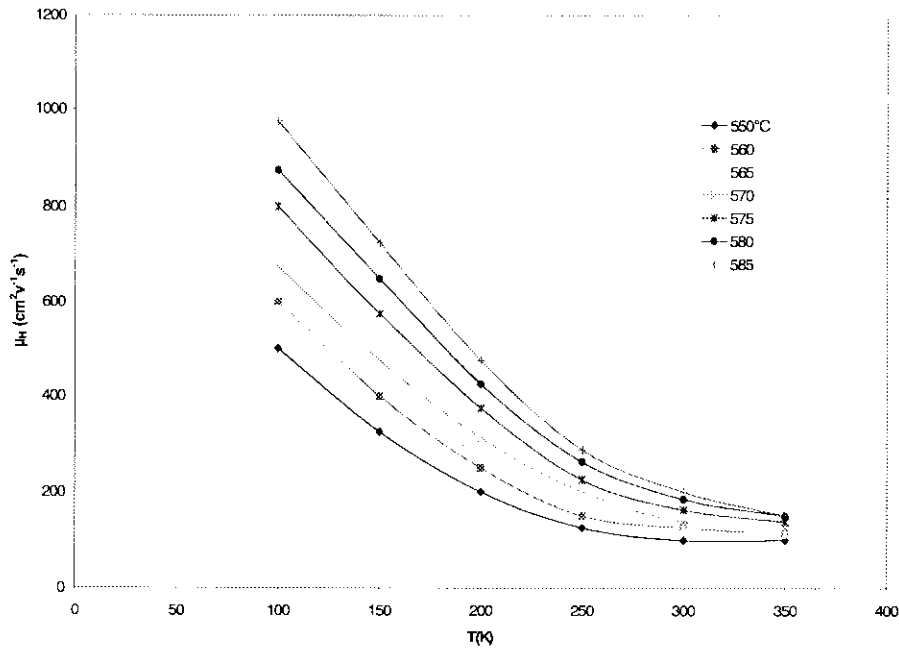


Figure 20 : Variation de la mobilité de Hall en fonction de la température pour la solution solide $x = 0,05$

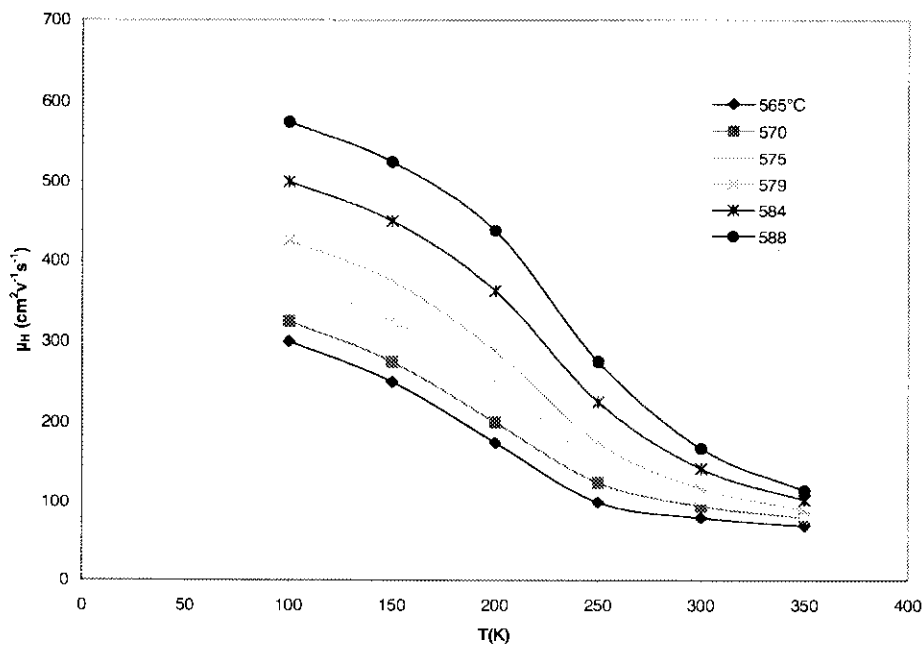


Figure 21 : Variation de la mobilité de Hall en fonction de la température pour la solution solide $x = 0,10$

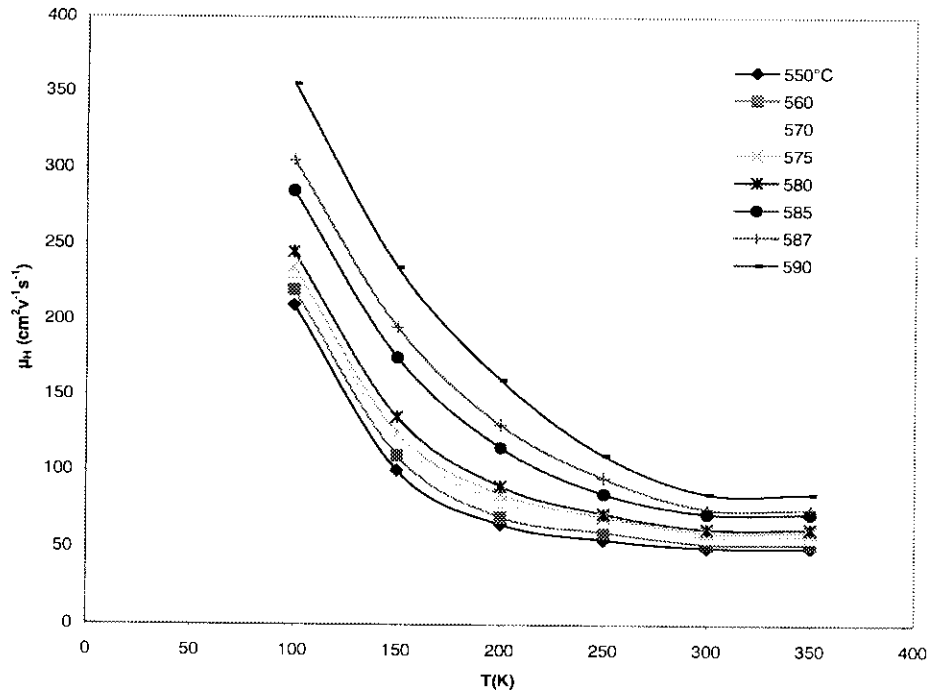


Figure 22 : Variation de la mobilité de Hall en fonction de la température pour la solution solide $x = 0,15$

I.7.2 Caractérisation thermoélectrique à 300K

La caractérisation thermoélectrique des différentes solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ a été obtenue pour des échantillons massifs ayant subi des recuits de saturation à des températures supérieures à 550°C du côté riche en tellure. Connaissant le solidus en termes d'écart à la stœchiométrie. Les résultats présentés concernent les évolutions du coefficient Seebeck α , de la résistivité électrique ρ , de la conductivité thermique λ et du facteur de Z , calculé à partir des trois grandeurs, en fonction de la concentration de porteurs de charge.

Les valeurs obtenues pour ces différents paramètres figurent dans le tableau 3, pour les solutions solides $x = 0,025$, $x = 0,05$, $x = 0,10$ et $x = 0,15$ respectivement.

I.7.2.1 Coefficient de Seebeck

Les variations du coefficient de Seebeck α en fonction de la concentration de porteurs sont représentées sur la figure 23, pour les solutions solides $x = 0,025$, $0,05$, $x = 0,10$ et $x = 0,15$. On constate que pour chaque échantillon, la valeur de α est négative ce qui prouve que tous les échantillons sont de type n. La valeur absolue du coefficient de Seebeck diminue lorsque les écarts à la stœchiométrie augmentent.

2,5	$T_s(^{\circ}\text{C})$	550	560	565	570	575	580	583	/
	$C_{p_{300k}} (10^{19}\text{cm}^{-3})$	12,5	9,9	8,7	8,4	6,8	4,3	3,2	/
	$\alpha (\mu\text{V.K}^{-1})$	-160	-187	-186	-189	-201	-230	-246	/
	$\rho (\mu\Omega.\text{m})$	5,4	6,9	7	7,1	8,25	11,05	14,8	/
	$\lambda(\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$	2,15	2,05	1,97	1,95	1,8	1,66	1,62	/
	$Z (10^{-3}.\text{K}^{-1})$	2,2	2,2	2,51	2,58	2,72	2,89	2,52	/
	5	$T_s(^{\circ}\text{C})$	550	560	565	570	575	580	585
$C_{p_{300k}} (10^{19}\text{cm}^{-3})$		10	7,3	6,3	5,7	4,7	4	2,5	/
$\alpha (\mu\text{V.K}^{-1})$		-175	-197	-203	-207	-215	-223	-243	/
$\rho (\mu\Omega.\text{m})$		6,7	8,3	9,2	9,8	10,5	11,1	16,3	/
$\lambda(\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$		1,95	1,83	1,75	1,70	1,65	1,59	1,47	/
$Z (10^{-3}.\text{K}^{-1})$		2,34	2,55	2,56	2,57	2,66	2,82	2,46	/
10		$T_s(^{\circ}\text{C})$	565	570	575	579	582	584	588
	$C_{p_{300k}} (10^{19}\text{cm}^{-3})$	11	8,3	7	6,5	5,6	4,4	1,5	/
	$\alpha (\mu\text{V.K}^{-1})$	-195	-212	-223	-242	-253	-268	-314	/
	$\rho (\mu\Omega.\text{m})$	8,6	10	11,7	14	16,5	19	37	/
	$\lambda(\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$	1,8	1,74	1,61	1,55	1,46	1,47	1,48	/
	$Z (10^{-3}.\text{K}^{-1})$	2,4	2,6	2,65	2,7	2,65	2,57	2,8	/
	15	$T_s(^{\circ}\text{C})$	550	560	570	575	580	585	587
$C_{p_{300k}} (10^{19}\text{cm}^{-3})$		15,5	13,9	12	10,5	8,9	6,9	6,2	4,5
$\alpha (\mu\text{V.K}^{-1})$		-168	-186	-198	-208	-216	-230	-237	-248
$\rho (\mu\Omega.\text{m})$		7,4	8,5	9,4	10,8	12,2	13,9	15,3	16,9
$\lambda(\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$		1,78	1,71	1,65	1,57	1,48	1,43	1,41	1,43
$Z (10^{-3}.\text{K}^{-1})$		2,15	2,4	2,5	2,55	2,6	2,7	2,6	2,5

Tableau 3 :Grandeurs thermoélectriques à 300K pour les solutions solides

 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ étudiées.

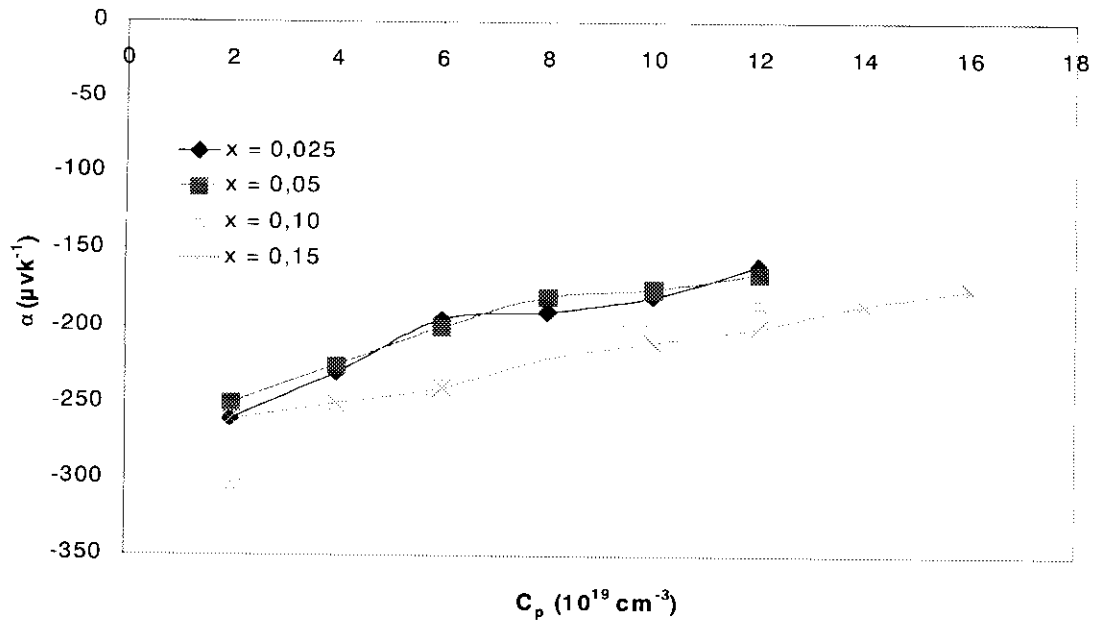


Figure 23 : Variation du coefficient de Seebeck des solutions solides avec la concentration de porteurs à 300k

1.7.2.2 Résistivité électrique

Les variations de la résistivité électrique ρ avec la concentration de porteurs sont reportés sur la figure 24, pour les solutions solides $x = 0,025$, $x = 0,05$, $x = 0,10$ et $x = 0,15$. La résistivité diminue lorsque la concentration de porteurs augmente, c'est à dire lorsque l'on s'éloigne du changement de type, ce qui paraît tout à fait normal.

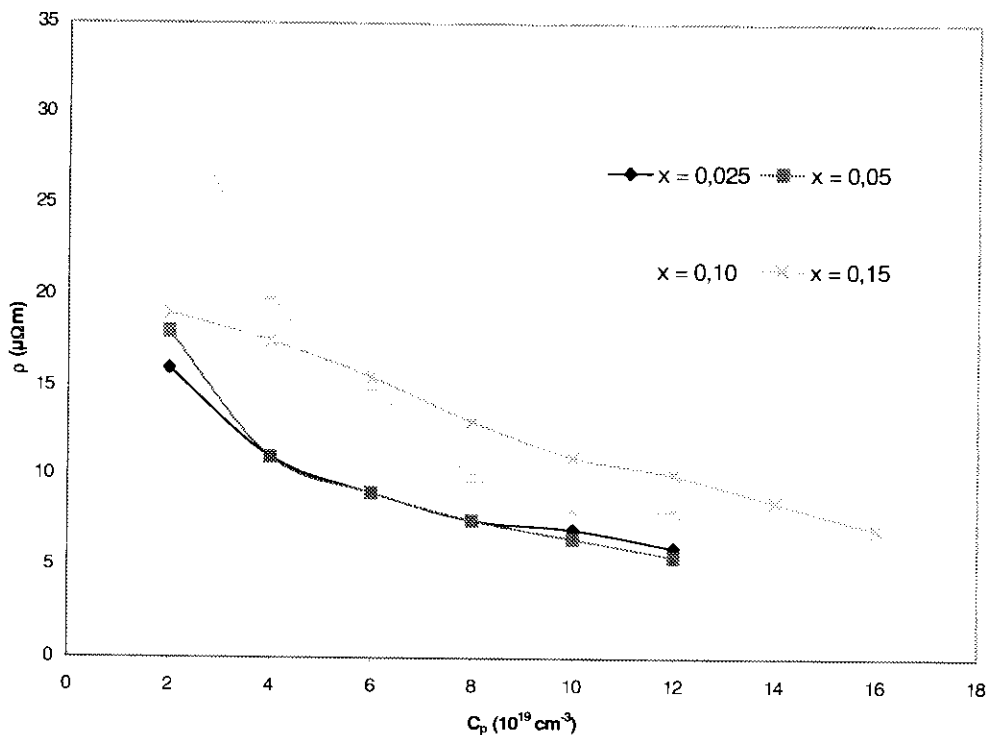


Figure 24 : Variation de la résistivité électrique des solutions solides avec la concentration de porteurs à 300K

I.7.2.3 Conductivité thermique

La figure 25, présente les variations de la conductivité thermique λ en fonction de la concentration de porteurs pour les solutions solides $x = 0,025$, $x = 0,05$, $x = 0,10$ et $x = 0,15$. On peut noter que pour les solutions solides $x = 0,025$ et $x = 0,05$ la conductivité thermique croît lorsque la concentration de porteurs augmente. Par contre le comportement de la conductivité thermique des solutions solides $x = 0,10$ et $x = 0,15$ est un peu plus complexe à définir, globalement elle diminue lorsque les écarts à la stœchiométrie diminuent, mais à faible concentration de porteurs elle remonte légèrement.

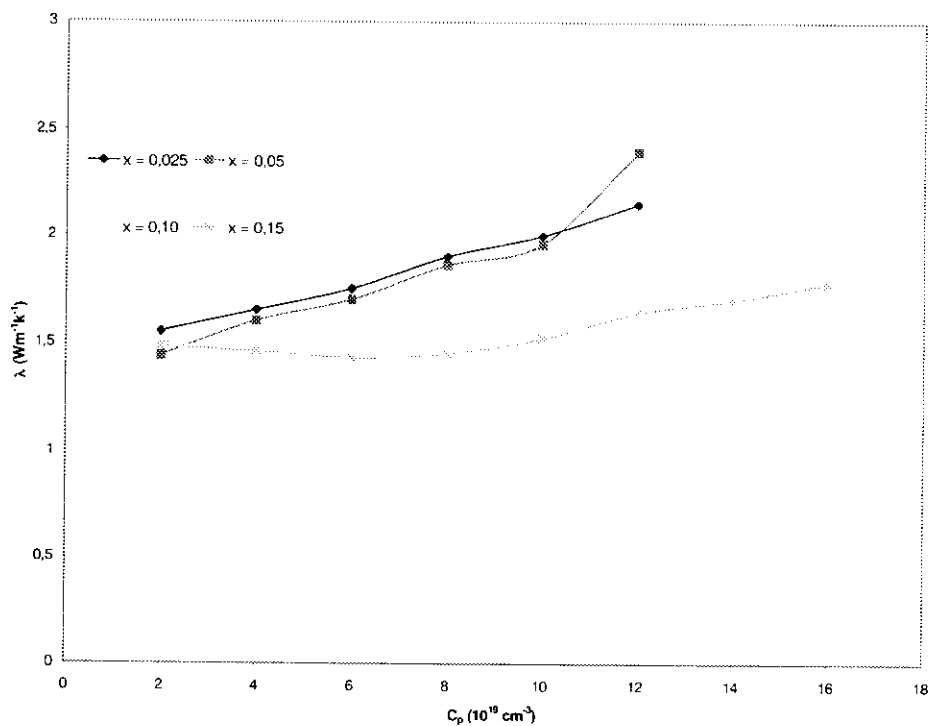


Figure 25 : Variation de la conductivité thermique des solutions solides avec la concentration de porteurs à 300K

I.7.2.4 Facteur de mérite

La figure 26, représente les variations du facteur de mérite Z en fonction de la concentration de porteurs pour les solutions solides $x = 0,025$, $x = 0,05$, $x = 0,10$ et $x = 0,15$ respectivement. La valeur maximale de $2,89 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ a été mesurée pour la solution solide $x = 0,025$, et correspond à la concentration de porteurs de $4,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Il est important de noter qu'un facteur de mérite supérieur à $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ peut être obtenu sur une gamme étendue de concentration de porteurs de charge (4 à $12 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), contrairement à ce qui a été observé pour Bi_2Te_3 [37].

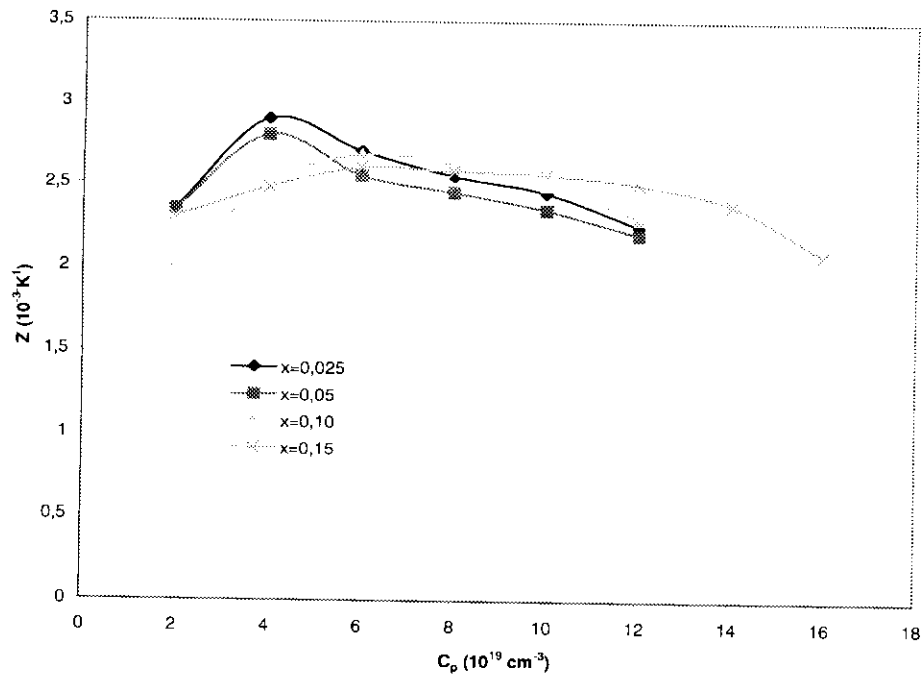


Figure 26 : Variation du facteur de mérite des solutions solides avec la concentration de porteurs à 300K

1.7.3 Propriétés thermoélectriques en fonction de la température

L'évolution du facteur de mérite ainsi que celle de la résistivité électrique en fonction de la température de mesure ont été évaluées directement grâce à l'application de la méthode Harman sur des échantillons massifs dans la direction parallèle aux plans de clivage. Par une méthode similaire, l'évolution du coefficient Seebeck a pu elle aussi mesurée. De ces mesures a pu être déduite l'évolution de la conductivité thermique.

Les résultats concernant l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la température ne sont pas exposés ici puisqu'ils sont similaires à ceux obtenus par la méthode de Van der Pauw.

1.7.3.1 Coefficient de Seebeck

La figure 27, présente l'évolution du coefficient de Seebeck en fonction de la température de mesure pour les solutions solides $x = 0,025$, $x = 0,10$ et $x = 0,15$. La valeur absolue du coefficient de Seebeck augmente quand la température de mesure augmente.

1.7.3.2 Facteur de mérite

La figure 28, présente l'évolution du facteur de mérite Z en fonction de la température de mesure pour les solutions solides $x = 0,025$, $x = 0,10$ et $x = 0,15$.

Il est à noter que les valeurs maximales sont mesurées à température ambiante, ce qui justifie l'utilisation de ce type de matériau pour la réfrigération à effet Peltier à température ambiante alors que les valeurs de ce facteur de mérite chutent pour des températures inférieures à 250K.

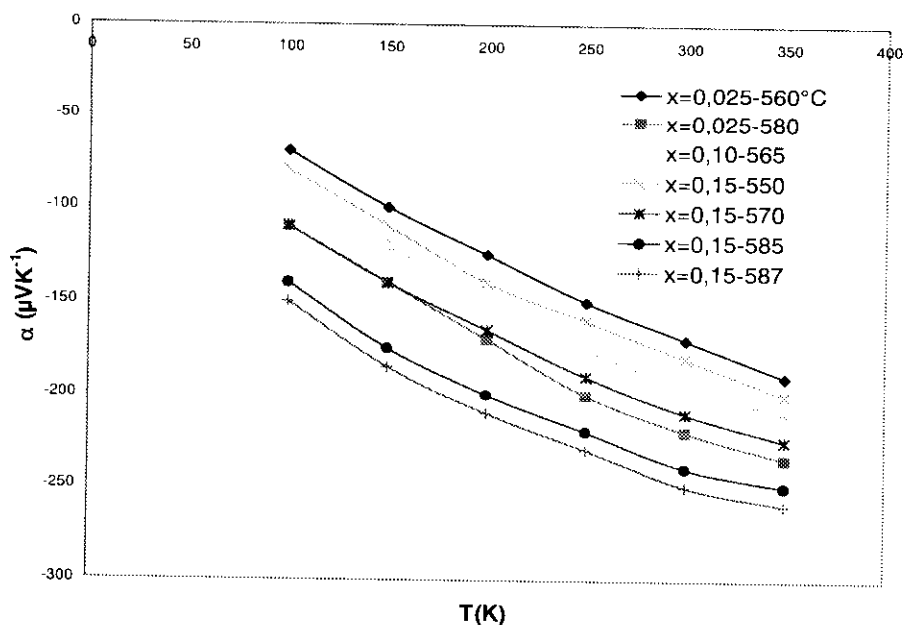


Figure 27 : Variation du coefficient de Seebeck des solutions solides en fonction de la température

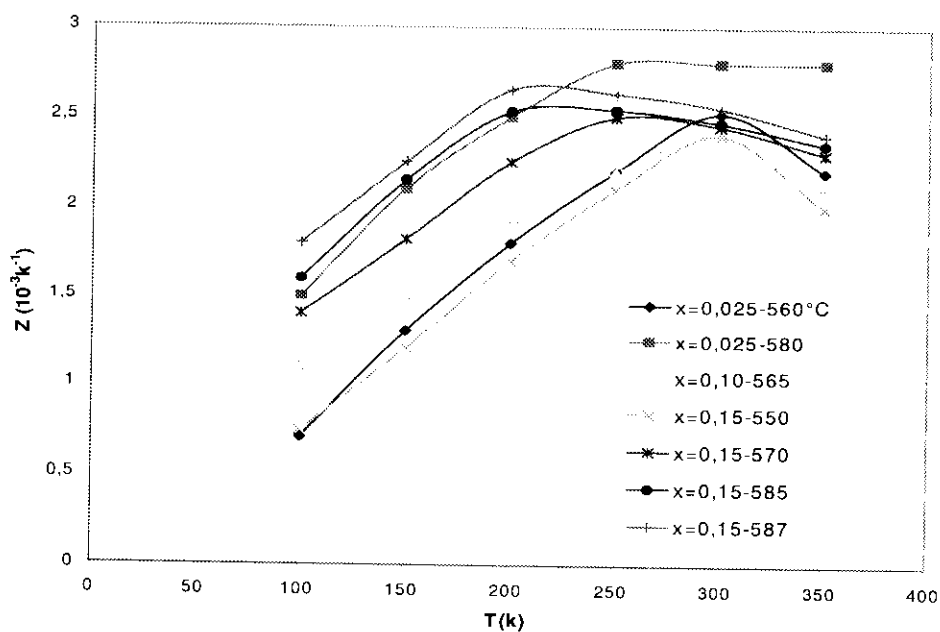


Figure 28 : Variation du facteur de mérite des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ en fonction de la température

I.7.3.3 Conductivité thermique

L'évolution de la conductivité thermique estimée à partir des valeurs de α , ρ et Z en fonction de la température de mesure est présentée sur la figure 29 pour les solutions solides $x = 0,025$ et $x = 0,15$. Elle diminue quand la température augmente et se stabilise à température ambiante.

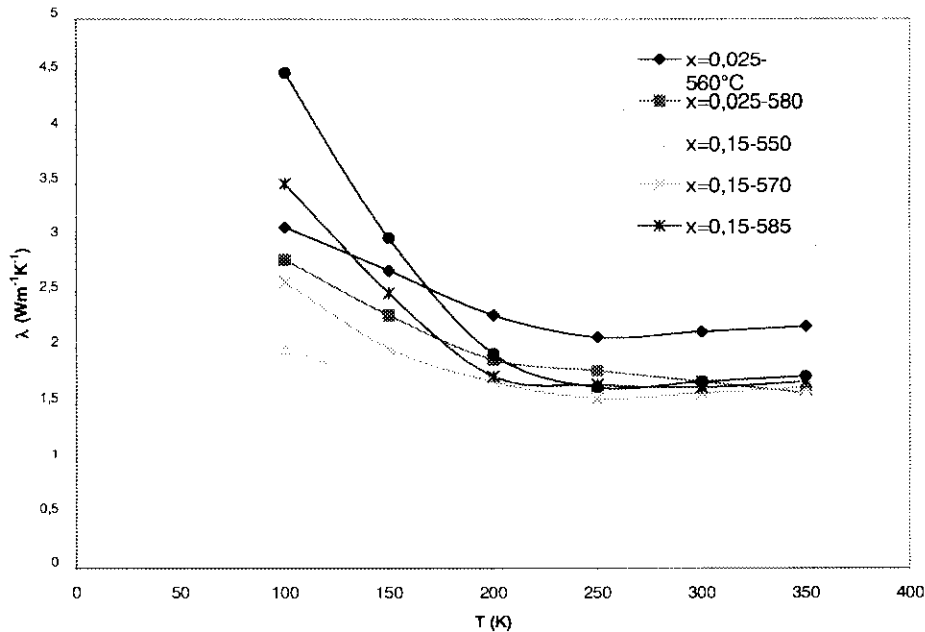


Figure 29 : Variation de la conductivité thermique des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ en fonction de la température

I.8 Analyse des résultats

Nous tentons dans ce paragraphe d'analyser nos résultats expérimentaux en étudiant, d'une part les propriétés de transport des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ et d'autre part, l'influence de la teneur en sélénium sur les performances de ces matériaux.

I.8.1 Propriétés de transport

Le mécanisme de diffusion des porteurs de charge est un des facteurs déterminant des propriétés thermoélectriques et électriques d'un matériau.

Les différents processus de diffusion tels que les vibrations du réseau, les impuretés neutres ou ionisées, les défauts etc... ont lieu simultanément et participent différemment suivant la température, la concentration de porteurs et le degré de perfection du cristal. Il est difficile de séparer les différents effets, surtout que pour Bi_2Te_3 et ses solutions solides viennent s'ajouter des mécanismes dus à la présence d'atomes iso électroniques et à l'anisotropie des propriétés physiques. Cependant, sans tenir compte de l'anisotropie de l'effet

Hall par exemple, on peut estimer les valeurs absolues de la mobilité, de la concentration apparente et de la masse effective des porteurs de charge à partir des mesures électroniques.

Les conductivités thermique et électrique, le coefficient Seebeck et la mobilité des porteurs s'expriment en fonction d'un temps de relaxation caractéristique du processus de diffusion. Ce temps de relaxation que l'on peut considérer comme isotrope dépend de l'énergie des porteurs de charge et de la température.

L'étude des lois de comportement des porteurs de transport en fonction de la température et de la concentration de porteurs peut nous donner des renseignements sur les mécanismes de diffusion dans le matériau. A ce titre la solution solide $x = 0,15$ est intéressante à analyser car quelle que soit la valeur de la concentration de porteurs elle est constante de 100K à 300K.

1.8.1.1 Comportement de la mobilité des porteurs de charge et de la conductivité électrique en fonction de la température

La mobilité des porteurs de charge peut être exprimée selon (annexe B) :

$$\mu = \frac{2e}{3m^*} \langle E\tau \rangle \quad (22)$$

Avec e charge du porteur, m^* masse effective et $\langle E\tau \rangle$ temps de relaxation moyen pondéré par la valeur de l'énergie. Lorsque la température varie, la masse effective est susceptible de varier notamment à cause de la dilatation thermique du réseau. Cependant, nous allons, dans un premier temps, négliger cette variation et nous limiter aux variations du temps de relaxation.

Dans le cas des semi-conducteurs extrinsèques non dégénérés, et si le temps de relaxation du processus de diffusion est une fonction puissance de l'énergie :

$$\tau = \tau_0.E^p \quad (23)$$

Où τ_0 est une constante qui dépend de la température T .

La mobilité peut s'exprimer en terme de fonction $\Gamma(x)$:

$$\mu = \frac{2e}{m^*} (kT)^s \tau_0 \left(p + \frac{3}{2} \right) \frac{\Gamma\left(p + \frac{3}{2} \right)}{\Gamma\left(\frac{3}{2} \right)} \quad (24)$$

Où k est la constante de Boltzmann, ou simplement par :

$$\mu = \mu_0.T^{-x} \quad (25)$$

De même,

$$\sigma = \sigma_0.T^{-x'} \quad (26)$$

Les paramètres p , x et x' sont des caractéristiques du processus de diffusion des porteurs de charge et μ_0 et σ_0 sont des constantes. A partir des figures 30 et 31, Le tableau 4 regroupe les résultats concernant les valeurs des exposants x et x' pour la solution solide $x = 0,15$.

Les valeurs de x et x' sont identiques puisque la concentration de porteurs de charge est constante sur la gamme de température étudiée.

$T_s(^{\circ}\text{C})$	550	560	570	575	580	585	587	590
$C_p(10^{19} \text{cm}^{-3})$	15,5	13,9	12	10,5	8,9	6,9	6,2	4,5
x	1,08	1,14	1,18	1,21	1,23	1,25	1,28	1,31
x'	1,10	1,14	1,18	1,21	1,24	1,25	1,28	1,31

Tableau 4 : Les valeurs des exposants x et x' pour la solution solide $x = 0,15$

Les mécanismes de diffusion par les phonons acoustiques, par les impuretés ionisées et par les phonons optiques peuvent participer aux phénomènes de transport dans notre matériau.

I.8.1.1 Diffusion par les vibrations thermiques du réseau

Le temps de relaxation du mécanisme de diffusion par les vibrations acoustiques du

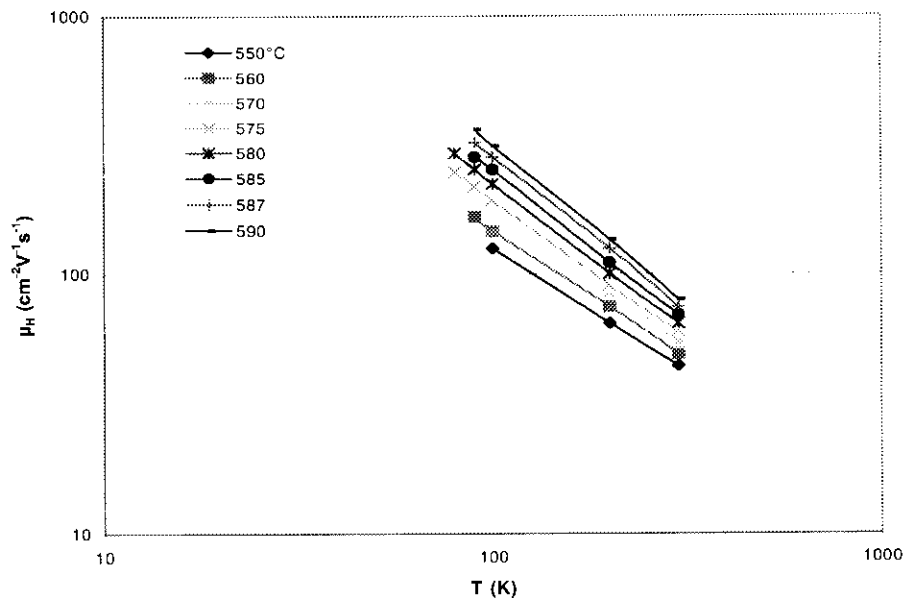


Figure 30 : Détermination du mécanisme de diffusion des porteurs : $\ln \eta$ en fonction de $\ln T$

réseau est proportionnel au facteur $\frac{E^{0.5}}{kT}$, la mobilité va donc évoluer en fonction de la température en $T^{1.5}$. Le sens physique de cette variation est très simple, le nombre de phonons acoustiques croît proportionnellement avec la température, tandis que la vitesse des porteurs de charge est proportionnelle à $T^{0.5}$. De ce fait, la probabilité de collision des électrons avec les phonons acoustiques est proportionnelle à $T^{1.5}$. Pour de fortes concentrations de porteurs de charge, le temps de relaxation dépend moins de l'énergie et la mobilité dépend alors de la température T^1 . Or, on observe que les valeurs de l'exposant x sont proches de 1 pour des concentrations de porteurs supérieures à 10^{20} cm^{-3} et que pour des concentrations de porteurs moins élevées la valeur de l'exposant x se rapproche de 1,5. On peut donc envisager que les vibrations acoustiques du réseau participent à la diffusion des porteurs de charge dans notre matériau.

Dans le cas d'une diffusion par les phonons optiques, le temps de la relaxation et la mobilité sont proportionnelles à $\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)$ où ω est la pulsation correspondant à la température de Debye caractéristique des phonons optiques. Goltsman [18] a pu montrer que c'est au sein

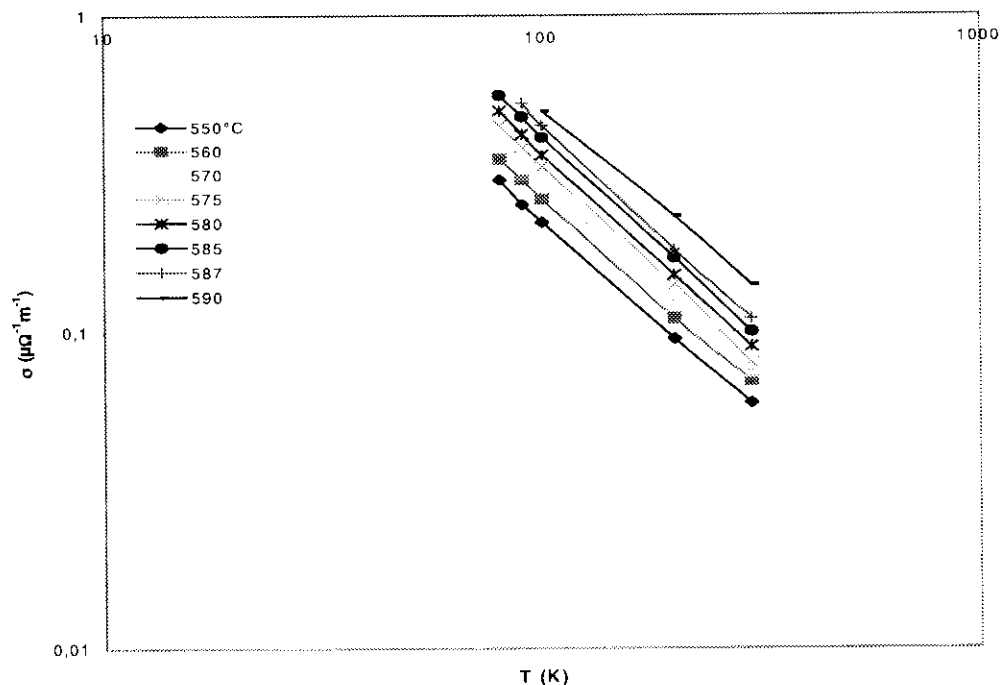


Figure 31 : Détermination du mécanisme de diffusion des porteurs : $\ln \sigma$ en fonction de $\ln T$

d'échantillons dont la composition est proche du changement de type de conduction que ce mécanisme est susceptible d'intervenir. La concentration de porteurs de charge dans notre matériau, était élevée la diffusion par les phonons optiques peut être négligée.

1.8.1.1.2 Diffusion par les impuretés ionisées

La diffusion des porteurs de charge par le champ coulombien d'un ion est nettement anisotrope et est caractérisée par un temps de relaxation proportionnel à la racine carrée de la masse effective et pour les grandes énergies à $E^{1.5}$ [43]. Ce mécanisme semble donc probable dans notre matériau, puisque les valeurs de x sont inférieures à 1,5.

1.8.1.1.3 Diffusion par les atomes d'impureté neutres et par les défauts ponctuels

Cette diffusion est due au potentiel de polarisation induit par le porteur de charge. Le temps de relaxation, dans ce cas, est indépendant de l'énergie des particules diffusées. On ne peut donc se prononcer quant à la participation des défauts à ce stade de l'analyse.

A ce stade nous pouvons revenir sur le comportement de la conductivité électrique σ . Les résultats expérimentaux montrent que σ varie approximativement en T^{-1} en fonction de la température pour les échantillons ayant des concentrations de porteurs différentes (voir figure 31). Dans l'intervalle de température comprise entre 100 et 300K on peut admettre que les variations de σ sont dues uniquement à celle de la mobilité avec la température.

La mobilité varie en presque en T^{-1} ce qui compatible avec un mécanisme de diffusion par les vibrations acoustiques du réseau. On peut considérer en effet que les échantillons étudiés ont une forte constante diélectrique et se comportent comme des semi-conducteurs fortement dopés. Dans ce cas les porteurs de charge dépendent moins de l'énergie. On observe ainsi que les valeurs de l'exposant x sont proches de 1 pour des concentrations de porteurs de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} .

L'influence de la dégénérescence peut donc contribuer à une décroissance plus rapide de la mobilité en fonction de la température. Le comportement de la mobilité doit également être influencée par la diffusion due aux atomes de sélénium qui entrent dans la composition de la solution solide.

En conclusion, on peut admettre en première approche que la diffusion des porteurs de charge par les vibrations de réseau prédomine. Ceci n'empêche pas que la diffusion due aux impuretés ionisées puisse être également présente.

1.8.1.2 Evolution du coefficient de Seebeck effectif en fonction de la température

L'analyse que nous allons poursuivre s'appuie sur le modèle de bandes sphériques qui est suffisant pour obtenir des estimations qualitatives. La structure multivallée sera prise en compte par l'intermédiaire de la masse effective de densité d'états.

Les particularités de la structure de bande pourraient être envisagées en utilisant un exposant p_{eff} au lieu de p dans l'expression $\tau = \tau_0 E^{p_{\text{eff}}}$. Certains calculs [52] montrent que pour les solutions solides à base de Bi_2Te_3 p_{eff} est compris entre -0,38 et -0,82 suivant la composition, la concentration de porteurs et la température et en supposant une diffusion par les phonons acoustiques.

Nous nous contenterons de garder ici l'exposant habituel p apparaissant dans les relations caractérisant le modèle classique. Dans ces conditions le pouvoir thermoélectrique est donné par la relation très générale ci dessous :

$$|\alpha| = \pm \frac{k}{e} \left[\frac{(2p+5)F_{2p+\frac{3}{2}}(\eta)}{(2p+3)F_{p+\frac{1}{2}}(\eta)} - \eta \right] \quad (27)$$

Où η est le niveau de Fermi réduit $\frac{E_f}{kT}$; F_i les intégrales de Fermi.

En explicitant dans le cas où la valeur du niveau de Fermi η reste faible (-1 à 1) on obtient

$$|\alpha| = \pm \frac{k}{e} \left[p + \frac{5}{2} - \frac{E_f - E_c}{kT} \right] \quad (28)$$

l'énergie étant comptée à partir du bas de la bande de conduction E_c .

Soit encore :

$$|\alpha| = \pm \frac{k}{e} \left[p + \frac{5}{2} + \ln \frac{2(2\pi m^* kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3 n} \right] \quad (29)$$

n est la concentration de porteurs constante dans le domaine de températures étudié pour un échantillon donné.

D'où
$$\alpha = \pm \frac{3k}{2e} \ln T + C'' \quad (30)$$

Les courbes $\alpha(\ln T)$ sont des droites dont la pente est égale à $\pm 129 \mu\text{VK}^{-1}$. les valeurs de cette pente estimées à partir de nos résultats expérimentaux (figure 32) sont comprises entre -80 et $-90 \mu\text{VK}^{-1}$ pour des concentrations de porteurs allant de $6,2 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ à $15,5 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$.

Parmi les raisons que l'on peut envisager pour expliquer les écarts de l'expérience par rapport à la théorie il y'a l'effet de dégénérescence et aussi le fait que la masse effective de densité d'états des électrons change quelque peu avec la température par exemple

$$m^* \sim T^s \quad (31)$$

On doit admettre que cette loi est seulement valable dans une région donnée de températures. On pourrait déterminer s directement à partir de l'équation (28), mais une erreur

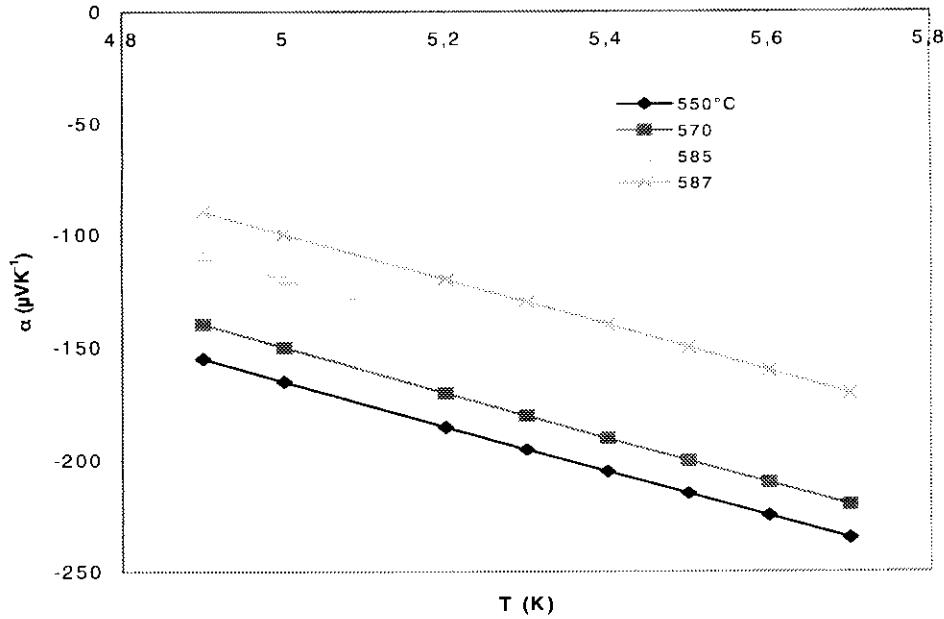


Figure 32 : Détermination du mécanisme de diffusion : α en fonction de $\ln T$

importante peut apparaître si le système est presque dégénéré. Si le mécanisme de diffusion est connu on peut calculer s à partir de la courbe $\ln F_{0,5}(\eta)$ en fonction de $\ln T$. Les valeurs de η sont alors estimées à partir de la relation (A.27). Plus simplement, à partir des relations données en annexe C en admettant une diffusion par les phonons acoustiques ($p = -0,5$) on peut montrer que :

$$\sigma \sim (m^*)^{-2,5} T^{-1,5} \quad (32)$$

En tenant compte de la relation (31) la pente de $\ln \sigma$ en fonction de $\ln T$ peut conduire à la valeur de s

$$\frac{d \ln \sigma}{d \ln T} = -\frac{3}{2} - \frac{5}{2} s \quad (33)$$

D'après nos courbes expérimentales s est compris entre - 0,1 et -0,2. En prenant la valeur minimum $s = -0,2$ la pente des courbes $\alpha (\ln T)$ serait alors de l'ordre $-100 \mu\text{VK}^{-1}$. La valeur obtenue ne correspond pas encore tout à fait aux données expérimentales. Ceci signifie que le mécanisme de diffusion ($p = -0,5$) admis n'est pas le seul et qu'il faut probablement tenir compte d'une diffusion par les impuretés compte tenu des écarts à la stœchiométrie importants présents dans nos échantillons (excès de tellure).

La dégénérescence du système d'électrons joue un rôle comme nous l'avons vu à propos de la conductivité électrique. Dans le cas d'une forte dégénérescence d'après la relation (27)

$$|\alpha| = aT + \alpha_0 \quad (34)$$

où α_0 est fonction de la concentration d'impuretés ou de défauts. Par ailleurs la variation de m^* avec T est due essentiellement à deux causes. D'abord la dilatation thermique et les vibrations harmoniques du réseau ont une influence directe sur m^* . Ensuite la notion de bande parabolique adoptée pour le modèle théorique n'est peut être plus admissible (bande non parabolique). En effet dans ces conditions, le remplissage d'états de plus haute énergie ayant lieu, m^* varie lorsque la température augmente. L'analyse faite jusqu'ici ne permet pas de séparer les deux effets.

I.8.1.3 Conclusions sur le mécanisme de diffusion en comparant σ et α

La comparaison des résultats expérimentaux obtenus pour σ et α en fonction de la température et de la concentration de porteurs avec les valeurs calculées à partir des relations théoriques peut apporter des informations complémentaires sur le mécanisme de diffusion des porteurs. D'après la relation (24) et (25) on peut écrire quel que soit τ

$$\mu_0 \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{\frac{3}{2}} = A = \frac{\sigma \Gamma \left(p + \frac{3}{2} \right)}{2e(2\pi m_0 kT)^{\frac{3}{2}} F_{\frac{p+1}{2}}(\eta)} \quad (35)$$

Ce paramètre est important car il intervient dans le calcul du facteur de mérite comme le verrons par la suite.

Il n'est pas nécessaire de connaître dans ce cas les valeurs absolues de m^* ou de la concentration de porteurs. Le niveau de Fermi réduit η peut être estimé à partir de α (relation (27)). Compte tenu des conclusions obtenues à partir des analyses précédentes, nous avons exprimé les relations nécessaires dans le cas de la diffusion par les phonons acoustiques, (figure 33). Les courbes théoriques sont approximativement des droites décalées parallèlement pour différentes valeurs de α comprises entre 100 et $300 \mu\text{VK}^{-1}$. Nos résultats expérimentaux suivent assez bien une droite pour une valeur de $\mu_0 \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{1,5} \approx 0,034 \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Ceci confirme que l'hypothèse faite de la diffusion des porteurs par les phonons acoustiques est acceptable pour notre matériau.

Les données expérimentales précédentes peuvent également être présentées sous la forme d'une courbe en fonction de η (figure 34). Le niveau de Fermi reste compris entre -1 et 1 valeurs qui correspondent à un matériau semi-dégénéré (η faible). On observe ainsi que le paramètre A est pratiquement constant et que la valeur moyenne est égale à $0,034 \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

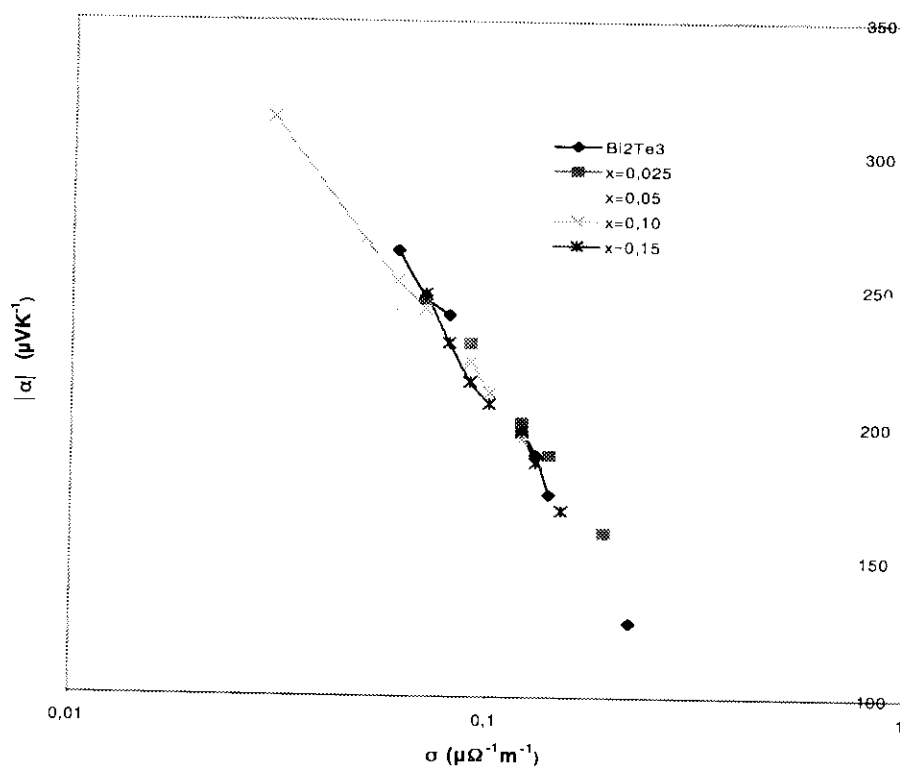


Figure 33 : Variation du coefficient de Seebeck en fonction de la conductivité électrique

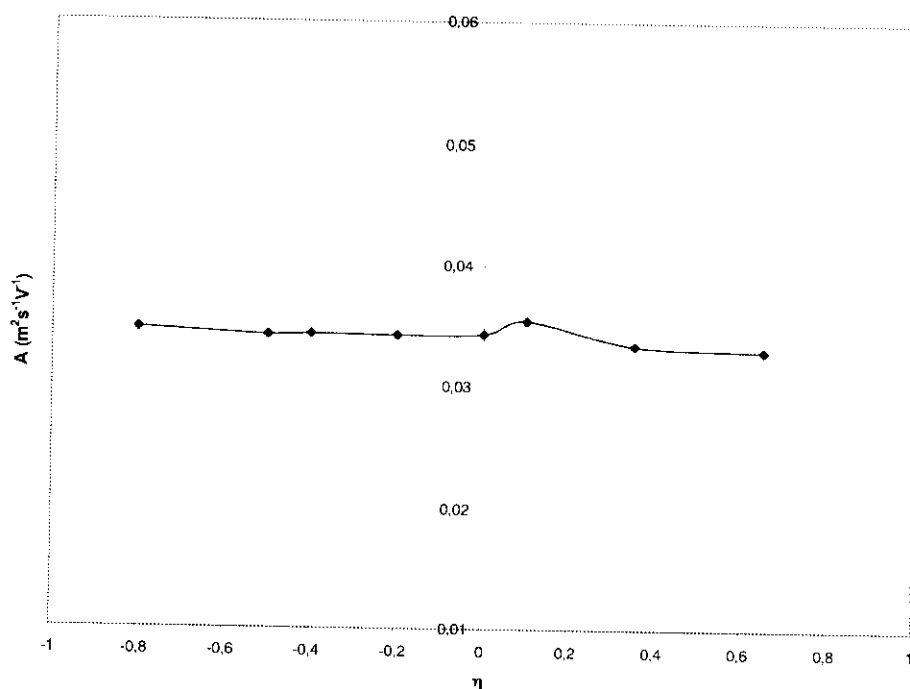


Figure 34 : Evolution du paramètre A en fonction du niveau de Fermi réduit

Si l'on aborde l'analyse du comportement du paramètre A en fonction de la température. On peut remarquer que dans le cas de Bi_2Te_3 [13] et pour $p = -0,5$

$$A = \mu_0 \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{\frac{3}{2}} \sim T^{-1,5} \quad (37)$$

Dans le cas de nos échantillons, nous avons observé que la masse effective de densité d'états m^* diminuait avec la température (dans un domaine donné de températures). Ceci devrait conduire à un comportement

$$A = \mu_0 \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{\frac{3}{2}} \sim T^{-n} \quad (38)$$

Avec $|n| < 1,5$

La figure 35 représente $\ln A$ en fonction de $\ln T$ pour un échantillon dont la concentration de porteurs est égale à $6,2 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$, constante de 100 à 300K. On obtient ainsi

$$\frac{d \ln \mu_0 \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{\frac{3}{2}}}{d \ln T} = n = -1,3 \quad (39)$$

Le paramètre A décroît moins vite avec la température pour la solution solide $x = 0,15$ comparé à Bi_2Te_3 [13]. Ce résultat est intéressant, il suggère des valeurs du facteur de mérite plus fortes quand la température diminue.

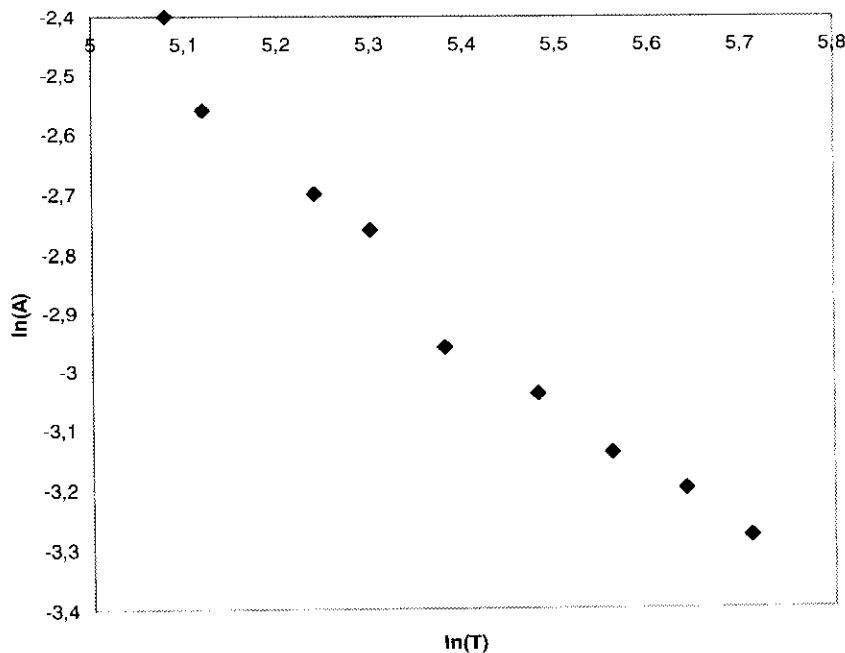


Figure 35 : Variation du paramètre A en fonction de la température

1.8.1.4 Analyse de la conductivité thermique

On peut encore estimer la conductivité thermique avec peut être moins d'ambiguïté, à partir du facteur de mérite exprimé sous la forme suivante

$$Z = \frac{\frac{\mu_0 \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^2}{\lambda_r} g_1(\eta)}{1 + \frac{\mu_0 \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^2}{\lambda_r} g_2(\eta)} \quad (40)$$

Avec
$$g_1(\eta) = \frac{k^2 m_0^{\frac{3}{2}}}{e \hbar \sqrt{2\pi}^{\frac{3}{2}}} (kT)^{\frac{3}{2}} F_0 \left(\frac{2F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta \right)^2 \quad (41)$$

Et
$$g_2(\eta) = \frac{k^2 m_0^{\frac{3}{2}}}{e \hbar \sqrt{2\pi}^{\frac{3}{2}}} kT^{\frac{3}{2}} F_0 T \left[\frac{3F_2(\eta)}{F_0(\eta)} - 4 \left(\frac{F_1(\eta)}{F_0(\eta)} \right)^2 \right] \quad (42)$$

Des relations précédentes on tire en écriture simplifiée

$$\lambda_r = A \left(\frac{g_1}{Z} - g_2 \right) \quad (43)$$

Par exemple à 300K $A = \mu_0(m^*/m_0)^{1,5} = 0,034\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $Z = 2,6 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$ et $\alpha = 237\mu\text{VK}^{-1}$. Le niveau de Fermi réduit η est déduit de l'expression donnant α d'où le calcul de g_1 et g_2 on obtient alors $\lambda_r = 1,12\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Ce calcul est reproduit pour les données obtenues à 300K sur des échantillons de concentrations de porteurs différentes. La conductivité thermique est alors estimée en moyenne à $1,11\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

1.8.2 Influence de la composition

A partir des résultats obtenus sur Bi_2Te_3 [13] et les solutions solides type n $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ avec $x = 0,025, 0,05, 0,10$ et $0,15$, on va essayer d'analyser l'évolution des propriétés de transport lorsque x augmente.

Dans tous les cas, l'analyse est faite dans le cadre du modèle de bandes paraboliques et on considérant que la diffusion des porteurs de charge par les phonons acoustiques est prépondérante.

En substituant les valeurs théoriques de α , σ et λ dans l'expression : $Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda}$, on peut voir que deux facteurs essentiels déterminent $(ZT)_{max}$ à une température donnée. D'abord le niveau de Fermi réduit η peut être contrôlé par la maîtrise de la croissance de cristaux ayant

des écarts à la stœchiométrie voulus (ou aussi par dopage par impuretés). Ensuite le paramètre sans dimension β égal à :

$$\beta = \frac{2(2\pi)^{\frac{3}{2}} k^2 \mu_0}{h^3 e \lambda_r} \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{\frac{3}{2}} T^{2,5} \quad (44)$$

doit être maximum pour que le facteur de mérite soit maximum. Le paramètre β ne dépend que de la composition du matériau par l'intermédiaire de $A = \mu_0 \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{1,5}$ et de λ_r (conductivité thermique de réseau). Optimiser Z revient à chercher A maximum et λ_r minimum.

La figure 33 montre à 300K le comportement de α en fonction de $\ln\sigma$ pour les différentes solutions solides. Les points expérimentaux sont pratiquement alignés sur des droites en bon accord avec la courbe théorique pour $p = -0,5$ pour le domaine de conductivité électrique considéré. Tous les points expérimentaux sont compris entre les droites correspondant aux valeurs numériques de A égales à 0,03 et 0,04 $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Les valeurs de A calculées à partir de α et σ à 300K sont représentées sur la figure 36 en fonction des différentes valeurs de x . On voit donc que quand la concentration de sélénium dans les solutions solides augmente le paramètre A décroît. Ce comportement est probablement la conséquence d'une augmentation de la diffusion des porteurs par les atomes de sélénium et aussi d'une masse effective de densité d'états croissante. (On peut effet vérifier

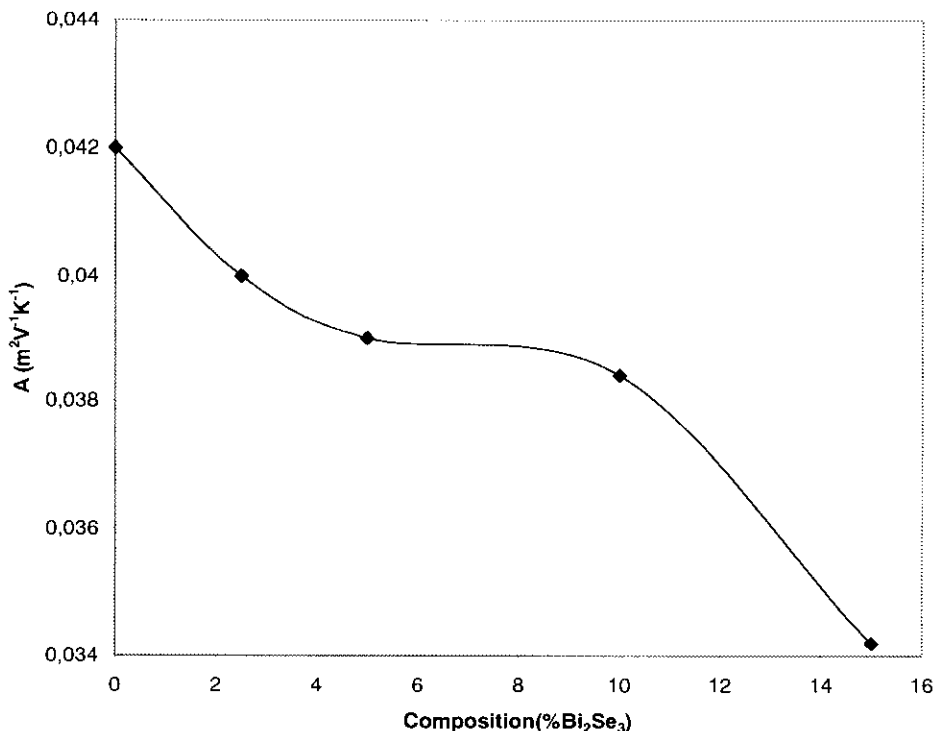


Figure 36 : Variation de A en fonction de la teneur en sélénium

que la mobilité μ_0 se comporte comme $m^{*-2,5}$ donc $\mu_0 \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^2$ se comporte comme m^{*-1} .

La figure 37 représente les valeurs de la conductivité thermique de réseau λ_r en fonction de x . On peut observer que la courbe passe par un maximum assez plat pour des valeurs de x comprises entre 0,005 et 1. Les matériaux dont la composition correspond à ces valeurs de x doivent avoir les meilleures performances thermoélectriques : Ce qui est vérifié dans la pratique. Une augmentation de la teneur en sélénium telle que $x > 0,1$ ne provoque pas un changement marqué pour λ_r , mais induit une diminution de la mobilité des porteurs.

Par ailleurs les courbes $\ln ZT$ en fonction de $\ln T$ (figure 38) montrent que β peut s'exprimer en fonction de la température tel que $\beta \# C^{te} \cdot T^y$ avec $1,6 < y < 1,7$ pour les différentes teneurs en sélénium alors que pour Bi_2Te_3 pur $\beta \sim T^2$.

Connaissant le comportement de A en fonction de T on peut en déduire qu'en moyenne, $\lambda_r = C^{te} T^{0,5}$ quel que soit x . Ceci traduit bien sûr l'influence de l'ajout de sélénium à Bi_2Te_3 et montre aussi que l'effet de cet ajout est important dès les faibles valeurs de x et n'évolue que faiblement si x augmente (on rappelle que pour Bi_2Te_3 pur $\lambda_r \sim T^1$).

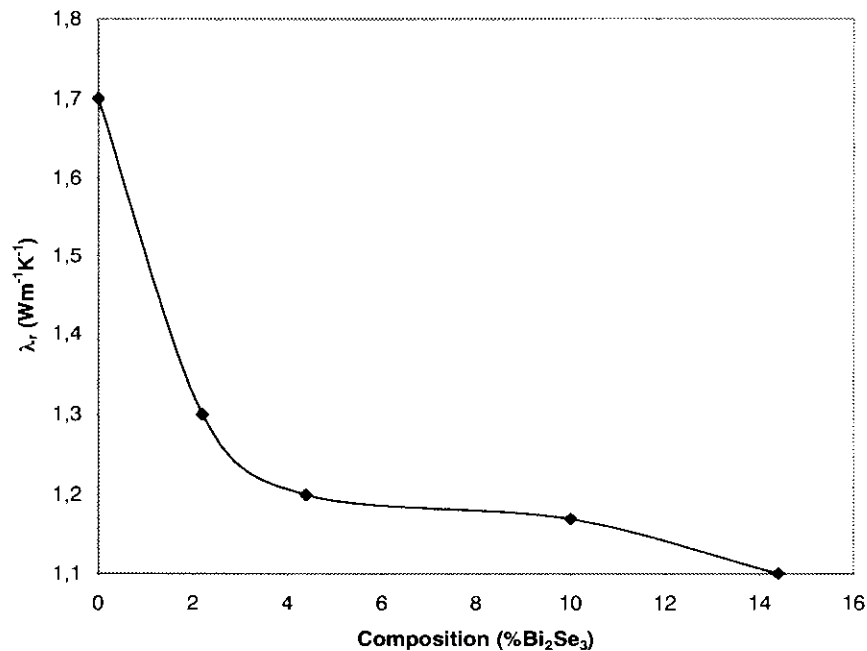


Figure 37 : Variation de la conductivité thermique de réseau en fonction de la teneur en sélénium

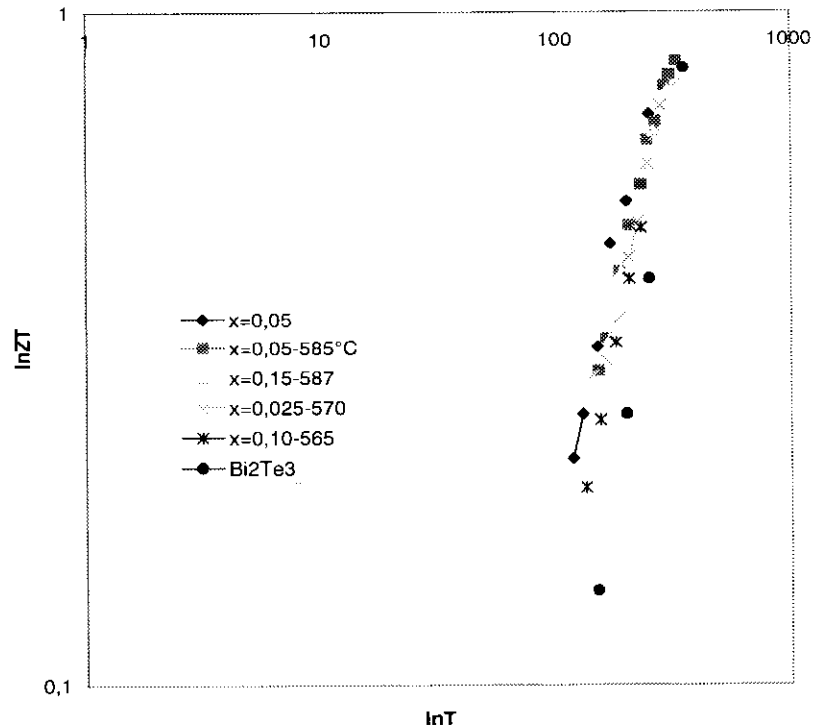


Figure 38 : Détermination du paramètre sans dimension B : $\ln ZT$ en fonction de $\ln T$

I.9 Conclusion

Le travail de la première étape présenté ici portait sur l'élaboration et la caractérisation thermoélectrique des solutions solides mono cristallines du système ternaire Bi-Te-Se dont les compositions étaient $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ avec $x = 0,025, 0,05, 0,10$ et $0,15$ en vue de l'optimisation du facteur de mérite.

Cette étape a été réalisée en trois temps.

- Elaboration des lingots homogènes, parfaitement définis d'un point de vue thermodynamique, contenant peu de grains, par la méthode T.H.M (Travelling Heater Method). L'élaboration des solutions solides a nécessité l'étude du diagramme de phases ternaire et surtout la détermination, par une technique de recuit de saturation, des conodes et courbes iso concentrations pour des températures supérieures à 550°C .
- Les échantillons découpés dans les lingots, perpendiculairement à l'axe de croissance, sont saturés afin que leurs compositions correspondent aux écarts à la stœchiométrie maximums
- Caractérisation thermoélectrique des échantillons qui consiste à mesurer à température ambiante, la conductivité thermique, la résistivité électrique et le coefficient de Seebeck dans une direction perpendiculaire à l'axe c. Par des mesures d'effet Hall nous avons également pu obtenir la résistivité électrique, la mobilité et la concentration de porteurs de 100 à 300K .

Voici un résumé des résultats essentiels obtenus :

- L'ensemble des échantillons caractérisés des solutions solides étudiées présente une conductivité de type n.
- Les concentrations de porteurs de tous les échantillons étudiés sont comprises entre $1,5 \cdot 10^{19}$ et $2,55 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$.
- Le facteur de mérite maximum obtenu correspond à une valeur de $2,9 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ pour la solution solide $x = 0,025$.
- Le mécanisme de diffusion des porteurs de charge est un des facteurs déterminants des propriétés thermoélectriques et électriques du matériau. L'analyse, dans un modèle de bande parabolique, de l'évolution des propriétés thermiques et électriques en fonction de la température, montre que la diffusion par les phonons acoustiques prédomine même si d'autres défauts participent, notamment les impuretés ionisées. Il apparaît aussi que la solution solide $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,85}\text{Se}_{0,15})_3$ est un semi-conducteur extrinsèque semi-dégénéré (η compris entre -1 et 1) et que la masse effective des porteurs de charge varie avec la température selon une loi en T^s avec s compris entre $-0,07$ et $-0,14$.

Les résultats concernant le composé Bi_2Te_3 [13] et les solutions solides étudiées permettent de déterminer l'influence de la teneur en sélénium sur les performances thermoélectriques. Le facteur sans dimension ZT dépend en effet, de la composition par l'intermédiaire du rapport entre le paramètre $A = \mu \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{1,5}$ et la conductivité thermique de réseau λ_r . Il ressort que ce rapport est maximal pour un domaine de composition compris entre 5 et 10% de Bi_2Se_3 dans Bi_2Te_3 , ce qui indique que la composition optimisée appartient à ce domaine.

Réaliser des solutions solides, en dépit des difficultés expérimentales, est avantageux à deux titres. Tout d'abord, à température ambiante, les valeurs du facteur de mérite sont supérieures à $2,5 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ sur une large gamme de concentration de porteurs, ensuite à plus basses températures, le facteur de mérite chute dans une moindre proportion.

Des teneurs en Bi_2Se_3 supérieures à 10% provoquent peu de variations de λ_r mais induisent une diminution de la mobilité des porteurs de charge. Les performances thermoélectriques sont alors moins élevées. En outre, la qualité cristalline est amoindrie, de nombreuses dislocations apparaissent et le clivage est favorisé à tel point que les échantillons clivent à la découpe lors des mesures.

Il est intéressant d'étudier l'évolution du facteur de mérite de ces solutions solides par dopage, ce que nous allons le faire dans le chapitre II.

II.1 Introduction

Les solutions solides à base de Bi_2Te_3 et de Bi_2Se_3 sont les meilleurs matériaux de type n pour la réfrigération thermoélectrique à la température ambiante.

La concentration de porteurs de charge peut être optimisée de deux manières différentes :

- Avoir des écarts à la stœchiométrie maximums (introduction d'un excès de tellure ou de bismuth dans le liquide de croissance).
- Dopage par des impuretés [38].

Dans le chapitre I, on a montré que la technique Travelling Heater Method (T.H.M) permet d'obtenir des monocristaux bien définis de point de vue thermodynamique. Il est possible d'élaborer un monocristal au changement de type de conduction (concentration de porteurs inférieures à 10^{18}cm^{-3}). La concentration de porteurs de ce monocristal peut être optimisée par dopage par des impuretés donneurs. Les halogènes tels que CuI , CuBr , ZnCl_2 , SbBr_3 , et BI_3 ont une faible enthalpie de formation et se dissocient facilement dans Bi_2Te_3 et ses solutions solides. L'atome d'halogène remplace l'atome de tellure dans le réseau cristallin et s'ionise complètement à la température ambiante [39], cependant, les données expérimentales relatives à l'activité électrique des halogènes sont rares, sauf quelques résultats publiés qui mentionnent que l'activité électrique de Cl , Br et I diminue avec la diminution de la quantité de sélénium et dans tous les cas elle est inférieure à 1 (0,5 par atome de brome) [19,20,26]. Ces résultats restent incertains car la concentration des halogènes dans les échantillons n'a pas été mesurée et les échantillons obtenus par cristallisation directe sont susceptibles de contenir des microhétérogénéités. SbBr_3 est le meilleur dopant pour les matériaux de type n [40], le réseau cristallin est légèrement déformé par l'atome de brome et apparemment la mobilité reste constante.

Le but de cet essai est d'estimer l'activité électrique de l'atome de brome dans la solution solide $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{90}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{10}$ et de calculer son coefficient de ségrégation. Il nous semble, que la méthode classique de croissance de Bridgman est plus appropriée pour obtenir une ségrégation chimique le long du lingot. Nous allons d'abord rappeler les conditions de croissance. Ensuite, nous donnerons les résultats de caractérisation à 300K des échantillons non dopés et ceux qui sont dopés en concentrations contrôlées d'atomes de brome.

II.2 Croissance cristalline

Les solutions solides $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{90}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{10}$ ont été préparées par la technique de solidification de type Bridgman dans des ampoules de quartz sous vide secondaire. Au préalable les éléments de synthèse Bi , Te et Se de haute pureté (99,999%) ont été réduits sous une atmosphère réductrice.

A partir de la section pseudo-binaire $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ du diagramme de phases [41], la solution solide $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{90}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{10}$ est en équilibre thermodynamique avec le liquide $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{95}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_5$ à 590°C . Les lingots sont cristallisés à partir de ce liquide. La vitesse de cristallisation a été choisie de façon à éviter les contraintes résiduelles et les micro fissures (environ 2 cm par jour). Le gradient de température est limité à $20^\circ/\text{cm}$.

On a obtenu des lingots presque mono cristallins de longueur 10 cm et de diamètre 15 mm. On observe 2 à 3 gros grains le long du lingot. Leurs orientations sont telles que les plans de clivage sont parallèles à l'axe de croissance. Pour étudier l'effet de l'addition de l'impureté sur les matériaux de type n, on ajoute du SbBr_3 dans le liquide $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{95}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_5$.

Le tableau 5 donne la concentration atomique de brome dans le liquide initial des différents lingots élaborés.

Numéro	Concentration atomique de brome (10^{19}cm^{-3})	Vitesse de croissance (cmj^{-1})
B_0	0	2,5
B_1	0,75	-
B_2	1	-
B_3	1,5	-
B_4	2,5	-

Tableau 5: Concentration atomique de Br dans le liquide initiale des différents lingots

II.3 Caractérisation des échantillons

Les échantillons destinés à la caractérisation sont découpés sous forme de disques (environ 3mm d'épaisseur) perpendiculairement à l'axe de croissance le long des lingots à l'aide d'une scie à fil. Ils sont mécaniquement et chimiquement polis et nettoyés par l'acétone.

La caractérisation est réalisée à travers les mesures de la conductivité électrique et thermique et du coefficient de Seebeck à la température ambiante. Les mesures sont faites dans une direction parallèle aux plans de clivage (perpendiculaire aux plans du disque).

Les mesures d'effet Hall sont effectuées sur les échantillons clivés. Le champ magnétique est perpendiculaire aux plans de clivage et le courant électrique est parallèle à ceux-ci.

La concentration des éléments Bi, Te et Se dans les échantillons est estimées par la microsonde. Dans le cas des échantillons dopés, l'effet du dopant dépend largement des pertes de masse de l'impureté dopante au cours du processus technologique de dopage. Ainsi, la concentration des atomes de brome, est déterminée sur chaque échantillon par analyse par

activation neutronique (N.A.A). Le point de fusion de quelques échantillons sont déterminés par la méthode D.S.C (Differential Scanning Calorimetry) quand il est nécessaire.

II.4 Homogénéité le long du lingot

Au cours de la croissance des lingots dopés ou non, des écarts à la composition initiale du liquide prennent naissance le long du lingot en relation avec le diagramme de phases pseudo-binaire.

La figure 39 montre les résultats de l'analyse de la concentration de Se le long du lingot non dopé par microsonde. On observe un profil contrôlé par la diffusion avec une région de concentration constante égale à la composition du liquide initial en Bi_2Se_3 (5%). Une réexamination de cette région par microsonde et par analyse métallographique a montré qu'elle est homogène et absence des signes de croissance cellulaire. Le premier germe a un coefficient de ségrégation autour de 2. Ceci est confirmé par mesures des points de fusion de quelques échantillons par la méthode D.S.C (Differential Scanning Calorimetry). En effet, on trouve que la rondelle du début de lingot a une température de fusion de $589,6^\circ\text{C}$ alors que celle de La fin du lingot est de $587,3^\circ\text{C}$.

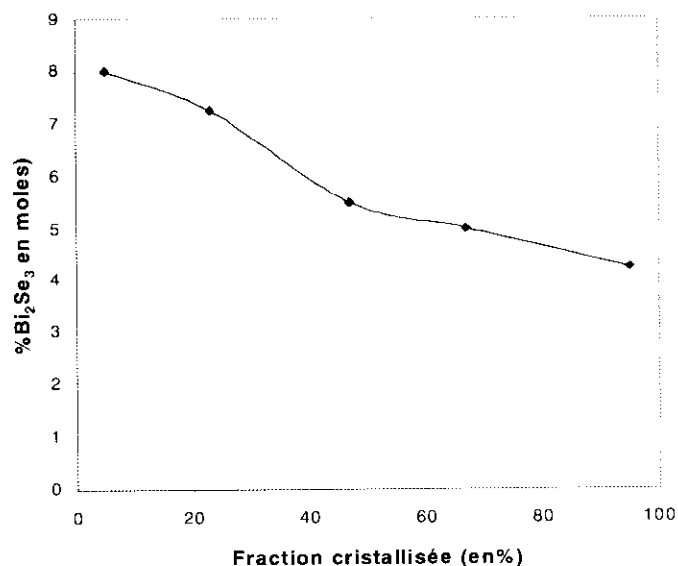


Figure 39: Profil de concentration de Se le long du lingot de la solution solide $x = 0,10$ non dopée

La concentration atomique de brome est déterminée sur chaque échantillon par analyse par activation neutronique (N.A.A). La figure 40 montre le profil de concentration de Br le long du lingot dopé B_2 . Ce profil permet d'estimer le coefficient de ségrégation de brome. En effet, dans un régime permanent la concentration de brome C_s le long du lingot à chaque instant peut être calculée par la relation suivante :

$$\frac{C_s}{C_i^0} = k_e (1-g)^{k_e-1} \quad (45)$$

où C_i^0 la concentration de brome dans le liquide initial, g la fraction cristallisée en masse et k_e le coefficient de ségrégation de brome.

En ajustant les valeurs expérimentales de k_e à celles calculées par la relation (45), on peut obtenir une estimation du coefficient de ségrégation de brome, $k_e = 1,15$. Cette valeur doit être considérée comme une bonne estimation car le monocristal est cristallisé sous les conditions presque d'équilibre.

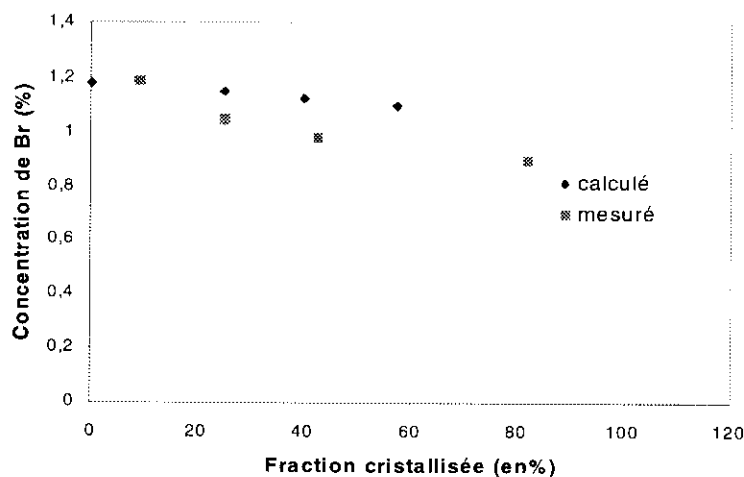


Figure 40: Concentration de Br le long du lingot de la solution solide $x = 0,10$ dopée

II.5 Caractérisation thermoélectrique du lingot non dopé à 300K

Le lingot non dopé B_0 est toujours de type p. Les valeurs du coefficient de Seebeck α sont positives le long de ce lingot; elles varient autour de $270\mu\text{VK}^{-1}$ au début du lingot et autour de $220\mu\text{VK}^{-1}$ à la fin du lingot. La résistivité électrique ρ diminue de 43 à $15\mu\Omega\text{m}$ dans les mêmes conditions. Ces résultats sont représentés sur la figure 41 sous la forme de α en fonction de la conductivité électrique σ .

La conductivité thermique λ augmente très lentement le long du lingot, les valeurs du début et de la fin du lingot sont respectivement égales à $1,45$ et $1,5\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Les mesures de l'effet Hall montrent que la concentration de porteurs augmente de 2.10^{19} à $5,5.10^{19}\text{cm}^{-3}$.

En analysant les valeurs de la conductivité électrique σ et de la constante de Hall le long du lingot, on constate qu'au fur et à mesure que la concentration atomique de Se diminue

la concentration des trous augmente. Ce résultat est lié à la nature des défauts ponctuels créés dans le cristal lors de l'incorporation des atomes de Se.

En admettant que dans le mélange cristallin les atomes de Se se substituent aux atomes de Te en occupant les sites $\text{Te}^{(2)}$ et que la liaison $\text{Bi-Se}^{(2)}$ est moins ionique que la liaison $\text{Bi-Te}^{(2)}$ [42]. Si le nombre des liaisons $\text{Bi-Se}^{(2)}$ augmente, le caractère ionique des liaisons dans le cristal diminue. Selon Horak et al [43] l'énergie de formation du défaut antisite Bi_{Te} est directement proportionnelle au nombre de liaisons ioniques dans le cristal. On peut donc conclure que la probabilité de former un défaut antisite augmente avec la quantité d'atomes de Se incorporée dans le cristal. On peut supposer aussi que le nombre des lacunes anioniques augmente avec la quantité de Se incorporée [43].

En utilisant le modèle des liaisons étroites pour le calcul de la structure de bande de Bi_2Te_3 , Pecheur et al [44] ont étudié l'état électronique des défauts antisites et ils ont étendu leur modèle à d'autres défauts ponctuels. Ainsi, dans Bi_2Te_3 , le défaut antisite Bi_{Te} qui a un électron de moins que Te est considéré comme un simple accepteur et donc la lacune créée par Te est doublement donneur.

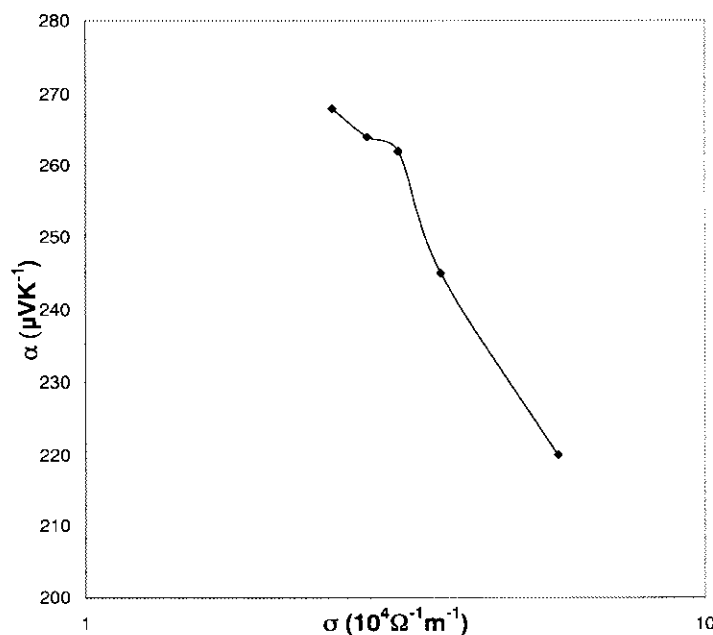


Figure 41 : Coefficient de Seebeck α en fonction de la conductivité électrique σ du lingot de la solution solide $x = 0,10$ non dopée

Si ces hypothèses sont correctes, on peut conclure que la diminution de la quantité de Se dans le mélange cristallin conduit à une faible diminution de la concentration de défaut antisite et de la probabilité de formation des lacunes anioniques. Aussi on peut dire qualitativement que la concentration des trous augmente légèrement.

II.6 Caractérisation thermoélectrique des lingots dopés à 300K

Le coefficient de Seebeck α le long du lingot dopé B₂ est toujours négatif. Ses valeurs absolues varient de $246\mu\text{VK}^{-1}$ à $260\mu\text{VK}^{-1}$ à 5 et 90% de la longueur totale du lingot, respectivement, avec une valeur minimale égale à $237\mu\text{VK}^{-1}$ à 25%.

La résistivité électrique ρ a le même comportement, sa valeur minimale est obtenue à 25% de la longueur totale du lingot et est égale à $13,5\mu\Omega\text{m}$.

Ces résultats sont représentés sur la figure 42 sous la forme du coefficient de Seebeck α en fonction de la conductivité électrique σ .

La conductivité thermique λ diminue lentement de $1,8$ à $1,6\text{w}\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ le long du lingot.

La figure 43 montre l'évolution du facteur de mérite calculé à partir des résultats de α , ρ et λ le long du lingot. Comme prévu, on observe que la valeur maximale de Z est égale à $2,5 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$ à 25% de la longueur totale du lingot.

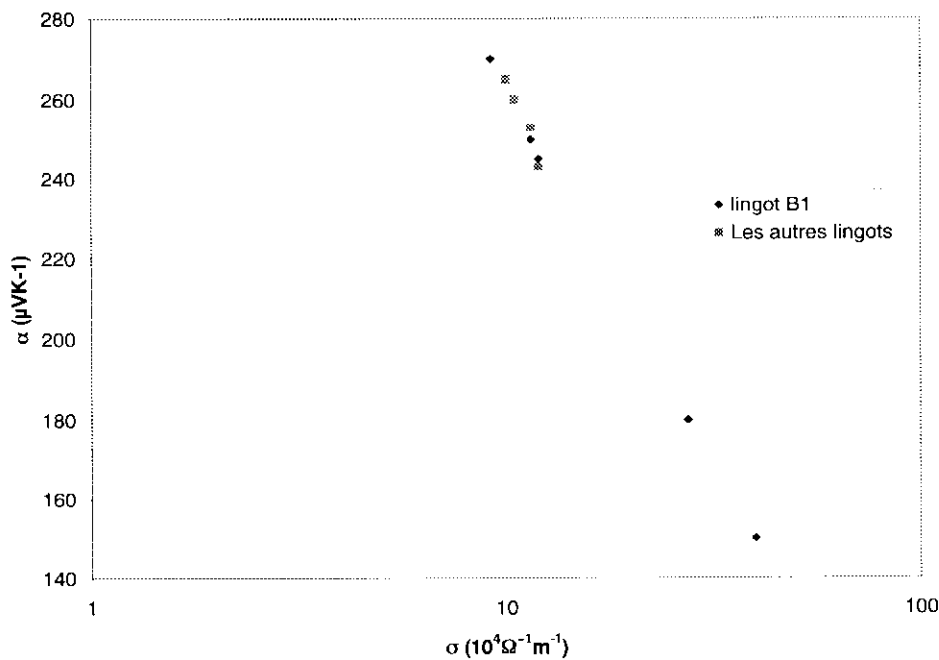


Figure 42 : Coefficient de Seebeck en fonction de la conductivité électrique du lingot de la solution solide $x = 0,10$ dopé

Les mêmes mesures thermoélectriques ont été effectuées sur les autres lingots dopés à savoir B₁, B₂ et B₄. Les résultats obtenus montrent que le maximum du facteur de mérite est situé à 25% de la longueur totale du lingot.

Pour analyser l'effet du dopage due à la présence des atomes de brome dans la solution solide nous avons comparé les résultats obtenus des échantillons découpés à 25% de la longueur totale de tous les lingots.

Les résultats de α et de σ des autres lingots dopés sont montrées aussi sur la figure 42.

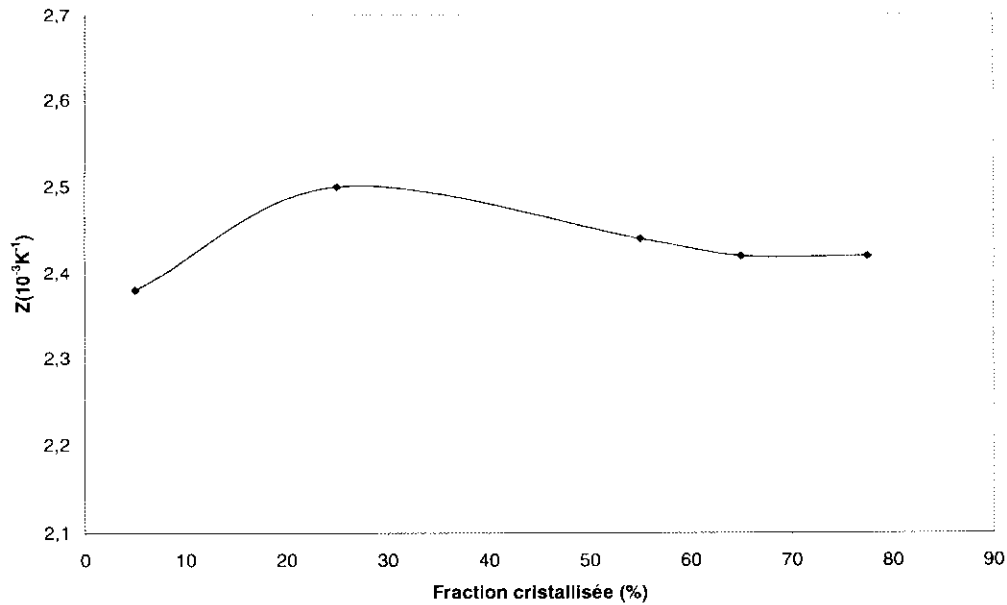


Figure 43 : Facteur de mérite le long du lingot de la solution solide $x = 0,10$ type n dopé avec 10^{19} cm^{-3} atomes de Br

II.7 Estimation de la concentration de porteurs de charge apportée par la molécule SbBr_3

On suppose que le mode de diffusion par les phonons acoustiques est applicable dans nos solutions solides dopés. Dans le cas du modèle des bandes sphériques, pour un semi-conducteur extrinsèque les expressions de α , σ et du nombre d'électrons n sont les suivantes :

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[\frac{2F_i(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta \right] \quad (46)$$

$$\sigma = 2e \frac{(2\pi mkT)^3}{h^3} F_0(\eta) \mu_0 \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^3 \quad (47)$$

$$n = 4\pi \frac{2m^* kT}{h^3} F_{\frac{1}{2}}(\eta) \quad (48)$$

où $F_i(\eta)$ est l'intégrale de Fermi de l'ordre i et η le niveau de Fermi réduit.

Le paramètre $n \left(\frac{m^*}{m} \right)^{1,5}$ peut être calculé puisqu'on connaît le mécanisme de diffusion.

La figure 43 montre la variation de ce paramètre avec la concentration atomique de brome. On obtient une droite et la valeur de sa intersection avec l'axe des ordonnées est négative ce qui prouve que la solution solide non dopée est de type p.

L'équation de neutralité électrique pour un semi-conducteur de type n est la suivante :

$$n + n_d = N_d - N_a \quad (49)$$

N_d et N_a sont les nombres d'électrons du niveau donneur et accepteur; n_d le nombre d'électrons qui reste dans le niveau donneur ; n , p sont les concentrations des électrons libres et des trous.

La solution solide non dopée est de type p, donc $N_a \neq 0$ et nous supposons que tous les atomes du dopant sont ionisés donc $n_d = 0$. L'équation de neutralité électrique devient alors :

$$n = N_d - N_a \quad (50)$$

La pente de la droite de la figure B.6 nous donne la possibilité de connaître le nombre d'électrons apportés par les atomes de brome. Si on prend la valeur de la masse effective de densité d'état m^* égale à $0,58m$ à 300K [2], le mélange cristallin s'enrichit d'un électron par atome de brome.

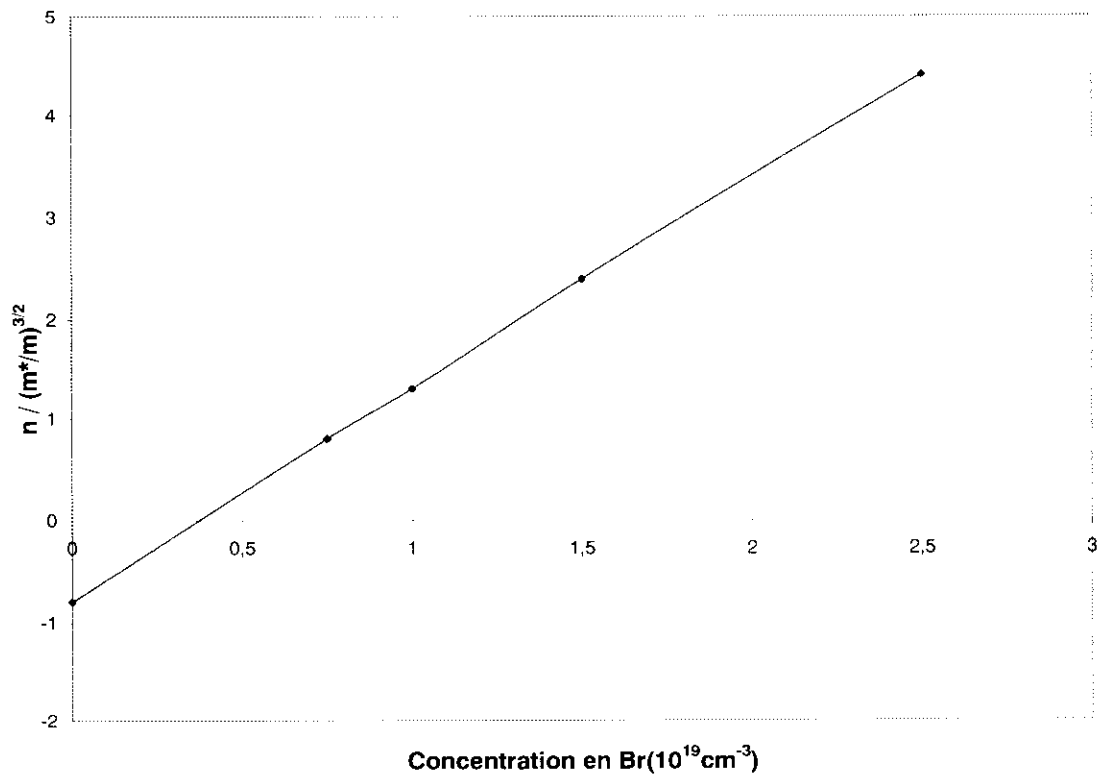


Figure 44: Le facteur $n / (m^*/m)^{3/2}$ calculé à partir des relations (46) et (47) en fonction de la concentration de Br

L'hypothèse que les halogènes se substituent au tellure est compatible avec la position de l'atome de brome dans le tableau périodique, où l'atome de Br a un électron de plus que l'atome de tellure. D'après les calculs de Pecheur et al [44], les anomalies des états de charge des impuretés apparaissent lorsque les impuretés de la colonne IV se substituent au Te.

L'atome d'halogène a deux sites possibles pour se substituer au Te dans le réseau cristallin. Il n'est pas évident qu'il crée deux niveaux donneurs distincts à cause de la présence de ces deux sites d'environnement chimique différents. D'après la référence [44], la liaison de

l'atome de Te sur le site Te^2 qui se trouve au centre d'un quintet constitué de 5 couches atomiques est moins faible que celle de l'atome de Te du site Te^1 qui se trouve au bord de cet quintet. Ainsi les impuretés répulsives préfèrent le site Te^1 et les impuretés attractives le site Te^2 . On pense que le site de substitution le plus favorable pour le brome est Te^2 .

Les atomes de l'antimoine provenant de la dissociation des molécules de $SbBr_3$ occupent les sites Bi.

Généralement, l'addition des impuretés ionisées à un matériau de grande permittivité crée des distorsions dans le réseau. Ces distorsions sont à l'origine d'un important mécanisme qui est la diffusion des phonons par les impuretés[2].

II.8 Conclusion

La solution solide $(Bi_2Te_3)_{90}(Bi_2Se_3)_{10}$ ou le mélange cristallin a été élaborée par la méthode de Bridgman dans des conditions de quasi-équilibre.

L'homogénéité cristalline le long du lingot a été contrôlée, ce qui nous a permis de conclure que notre matériau est de bonne qualité cristalline. La caractérisation thermoélectrique a été réalisée à travers les mesures des conductivités électrique et thermique et du coefficient de Seebeck. Tous les échantillons découpés le long du lingot non dopé étaient de type p. On a observé une légère augmentation de la concentration des trous le long du lingot. Ceci est dû au fait que la quantité des atomes de Se, les défauts antisite Bi_{Te} et les lacunes anioniques diminuent au fur à mesure qu'on s'éloigne du début du lingot. La caractérisation thermoélectrique des lingots dopés a été faite sur des échantillons dans le contenu en brome a été contrôlé par analyse par activation neutronique. Les résultats montrent pour chaque lingot la valeur maximale de Z est égale à $2,5 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ à 25% de la longueur totale du lingot. Le coefficient de ségrégation est estimé à 1,1. L'activité électrique de l'atome de brome est déterminée à partir du modèle classique des bandes sphériques

L'analyse des résultats a permis de conclure que l'activité électrique de l'atome de brome qui se substitue au Te^2 est égale à 1.

Du fait que les résultats de ce travail sont reproductibles, nous pourrions admettre que les monocristaux dopés seront élaborés dans de meilleures conditions par T.H.M (Travelling Heater Method). Nous nous attendrions à avoir une concentration de porteurs optimale constante le long du lingot pendant son croissance.

Nous allons achever cette étude par une caractérisation des défauts natifs responsables des écarts à la stœchiométrie dans nos solutions solides étudiées.

III.1 Introduction

Le tellurure de bismuth est un composé semi-conducteur du type V-VI, avec une structure lamellaire. Cette structure lui confère une grande anisotropie dans ses propriétés physiques. Ce composé s'écarte de sa composition stœchiométrique par la création des défauts dans le réseau.

Ces défauts natifs (interstices, lacunes, défauts d'antisites et impuretés) [45-47] responsables des écarts à la stœchiométrie agissent comme donneurs ou accepteurs. Expérimentalement, les composés présentant un excès de bismuth montrent une conductivité type p, tandis que les composés présentant un excès de tellure est de type n. La détermination du coefficient de diffusion est l'une des techniques expérimentales utilisées pour caractériser les défauts natifs dans Bi_2Te_3 . En effet la mesure du coefficient de diffusion de l'impureté iso électronique peut apporter un complément d'information. Nous présentons ici les résultats de l'étude de la diffusion de Se dans Bi_2Te_3 . Les conditions expérimentales appliquées étaient telles que durant la diffusion on ait une composition correspondant à celle du solidus pour la température de diffusion en question. Nous proposons le mécanisme de diffusion par les défauts antisites et les lacunes thermiques pour expliquer la grande différence qui existe entre les valeurs des coefficients de diffusion mesurés parallèlement aux plans de clivage et ceux qui sont mesurés perpendiculairement [48].

III.2 Elaboration des monocristaux de Bi_2Te_3 par T.H.M

Les monocristaux de Bi_2Te_3 ont été élaborés par la méthode T.H.M (Travelling Heater Method). Les plans de clivage des lingots mono cristallins obtenus ont été toujours parallèles à l'axe de croissance. La caractérisation par topographie de rayons x (rayonnement synchrotron) a montré la haute qualité cristalline de nos monocristaux et les dislocations observées sont parallèles aux plans de clivage, la densité de ses dislocations était de l'ordre de 10^5 cm^{-2} [49]. L'homogénéité de la composition chimique de nos monocristaux a été vérifiée par analyse thermique et les écarts du coefficient de Seebeck ne dépasse pas 1% [50].

III.3 Préparation des échantillons

Les échantillons sont obtenus par découpe des lingots T.H.M de Bi_2Te_3 sous forme de disques de 3 à 7mm d'épaisseur. Ces découpes sont effectuées à l'aide d'une scie à fil utilisant un mélange de Carborundum et de glycérine. Les rondelles d'épaisseur voisine de 3mm sont utilisées directement et serviront à effectuer les mesures perpendiculairement à l'axe c du cristal (D_{\perp}). Les rondelles plus épaisses sont clivées et nous permettent d'obtenir des échantillons pour les mesures parallèlement à l'axe c (D_{\parallel}). Ces échantillons collés sur des

supports plans, sont polis mécaniquement à la pâte diamantée jusqu'au $\frac{1}{4}$ de micron de façon à obtenir deux faces planes parallèles, puis chimiquement (quelques minutes dans un bain d'acide acétique, acide nitrique fumant, acide fluorhydrique dans les proportions respectives 60, 30 et 10%).

A ce moment, les échantillons sont prêts à subir les recuits de saturation qui fixeront la concentration de porteurs maximale dans l'échantillon à la température de diffusion.

Les échantillons de concentration de porteurs connue sont ainsi prêts à subir l'expérience de diffusion ; nous utilisons une méthode identique à celle de saturation mais cette fois, le lingot source est enrichi avec quelques pourcentages de sélénium.

La synthèse des lingots de diffusion s'effectue de même façon que pour les lingots de saturation; la composition de ces lingots maintient des conditions identiques aux conditions de saturation correspondant à la température. Les lingots de diffusion réduits en poudre sont mis en ampoule de quartz dégazées et scellées sous vide (10^{-6} Torr) avec les échantillons. Les ampoules sont introduites dans un four isotherme calo-coax ainsi qu'un thermocouple qui permet d'enregistrer la montée en température des échantillons et d'effectuer de corrections de temps de diffusion pour les diffusions assez courtes (annexe E)

L'étude détaillée du diagramme ternaire nous permet de déterminer la concentration de Se sur la surface de l'échantillon. Si le transport des atomes de sélénium en phase vapeur est suffisamment rapide, on peut admettre que la surface de l'échantillon est toujours en équilibre avec la source de diffusion sans que la composition de cette dernière ne soit modifiée pendant la durée de diffusion. Ainsi la diffusion aura lieu sous les conditions des écarts à la stœchiométrie maximum [50].

III.4 Détermination des profils de diffusion à l'analyseur à émission ionique secondaire

Dans notre étude le micro analyseur permet de déterminer avec précision des profils de diffusion lorsque la profondeur de pénétration est de l'ordre de 3 à 30 μm ; ceci nous a permis de prendre des temps de diffusion assez courts pour que l'état de surface des échantillons ne soit pas trop perturbé par les fortes pressions partielles de Te qui règnent dans l'ampoule de diffusion. C'est donc un outil très bien adapté pour notre cas. La figure 44 représente schématiquement l'appareil basé sur le principe de l'émission ionique secondaire analysée par spectromètre de masse. Un canon à ions (1) fournit un faisceau d'ions primaires qui bombarde la surface de l'échantillon à analyser. L'impact d'un ion primaire déclenche une cascade de collisions qui peut se terminer par l'éjection de plusieurs atomes de la surface. Une faible fraction des particules éjectées quitte la surface à l'état d'ions. Ces ions sont caractéristiques

de la composition de l'échantillon et constituent l'émission ionique secondaire. La position d'une particule éjectée lorsqu'elle quitte la surface diffère peu de sa position initiale dans le réseau. Il s'ensuit que l'émission ionique peut servir de base à une méthode d'analyse locale. Les ions secondaires issus de cette pulvérisation sont accélérés et focalisés par une optique électrostatique (lentille à immersion (2)). Ils sont ensuite analysés par un spectromètre de masse (l'ensemble prisme magnétique et miroir électrostatique (3)) et recueillis à l'aide d'un ensemble convertisseur (4).

L'effet du bombardement est d'arracher des atomes et, par suite, de creuser un cratère dans l'échantillon. La pulvérisation de l'échantillon met progressivement à nu des couches atomiques de plus en plus profondes. Comme les ions secondaires proviennent essentiellement de ces couches au voisinage immédiat de la surface l'analyse des ions secondaire est à même de donner la composition à divers niveaux en profondeur.

III.4.1 Conditions expérimentales d'analyse

L'expérience nous a montré qu'avec un bombardement d'ions primaires O^+ et un filtrage approprié, nous pouvons enregistrer de manière sélective les signaux relatifs aux masses $^{80}\text{Se}^-$, $^{130}\text{Te}^-$, $^{146}\text{TeO}^-$ et $^{209}\text{Bi}^-$, qui nous ont permis de décrire des cycles d'érosion de l'échantillon. Le signal $^{130}\text{Te}^-$ montre à la fois que la concentration de tellure reste constante et que le courant d'ions primaires de l'analyseur ne varie pas. L'évolution du signal $^{80}\text{Se}^-$ en fonction du temps nous donne la variation de concentration des atomes de Se avec la profondeur de pénétration dans l'échantillon si nous connaissons la vitesse de pulvérisation. Celle-ci étant supposée constante, il suffit de mesurer la profondeur du cratère en fin d'analyse et de la diviser par la durée de l'analyse. La mesure de la profondeur du cratère s'effectue à l'aide d'un capteur de déplacement qui enregistre les variations relatives du profil de la surface et de l'aire bombardée (profilomètre). La figure 45 montre quelques exemples de profils de cratères relevés par cette méthode et met en évidence la difficulté à estimer la profondeur avec précision.

L'erreur sur la détermination de la profondeur des cratères varie de 5% à 8% selon les cas. Cette profondeur intervenant au carré dans le calcul du coefficient de diffusion D sera une des principales causes d'erreurs sur D . Il faut s'attendre à une erreur de 10 à 16%.

III.4.2 Profils expérimentaux

Etant donné la technique expérimentale utilisée, le profil de diffusion sera décrit par la solution de l'équation de la diffusion avec comme conditions aux limites la concentration de surface constante [51]. Celle-ci s'écrit :

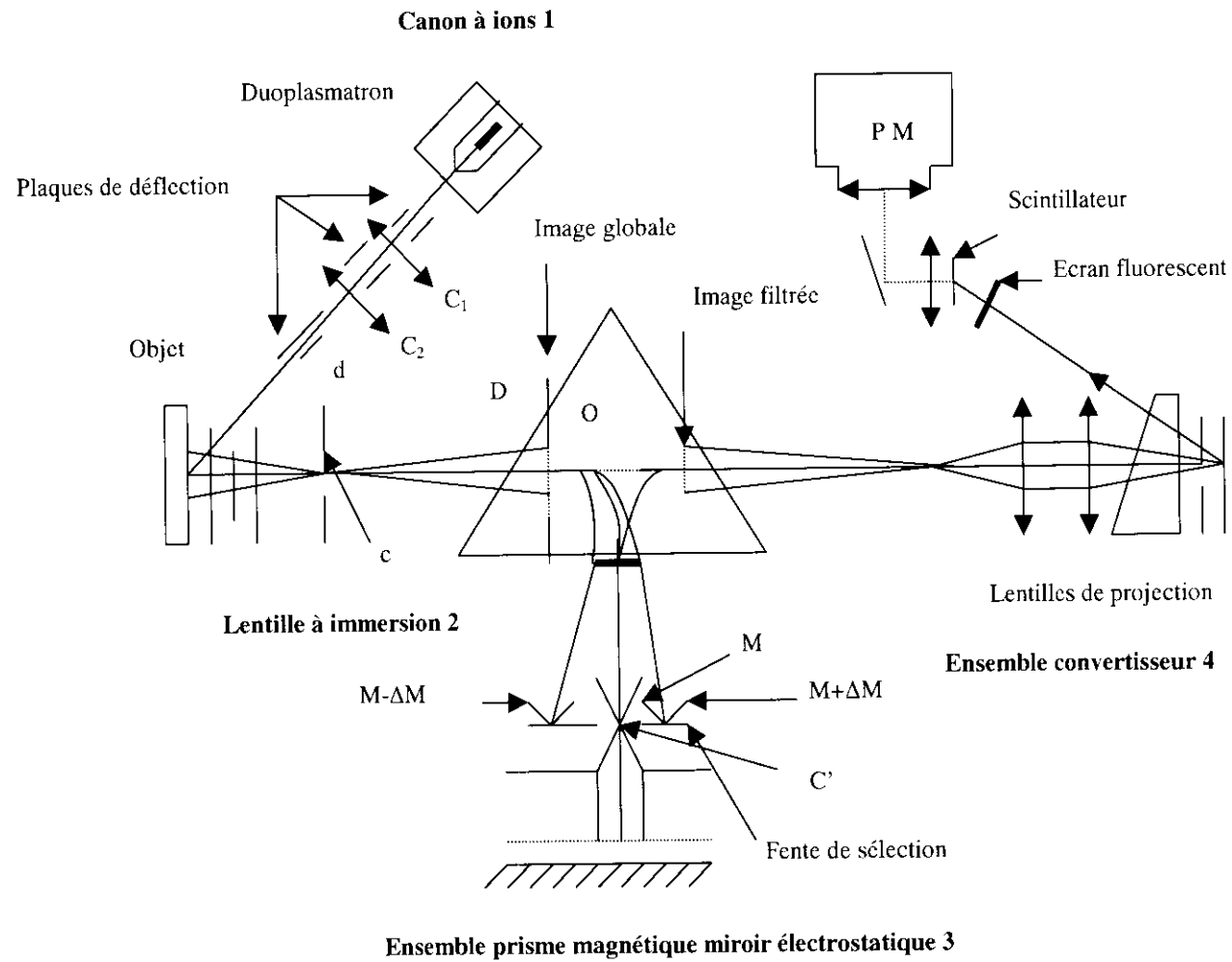


Figure 45 : Schéma de principe du spectromètre de masse à émission ionique secondaire

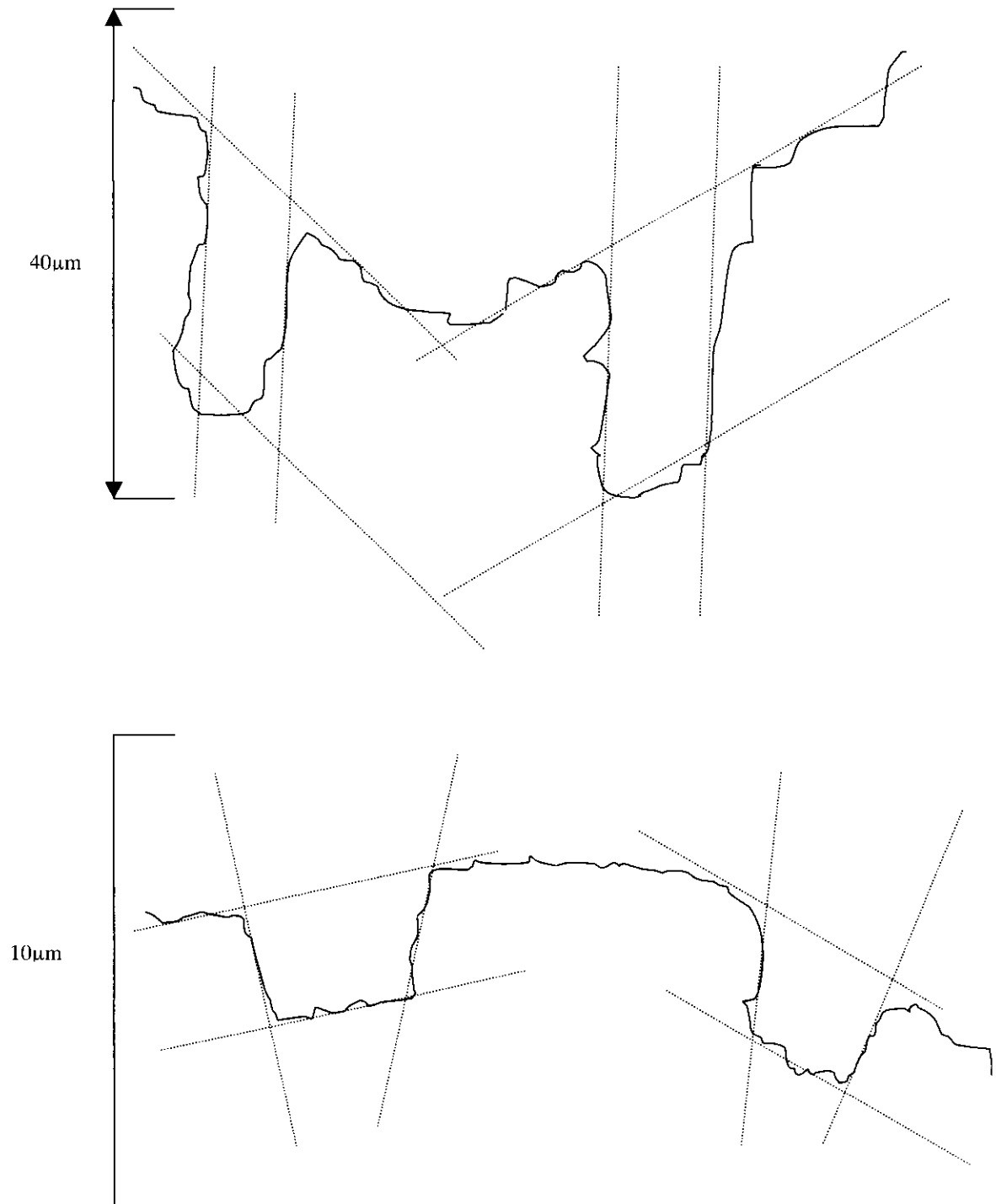


Figure 46 : Exemples de cratères d'analyse relevés au profilomètre

L'erreur sur la détermination de la profondeur des cratères varie de 5% à 8% selon les

$$\frac{C(x,t) - C_\infty}{C_0 - C_\infty} = \text{erfc} \frac{x}{x_0} \quad (51)$$

avec
$$x_0 = 2\sqrt{Dt} \quad (52)$$

où C_0 est la concentration de Se à la surface de l'échantillon, C_∞ la concentration au cœur de l'échantillon, x la profondeur de pénétration, D le coefficient de diffusion de Se, t le temps de diffusion et erfc la fonction erreur complémentaire décrite par :

$$\text{erfc}y = 1 - \text{erf}y = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-u^2) du \quad (53)$$

La figure 47 présente le type du profil expérimental de concentration obtenu. Le traitement numérique de ces profils expérimentaux par le micro-ordinateur confirme que les conditions expérimentales correspondant à une source infinie et un échantillon infinie dans ce cas le coefficient de diffusion D ne dépend pas de la composition $C(x)$.

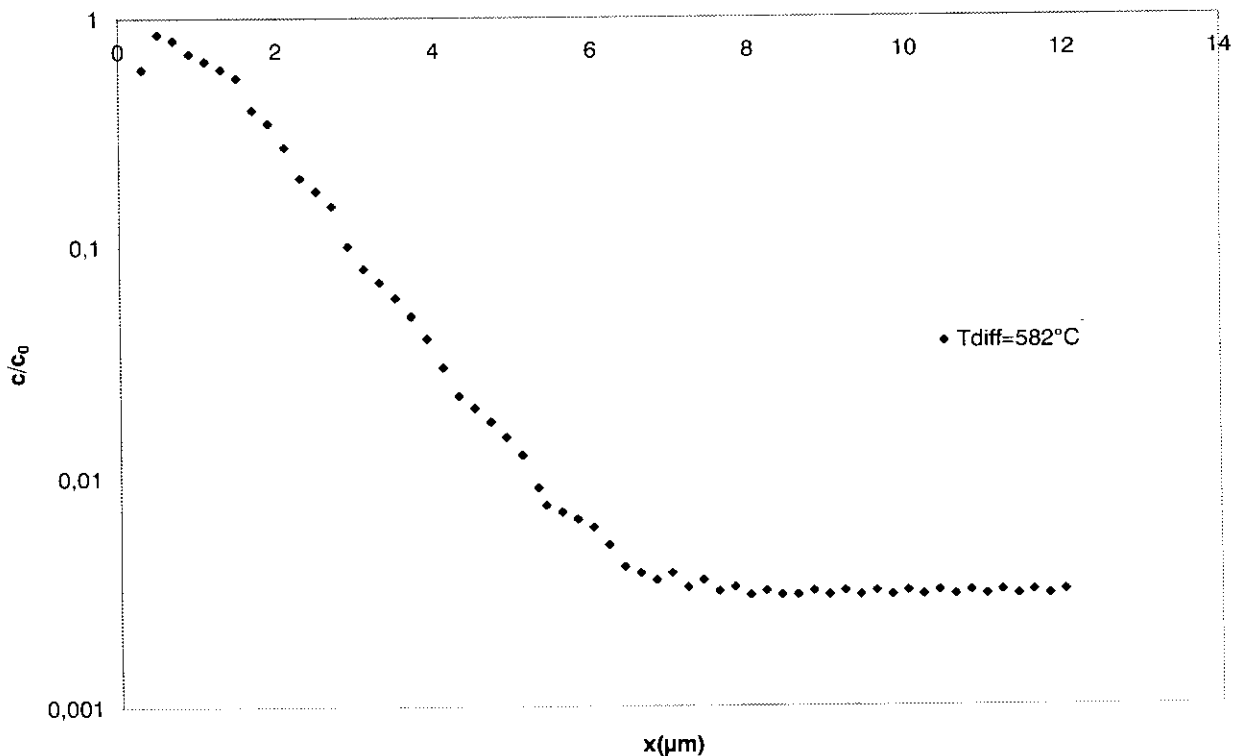


Figure 47 : Profil de diffusion typique de ^{80}Se dans Bi_2Te_3 $\log(c/c_0)=f(x)$

Pour déterminer les coefficients de diffusion, nous utilisons une méthode graphique qui consiste à reporter la quantité $\frac{C - C_\infty}{C_0 - C_\infty}$ en fonction de la profondeur x sur papier gauss-

arithmétique (figure 48). On obtient alors une droite de pente $\frac{1}{2}\sqrt{Dt}$ qui permet de déterminer

D. La détermination de C_0 se fait par extrapolation de la courbe $C(x)$ pour $x = 0$ car les premiers points donnés par le micro analyseur ionique sont souvent hors du profil à cause d'une exaltation de l'émission ionique secondaire due par exemple aux couches perturbées par une adsorption gazeuse en surface.

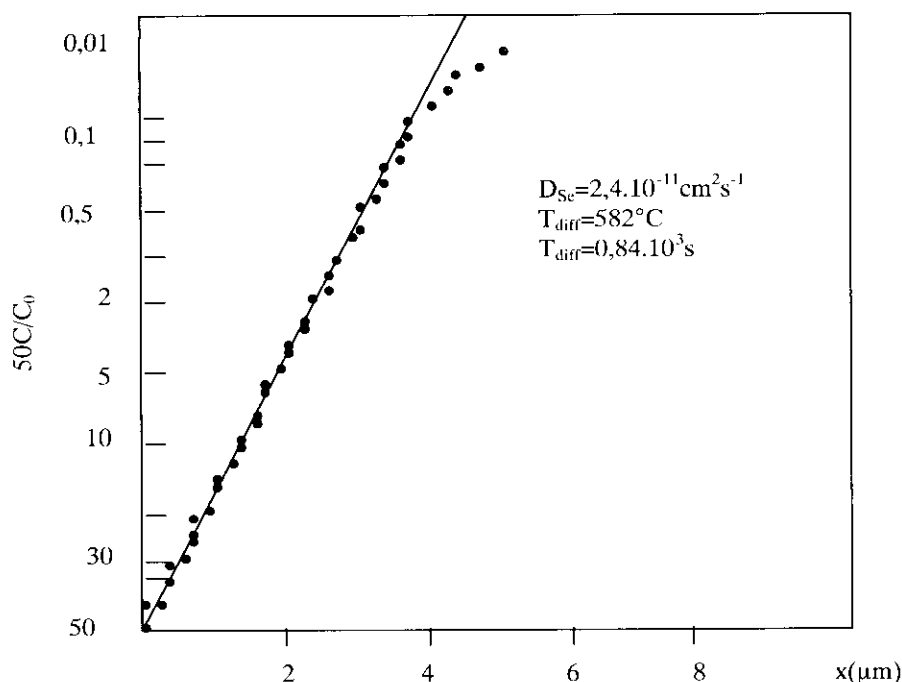


Figure 48 : Profil de diffusion de $^{80}\text{Se}^-$ sur papier Gauss-arithmétique

III.5 Résultats expérimentaux de la diffusion de Se dans Bi_2Te_3

Les résultats expérimentaux de la diffusion de Se dans le composé Bi_2Te_3 du côté riche en bismuth et riche en tellure sont rassemblés respectivement dans les tableaux 6 et 7. Pour chaque échantillon nous avons fait figurer la température de diffusion, le temps de diffusion et le temps de saturation si celle-ci était différente de la température de diffusion, puis les coefficients de diffusion à partir des profils expérimentaux.

Les valeurs des coefficients de diffusion précédées d'un astérisque ont subi une correction du temps de diffusion tenant compte de la montée en température des échantillons pendant l'expérience de diffusion (annexe E).

D'une façon générale, nous avons observé une dispersion de 20% entre un coefficient de diffusion moyen et les valeurs extrêmes calculées à partir de différents profils expérimentaux pour un même échantillon. Cette incertitude est principalement due à la mesure de profondeur des cratères d'analyse et peut être due aussi à la détermination de C_0 .

Sur les figures 49 et 50, nous avons reporté en coordonnées Arrhenius les valeurs des coefficients de diffusion $D_{||}$ et D_{\perp} mesurées à différentes températures du côté riche en Bi de

T _{diff ou sat} (°C)	10 ³ /T(K)	Temps de diffusion	Temps de saturation	D _{//}	Coté riche en
565	1,195	80h 12'	170h	2.10 ⁻¹²	Bi
566	1,192	24h 30'	170h	2,4.10 ⁻¹²	Bi
567	1,190	15h 40'	170h (570)	2,6.10 ⁻¹²	Bi
569	1,188	12h 05'	170h (570)	2,8.10 ⁻¹²	Bi
573	1,182	12h	170h (570)	4,2.10 ⁻¹²	Bi
577	1,177	58h 45'	72h	6,4.10 ⁻¹²	Bi
582	1,170	4h	72h	8,2.10 ⁻¹²	Bi
585	1,165	30'	72h	*9.10 ⁻¹²	Bi
420	1,145	17'	170h	2.10 ⁻¹³	Te
440	1,400	1h 50'	170h	*4.10 ⁻¹³	Te
460	1,365	4h	170h	1.10 ⁻¹²	Te
473	1,340	3h	170h	1,4.10 ⁻¹²	Te
500	1,295	1h 21'	170h	2.10 ⁻¹²	Te
520	1,260	15'	170h	4.10 ⁻¹²	Te
543	1,225	48h	170h	7,5.10 ⁻¹²	Te
557	1,205	20'	170h	9.10 ⁻¹²	Te
564	1,195	12'	170h	*1.10 ⁻¹¹	Te
567	1,190	15'	170h	1,2.10 ⁻¹¹	Te
578	1,175	13'	72h	1,4.10 ⁻¹¹	Te

Tableau 6: Coefficient de diffusion de ⁸⁰Se⁻ D_{//} en fonction de la température le long du solidus

T _{diff ou sat} (°C)	10 ³ /T(k)	Temps de diffusion	Tps de saturation	D _⊥	Coté riche en
560	1,200	32'	170h	3.10 ⁻¹³	Bi
564	1,195	15'	170h	6,5.10 ⁻¹³	Bi
574	1,180	39'	170h	6,8.10 ⁻¹³	Bi
578	1,175	7h	72h	1,5.10 ⁻¹²	Bi
582	1,170	14'	72h	2.10 ⁻¹²	Bi
420	1,145	38h 50'	170h	2,2.10 ⁻¹⁴	Te
440	1,400	62h	170h	*6.10 ⁻¹⁴	Te
473	1,340	24h 48'	170h (475)	2.10 ⁻¹³	Te
496	1,300	15'	170h (500)	3.10 ⁻¹³	Te
511	1,275	15'	170h (510)	5,5.10 ⁻¹³	Te
527	1,250	10'	170h (530)	*7.10 ⁻¹³	Te
533	1,240	10'	170h (530)	1,2.10 ⁻¹²	Te
553	1,210	13'	170h (550)	1,8.10 ⁻¹²	Te
564	1,195	39'	170h (565)	1,8.10 ⁻¹²	Te
578	1,175	23'	72h	*2.10 ⁻¹²	Te
582	1,170	16'	72h	1,7.10 ⁻¹²	Te

Tableau 7 : Coefficient de diffusion de ⁸⁰Se⁻ D_⊥ en fonction de la température le long du solidus

D'une façon générale, nous avons observé une dispersion de 20% entre un coefficient de diffusion moyen et les valeurs extrêmes calculées à partir de différents profils expérimentaux pour un même échantillon. Cette incertitude est principalement due à la mesure de profondeur des cratères d'analyse et peut être due aussi à la détermination de C_0 .

Sur les figures C.5 et C.6, nous avons reporté en coordonnées Arrhenius les valeurs des coefficients de diffusion $D_{//}$ et D_{\perp} mesurées à différentes températures du côté riche en Bi de 565 à 584°C et du côté riche en Te de 420 à 582°C.

On constate en premier lieu que les coefficients de diffusion $D_{Se//}$ et $D_{Se\perp}$, ne s'alignent pas sur les droites d'Arrhenius et varient avec les écarts à la stœchiométrie. Les courbes correspondant aux échantillons riches en bismuth et riches en tellure se rejoignent à la température de fusion où le composé Bi_2Te_3 a la composition de fusion congruente. On retrouve pour la variation des coefficients de diffusion avec la température, l'allure des courbes donnant les pressions partielles de tellure en fonction de la température dans le composé Bi_2Te_3 . Les coefficients de diffusion $D_{//}$ et D_{\perp} varient de 10^{-13} à $10^{-11} \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ et 10^{-14} à $10^{-12} \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ du côté riche en Te et que du côté riche en Bi de 10^{-12} à $10^{-11} \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ et de 10^{-13} à

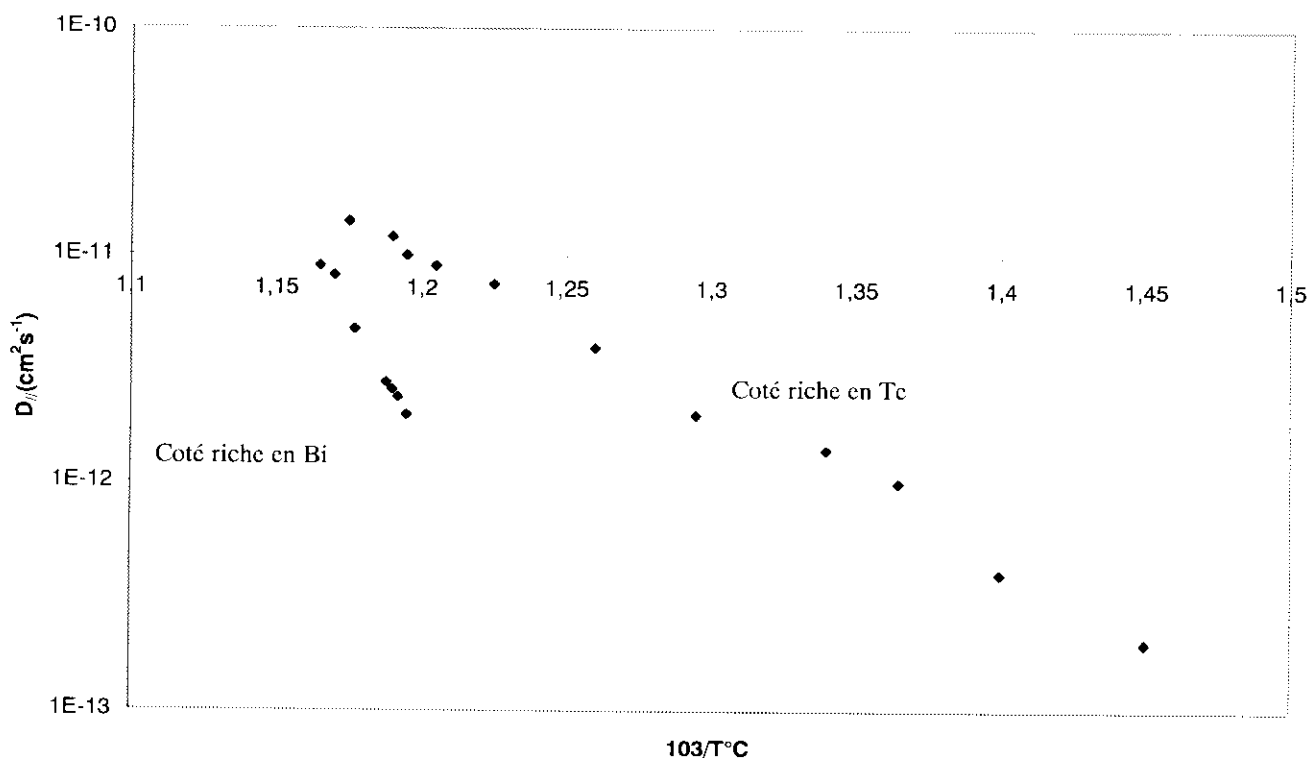


Figure 49 : Coefficient de diffusion $D_{//}$ de $^{80}\text{Se}^-$ en fonction de la température le long du solidus

$10^{-12} \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ respectivement, c'est une très forte anisotropie pour la diffusion. A une température donnée les coefficients de diffusion de Se $D_{//}$ et D_{\perp} sont plus élevés du côté riche en Te du composé de Bi_2Te_3 que du côté riche en Bi.

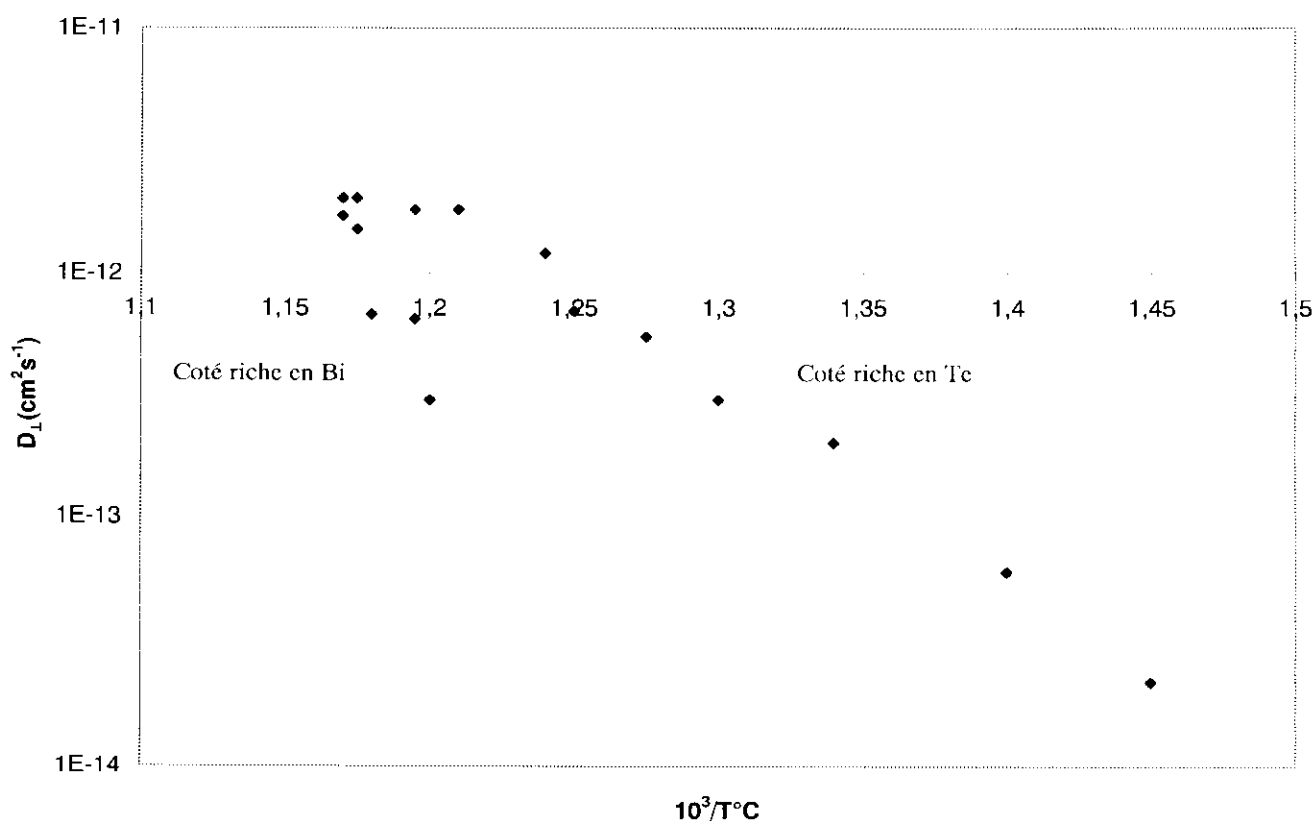


Figure 50 : Coefficient de diffusion D_{\perp} de $^{80}\text{Se}^-$ en fonction de la température le long du solidus

Les deux courbes des figures 49 et 50 sont presque superposables, ce qui laisse penser que le type de défaut est le même dans les deux directions parallèle et perpendiculaire aux plans de clivage.

III.6 Analyse des résultats

Au paragraphe précédent, nous avons montré l'évolution des coefficients de diffusion de Se $D_{Se//}$ et $D_{Se\perp}$ avec la température à la limite de stabilité du composé Bi_2Te_3 . A partir de ces résultats nous allons essayer d'analyser les mécanismes de diffusion qui interviennent. Ces mécanismes mettent en jeu les défauts ponctuels présents. Leur étude permet d'obtenir des renseignements complémentaires sur la nature et la mobilité de ces défauts caractérisés par ailleurs au moyen de mesures électriques, sur des échantillons trempés (solidus expérimental). Nous avons travaillé avec des échantillons dont la composition variait le long du solidus ; nous allons donc faire le point pour la connaissance des défauts ponctuels le long du solidus, coté riche en Bi et coté riche en Te.

A partir de nos expériences pour une température donnée, le coefficient de diffusion de sélénium augmente avec la pression partielle de Te_2 (c'est à dire quand la composition en tellure augmente). Donc on peut, a priori, éliminer le mécanisme interstitiel, car la migration

de l'atome de sélénium vers le site interstitiel ne dépend pas de la concentration de défaut dans le réseau cristallin de Bi_2Te_3 .

Finalement, si on examine les quatre type de défauts qui peuvent exister dans le tellure de bismuth, on trouve deux défauts antisites Bi_{Te} et Te_{Bi} et deux lacunes V_{Bi} et V_{Te} [10,52].

Pecheur et al [44], ont calculé la structure électronique des défauts semblables à ceux qui peuvent prendre place dans Bi_2Te_3 , en utilisant la méthode des liaisons fortes. Les résultats de leur modèle donnent des conclusions très intéressantes. Ainsi, ils trouvent que Bi_{Te} donne un trou ; V_{Bi} donne trois trous ; Te_{Bi} donne un électron et V_{Te} donne deux électrons. Mais le défaut antisite comme Te_{Bi} ou Bi_{Te} a certainement la plus faible mobilité et leur diffusion nécessite la contribution des lacunes thermiques (V_{Bi} ou V_{Te}). Donc on pense que le mécanisme de diffusion lacunaire est le plus probable.

En tenant compte de la structure cristallographique de Bi_2Te_3 , chaque atome a trois voisins au dessus et au dessous de son plan comme dans le réseau hexagonal compact ou le réseau cubique compact dans la direction perpendiculaire à la direction [111]. Ainsi on peut représenter le réseau hexagonal par un assemblage des cubes le long de la direction [111] qui correspond à leur diagonale (figure 51).

On peut considérer la diffusion dans les systèmes cubiques. Ainsi on identifie trois types des faces cubiques (A, B et C) (figure 51) avec les séquences suivantes :

- Séquence A – les faces du type A :

1.1. L'atome de Se occupe la position 1 sur le site $\text{Te}^{(2)}$ et la lacune V_{Bi} est dans la position 4.

Dans cette séquence l'atome de Se a besoin de 6 sauts pour qu'elle prenne la position 3, équivalent au site $\text{Te}^{(2)}$ (figure 52).

1.2. L'atome Se est toujours dans la position 1 mais avec la présence d'un défaut antisite Te_{Bi} dans la position 2 et une lacune V_{Bi} dans la position 4. L'atome de Se a besoin seulement de 4 sauts pour qu'elle passe à la position 3, en restant sur le même plan (figure 53).

- Séquence B – les faces du type B :

2.3. L'atome de Se est dans la position 1 sur le site $\text{Te}^{(2)}$ et la lacune V_{Bi} dans la position 4.

L'atome de Se a besoin d'une séquence de 6 sauts pour occuper la position 3 dans le plan de Te qui se trouve en dessous (figure 54).

2.4. L'atome de Se est dans la position 1, le défaut antisite Te_{Bi} est dans la position 2 et la lacune V_{Bi} dans la position 4. Seulement 4 sauts sont nécessaires à l'atome de Se pour occuper la position 3 (figure 55).

- Séquence C – les faces du type C :

3.5. L'atome de Se est dans la position 1 et la lacune V_{Bi} dans la position 2. L'atome de Se passe de la position 1 à la position 4 avec 4 sauts (figure 56).

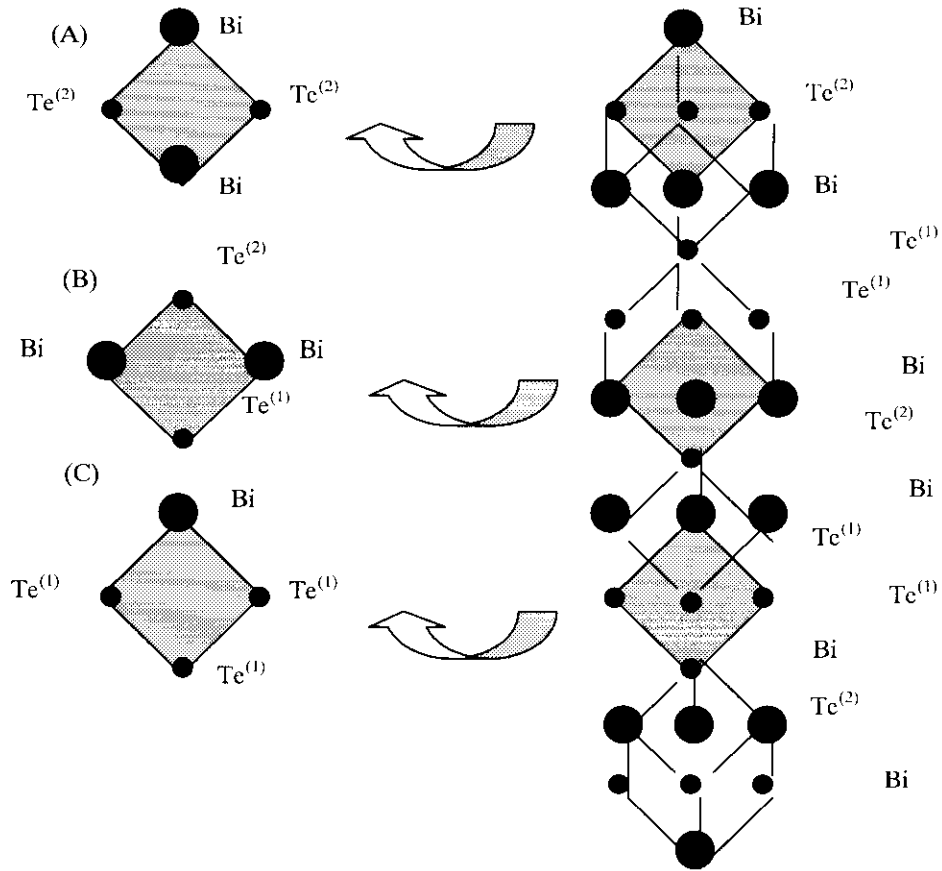


Figure 51 : Représentation de la structure cristalline de Bi_2Te_3 par superposition des cubes le long de leurs directions $[111]$

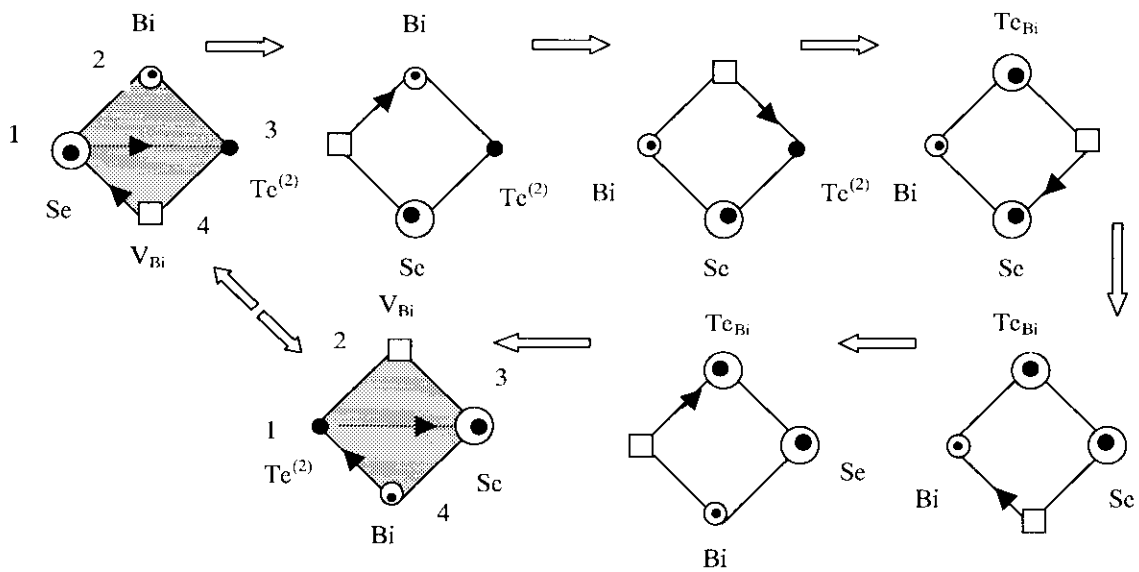


Figure 52 : L'atome Se sur le site $\text{Te}^{(2)}$ dans la position 1 et V_{Bi} dans la position 4 (face A)

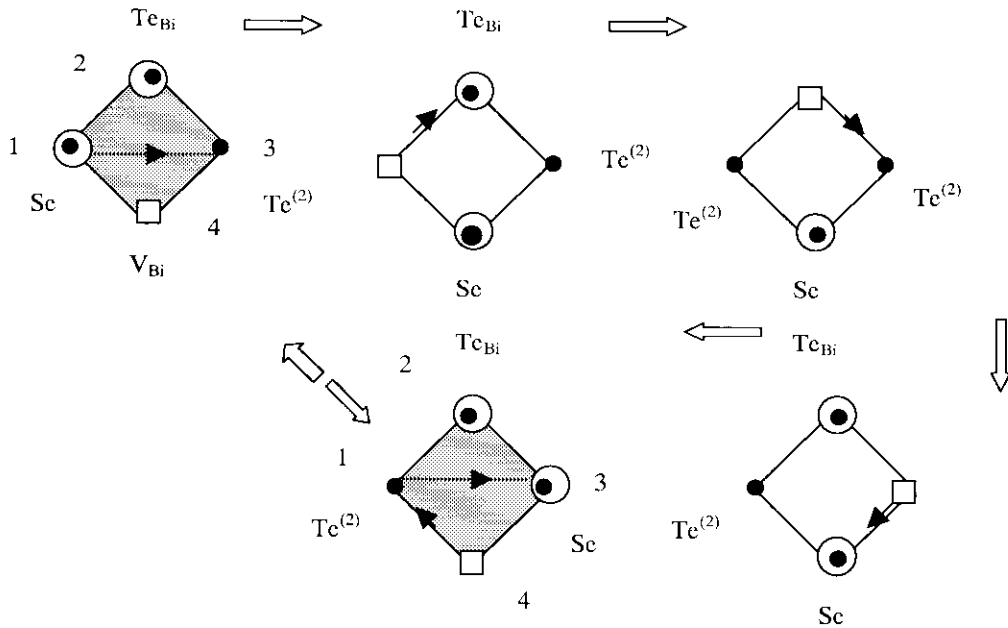


Figure 53 : L'atome Se est sur $\text{Te}^{(2)}$ dans la position 1 et Te_{Bi} dans la position 2 (face A)

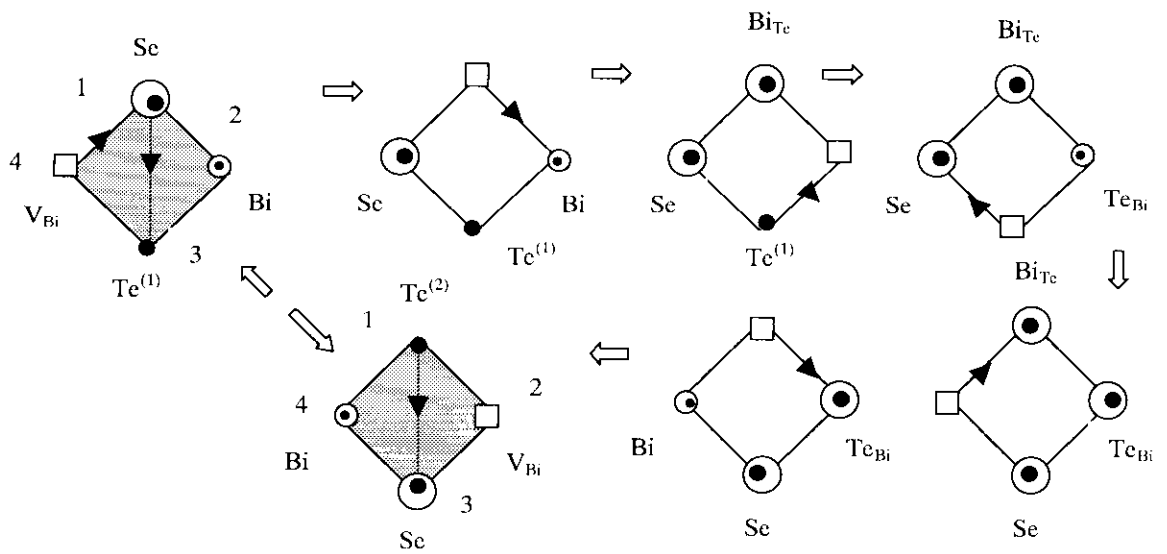


Figure 54 : L'atome Se est sur $\text{Te}^{(2)}$ dans 1 et V_{Bi} dans 4 (face B)

Ainsi, on peut voir que la séquence A explique le mécanisme de diffusion le long des plans de clivage et la séquence B et C le mécanisme de diffusion dans la direction perpendiculaire aux plans de clivage.

Le calcul de la structure électronique des défauts montre que la majorité des défauts présents dans Bi_2Te_3 sont des défauts antisites. De plus les atomes en substitution de Se occupent en premier lieu les sites Te^2 . Ainsi, dans la séquence A la présence des défauts

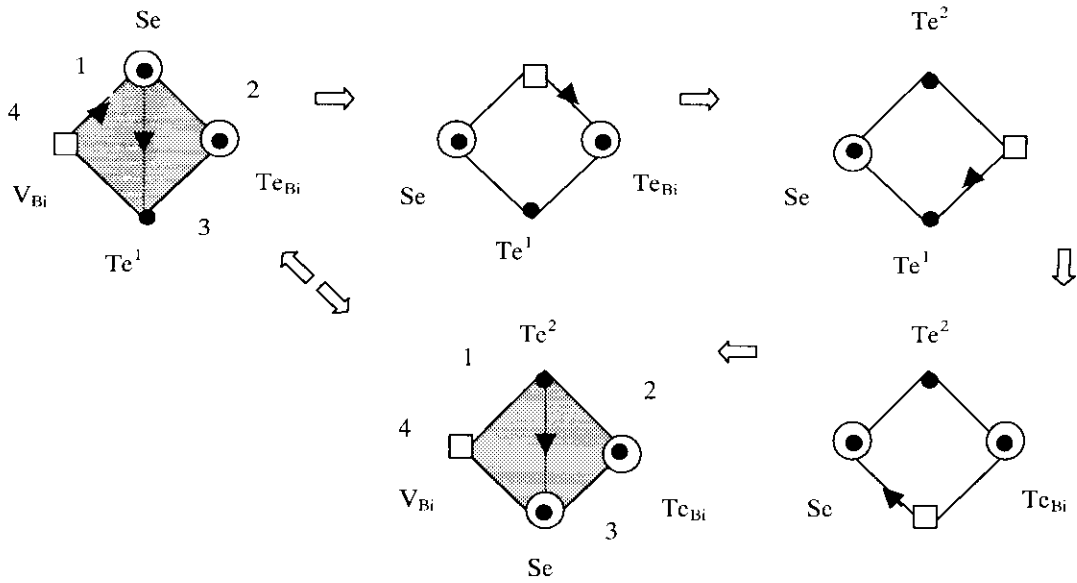


Figure 55 : L'atome Se est sur Te^2 dans 1 et Te_{Bi} dans 2 (face B)

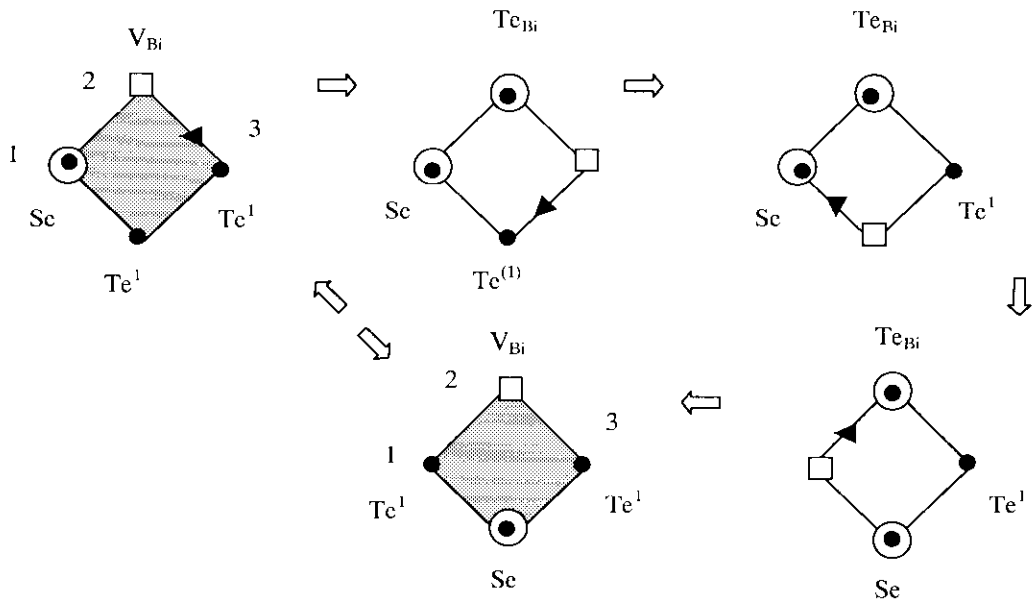


Figure 56 : L'atome Se est sur Te^2 dans 1 et V_{Bi} dans 2 (face C)

antisites et la position de l'atome de Se sur le site Te^2 donnent une grande probabilité au mécanisme de diffusion le long des plans de clivage et doivent augmenter la valeur du coefficient de diffusion $D_{//}(\text{Se})$. Cette situation permet aussi d'expliquer la divergence entre les coefficients de diffusion $D_{//}(\text{Se})$ et $D_{\perp}(\text{Se})$ à une température donnée.

En conclusion on peut dire que la diffusion des atomes de Se est donc gouverné par le mécanisme de diffusion par les lacunes thermiques.

III.7 Conclusion

L'étude a porté sur la diffusion d'une impureté iso électronique (sélénium) dans le tellure de bismuth composé semi-conducteur V-VI.

Nous avons montré que la qualité cristalline des lingots élaborés par la méthode T.H.M est très haute (topographie aux rayons X par rayonnement synchrotron, densité des dislocations faible).

La reproductibilité des expériences de diffusion a été possible grâce à la bonne qualité cristalline de nos échantillons T.H.M.

Le composé Bi_2Te_3 a une structure lamellaire et est très anisotrope et les coefficients de diffusion de sélénium sont mesurés dans la direction parallèle et perpendiculaire aux plans de clivage.

Les mesures ont été effectuées entre 560°C et le point de fusion pour le composé riche en Bi (type p) et entre 450 et 586°C pour la composé riche en Te (type n).

Les coefficients de diffusion de Se ($D_{\text{Se}\parallel}$ et $D_{\text{Se}\perp}$) varient respectivement de $2 \cdot 10^{-13}$ à $1,2 \cdot 10^{-11}$ et de $2 \cdot 10^{-14}$ à $3 \cdot 10^{-13} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.

L'objectif principal a été de mesurer les coefficients de diffusion dans des conditions thermodynamiques bien définies. Les échantillons mono cristallins que nous avons utilisés ont d'abord subi des recuits de saturation aux températures de diffusion. Il s'agit des traitements isothermes au cours desquels les échantillons mis en présence d'une source riche en bismuth ou riche en tellure acquièrent la composition du solidus à la température envisagée.

Les recuits de diffusion sont effectués avec la technique précédente mais les sources sont enrichies en Se. De cette manière, les écarts à la stœchiométrie sont maintenus constants au cours de la diffusion.

Les profils expérimentaux de diffusion ont été relevés par spectrométrie de masse à émission ionique (SIMS CAMECA). Cet appareil bien adapté pour ce type d'étude nous a permis de mesurer des coefficients de diffusion allant de 10^{-11} à $10^{-14} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.

Les variations des coefficients de diffusion avec la température ne suivent pas les droites d'Arrhenius mais rappellent l'allure des courbes de pression partielle de tellure P_{Te_2} au dessus de Bi_2Te_3 . Les coefficients dépendent aussi des écarts à la stœchiométrie pour une température donnée.

Enfin, on a proposé un mécanisme de diffusion par les défauts antisites et les lacunes thermiques.

Conclusion générale

Une partie importante de ce travail est l'élaboration par "Travelling Heater Method" (T.H.M) des composés mono cristallins semi-conducteurs à faible gap du système ternaire (Bi, Te, Se) et l'optimisation de leurs propriétés thermoélectriques.

On a pu mener à bien l'élaboration des solutions solides mono cristallines $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ avec $x = 0,025, 0,05, 0,1$ et $0,15$.

Ces solutions solides présentent des écarts à la stœchiométrie qui s'expriment en terme de défauts natifs électriquement actifs. Avant d'être caractérisés, les cristaux sont définis le long du solidus (écarts à la stœchiométrie maximum) par des recuits de saturation appropriés.

Les cristaux sont soumis à des mesures de caractérisation thermoélectrique (coefficient de Seebeck), électrique (résistivité, effet Hall) et thermique (conductivité thermique) en fonction de la température et de la concentration de porteurs contrôlée par les recuits de saturation. Toutes les solutions solides sont de type n.

Les résultats expérimentaux sont analysés pour chaque type de solutions solides pour déterminer le mécanisme de diffusion des porteurs de charge qui est un des facteurs déterminants des propriétés thermoélectriques des matériaux.

C'est la diffusion par les phonons acoustiques qui prédomine dans les propriétés de transport des solutions solides. On a poursuivi notre analyse à partir de ce résultat très important en examinant un modèle à une bande de conduction parabolique. Cette modélisation rend compte du comportement des grandeurs physiques en fonction de la composition des solutions solides précisant l'influence de la teneur en sélénium sur les performances thermoélectriques des matériaux.

Dans le souci d'améliorer le facteur de mérite Z , on a dopé la solution solide $x = 0,1$ par le Br. Cette solution solide a été élaborée par la méthode de Bridgman.

La caractérisation thermoélectrique à 300K montre que la valeur maximale du facteur de mérite est obtenue à 25% de la longueur totale du lingot est égale à $2,5 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$.

Ce travail s'achève par une caractérisation des défauts natifs responsables des écarts à la stœchiométrie dans nos solutions solides en étudiant l'hétéro diffusion du sélénium dans le tellure de bismuth. Ce composé étant très anisotrope, les coefficients de diffusion sont mesurés dans une direction parallèle et perpendiculaire aux plans de clivage le long du solidus. Ils n'obéissent pas à une loi d'Arrhenius et le modèle proposé met en évidence un mécanisme de diffusion par antisite et lacunes thermiques.

On conclut, l'amélioration des performances thermoélectriques passe par l'optimisation des propriétés électriques sans dégrader les propriétés thermiques du matériau. L'étude de matériaux dans le cadre du concept "Phonon –Glass and Electron –Crystal"

(PEGC) proposé par Slack [55] semble particulièrement prometteuse. L'idée est simple, le matériau thermoélectrique idéal doit se comporter électriquement comme un métal et thermiquement comme un verre. Selon Slack, cette caractéristique peut être atteinte dans des matériaux à structure cristalline ouverte et comportant de nombreux atomes [56].

Annexe A Les effets thermoélectriques et le facteur de mérite

A.1 Effet Seebeck

Lorsqu'un semi-conducteur est soumis tout entier à une température uniforme, la distribution des porteurs de charge est aussi uniforme. Mais en présence d'un gradient thermique, la concentration de porteurs mobiles est plus élevée à l'extrémité chaude. Ils ont par conséquent tendance à diffuser vers l'extrémité froide. Si les porteurs sont des électrons, l'extrémité froide est donc chargée négativement et l'extrémité chaude chargée positivement.

La différence de potentiel ΔV observée entre les deux extrémités d'un circuit ouvert composé de matériaux homogènes a et b (figure 57) mesure la tension de Seebeck. Elle est fonction de la différence de température ΔT entre les jonctions a-b et b-a. Pour de faibles ΔT , ces deux grandeurs sont proportionnelles.

Le pouvoir thermoélectrique $\alpha_{a,b} = \alpha_a - \alpha_b$ relie la différence de potentiel observée entre les deux extrémités d'un système composé de deux matériaux a et b et la différence de température qui existe entre les deux jonctions. Le coefficient de Seebeck $\alpha_{a,b}$ entre les éléments a et b est donné par :

$$\alpha_{a,b} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{A.1})$$

Il est habituellement mesuré en $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$.

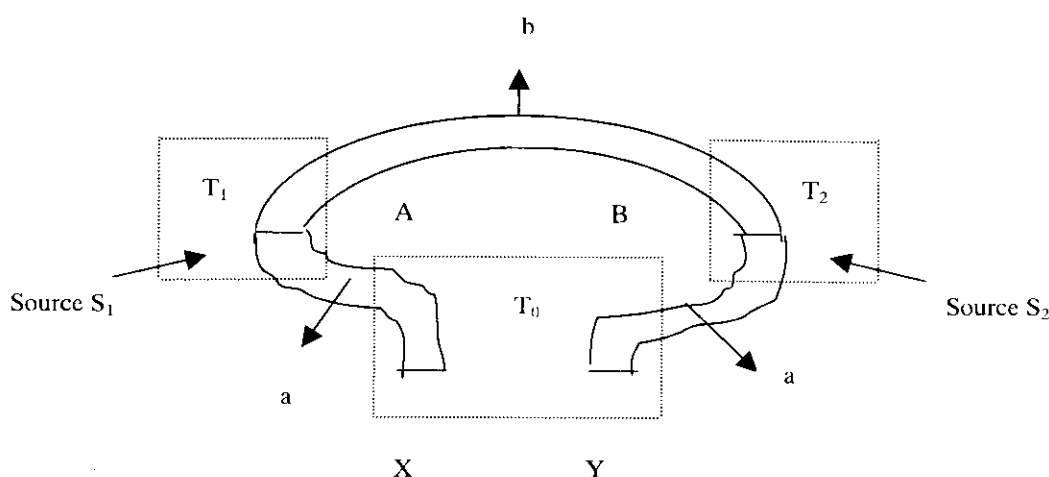


Figure 57 : Représentation schématique d'un circuit thermoélectrique

A.2 Effet Peltier

C'est le phénomène utilisé en réfrigération thermoélectrique. Il relie la quantité de chaleur $Q_{a,b}$ réversiblement absorbée ou émise par unité de temps par une jonction entre les deux matériaux, au courant I qui traverse cette jonction :

$$\pi_{a,b} = \frac{Q_{a,b}}{I} \quad (\text{A.2})$$

Les coefficients de Seebeck et Peltier sont complémentaires puisque :

$$\pi_{a,b} = \alpha_{a,b} T \quad (\text{A.3})$$

où T est la température de la jonction.

L'effet Peltier qui est nécessairement accompagné de l'effet Joule se distingue de celui-ci par le fait qu'il est réversible.

A3 Effet Thomson

Il est observé lorsqu'un conducteur, soumis à un gradient thermique, est traversé par un courant. Les électrons qui se déplacent de la région froide vers la région chaude absorbent de l'énergie au milieu ambiant ou vice versa. Cet échange de chaleur Q est égal à :

$$Q = \beta I \Delta T \quad (\text{A.4})$$

où β est le coefficient de Thomson. Il se mesure en $V.K^{-1}$.

A.4 Coefficient de performance et facteur de mérite

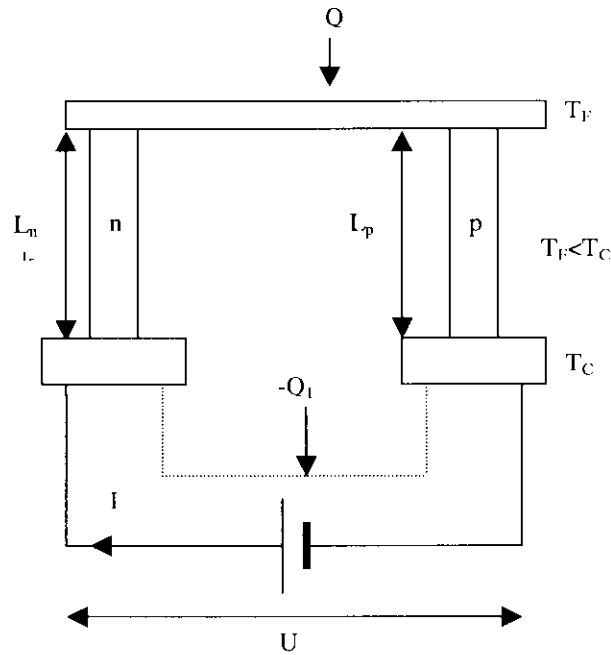
Dans le domaine de réfrigération, l'efficacité d'un dispositif thermoélectrique (figure 58) est défini par son coefficient de performance (C.O.P). Il est égal au rapport de la puissance de réfrigération sur la puissance fournie :

$$C.O.P = \frac{Q}{P} \quad (\text{A.5})$$

En admettant que les propriétés d'un couple semi-conducteur sont indépendantes de la température dans la plage considérée, le C.O.P. peut être calculé en faisant le bilan de la puissance thermique absorbée et de la puissance électrique consommée dans le circuit.

En supposant que les pertes le long des faces latérales d'un thermoélément sont négligeables, seules les échanges de chaleur aux jonctions sont pris en considération pour écrire l'équation d'équilibre thermique.

La quantité de chaleur Q pompée à la jonction froide est égale à la quantité de chaleur pompée par effet Peltier de laquelle sont déduites celles dues à l'effet de conduction thermique et à l'effet Joule :


Figure 58 : Représentation schématique d'un réfrigérateur thermoélectrique

$$Q = [(\alpha_p - \alpha_n)IT_F] - [K(T_C - T_F)] - \left[\frac{1}{2}RI^2\right] \quad (\text{A.6})$$

avec :

$$K = \frac{\lambda_p A_p}{L_p} + \frac{\lambda_n A_n}{L_n} \quad (\text{A.7})$$

et

$$R = \frac{\rho_p L_p}{A_p} + \frac{\rho_n L_n}{A_n} \quad (\text{A.8})$$

où : T_C et T_F sont les températures des jonctions chaudes et froides, I est l'intensité du courant qui traverse le conducteur, K est la conductance thermique des deux bras en parallèle du thermocouple, R est la résistance électrique des deux bras en série, λ_p et λ_n sont les conductivités thermiques, ρ_p et ρ_n sont les résistivités électriques, A_p et A_n sont les sections, L_p et L_n sont les longueurs des branches p et n .

La puissance électrique P fournie au couple par le générateur est égale à :

$$P = (\alpha_p - \alpha_n)I(T_C - T_F) + \frac{1}{2}RI^2 \quad (\text{A.9})$$

Le coefficient de performance du couple réfrigérant est donc obtenu en faisant le rapport des équations (6) et (9). Le courant I correspondant au C.O.P. maximal est donné par :

$$I_{\max} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)(T_C - T_F)}{R\left[(1 + ZT_M)^2 - 1\right]}, \text{ avec : } T_M = \frac{T_C - T_F}{2} \quad (\text{A10})$$

Dans ce cas, le C.O.P. maximal s'exprime comme :

$$C.O.P._{\max} = \frac{T_F \left[(1 + ZT_M)^{\frac{1}{2}} - \frac{T_C}{T_F} \right]}{(T_C - T_F) \left[(1 + ZT_M)^{\frac{1}{2}} + 1 \right]} \quad (\text{A.11})$$

et

$$Z = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{KR} \quad (\text{A.12})$$

Le facteur de mérite Z est maximal pour une valeur minimale de KR . Soit :

$$\frac{L_n A_p}{L_p A_n} = \left(\frac{\rho_p \lambda_n}{\rho_n \lambda_p} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.13})$$

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

$$Z = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{\left[(\lambda_p \rho_p)^2 + (\lambda_n \rho_n)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{A.14})$$

Le C.O.P. d'un couple thermoélectrique dépend donc du facteur de mérite des matériaux utilisés. La nature du semi-conducteur dans chaque branche étant généralement identique, on définit habituellement le facteur de mérite pour un matériau seul, par l'expression :

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho \lambda} \quad (\text{A.15})$$

Ce facteur de mérite est donc élevé pour des fortes valeurs de α et de faibles valeurs de λ et ρ . Or, ces trois grandeurs ne sont pas indépendantes puisqu'elles sont chacune sensibles aux propriétés de transport électronique et thermique du semi-conducteur considéré.

Annexe B Propriétés de transport des semi-conducteurs

B.1 L'équation cinétique de Boltzmann

Toute force autre que le champ périodique du réseau modifie la fonction de distribution $f(r, k, t)$ des électrons ou des trous, c'est à dire la probabilité qu'un état d'énergie soit effectivement occupé par une particule.

Dans l'espace des k et si la position du porteur de charge est repérée par r , la variation de la fonction de distribution s'écrit :

$$\frac{df(r, k, t)}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial k} \frac{\partial k}{\partial t} \quad (\text{B.1})$$

Si $\frac{\partial k}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} F_a (\partial k / \partial t) = (1 / \hbar).F_a$ et $\frac{\partial r}{\partial t} = v$ avec F_a force appliquée et v vitesse de l'équation

alors :

$$\frac{df(r, k, t)}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \nabla_r f \cdot v + \nabla_k f \cdot F_a \quad (\text{B.2})$$

Le nombre total d'états permis existants dans le cristal est constant donc $(df(r, k, t) / dt) = 0$ et :

$$-\frac{\partial f}{\partial t} = \nabla_r f \cdot v + \frac{\nabla_k f \cdot F_a}{\hbar} \quad (\text{B.3})$$

La force F_a est due aussi bien aux champs macroscopiques appliqués qu'aux défauts de toute sorte qui perturbent le champ périodique du réseau cristallin (lacunes, atomes et ions d'impureté, vibrations thermiques du réseau). Les champs extérieurs F provoquent une variation lente de l'état d'une particule. Les champs intérieurs F_D entraînent une variation brusque et de très courte durée, de la vitesse et de la quantité de mouvement des particules. C'est pourquoi ce type d'interaction est désigné sous le nom de collision ou processus de diffusion des porteurs de charge.

Pour mieux faire ressortir les différences existant entre les actions exercées par les forces extérieures et les forces intérieures, il est utile de réécrire l'équation de Boltzmann en mettant en évidence ces deux types de force :

$$-\frac{\partial f}{\partial t} = \nabla_r f \cdot v + \frac{\nabla_k f \cdot F}{\hbar} + \frac{\nabla_k f \cdot F_D}{\hbar} \quad (\text{B.4})$$

Si on regroupe l'action de la circulation des porteurs de charge et l'action des champs extérieurs appliqués sous le terme $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{ch}$ et si on désigne par $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll}$ la variation de la fonction de distribution due aux seules collisions alors :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{ch} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} \quad (\text{B.5})$$

Cette dernière équation est appelée équation cinétique de Boltzmann, elle est valable lorsque l'application des forces extérieures ne modifie pas le spectre énergétique des électrons du cristal. Elle ne peut pas décrire les processus de trop courte durée.

Afin de caractériser les phénomènes de transport et de déterminer la nature des processus de diffusion des porteurs de charge, il faut déterminer la forme analytique de $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll}$ et déterminer la forme de la solution de l'équation cinétique de Boltzmann.

A ces fins, il est utile d'introduire un temps de relaxation $\tau(k)$ des processus de diffusion mis en jeu.

A l'instant $t = 0$, l'action des champs est supprimée, d'où :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{ch} = 0 \quad (\text{B.6})$$

D'où :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} \quad (\text{B.7})$$

Les collisions assurent alors un retour à l'état d'équilibre. La vitesse de rétablissement peut être logiquement considérée comme proportionnelle à l'écart entre la fonction de distribution perturbée $f(r, k, t)$ et cette même fonction à l'état d'équilibre $f_0(r, k)$:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} = - \frac{f(r, k, t) - f_0(r, k)}{\tau(k)} \quad (\text{B.8})$$

B.2 Densité de courant et densité de flux d'énergie

Dans un volume élémentaire dV_k et dans un volume unitaire du cristal, on trouve $\frac{dV_k}{4\pi^3}$ états permis dont $dn = \frac{dV_k}{4\pi^3} f(r, k) dn$ sont occupés par des porteurs de charge animés d'une vitesse $v = \frac{dE}{\hbar dk}$, ce mouvement donne lieu à une densité de courant élémentaire :

$$dj = ev \frac{dV_k}{4\pi^3} f(r, k) \quad (\text{B.9})$$

D'où une densité de courant totale :

$$j = \frac{e}{4\pi^3} \int_{V_k} v f(r, k) dV_k \quad (\text{B.10})$$

Un mouvement dirigé de particules crée non seulement un courant électrique, mais assure également un transfert d'énergie puisque chaque particule possède une énergie E . La densité d'énergie W est déterminée par l'expression suivante :

$$W = \int_k E v f(r, k) dV_k \quad (\text{B.11})$$

Il vient :

$$J = -\frac{e}{4\pi^3} \int_{V_k} v \frac{\partial f_0}{\partial E} \tau(k) \left(eE - E \frac{\nabla T}{T} - \frac{T \nabla F}{T} \right) v dV_k \quad (\text{B.12})$$

Et

$$W = -\frac{1}{4\pi^3} \int_{V_k} v E \frac{\partial f_0}{\partial E} \tau(k) \left(eE - E \frac{\nabla T}{T} - \frac{T \nabla F}{T} \right) v dV_k \quad (\text{B.13})$$

En posant :

$$K_{rs} = -\frac{1}{4\pi^3} \int_{V_k} E^{r-1} \tau^s \frac{\partial f_0}{\partial E} v^2 dV_k \quad (\text{B.14})$$

Alors :

$$J = eK_{11} \left(eE - \frac{T \nabla F}{T} \right) - eK_{21} \left(\frac{\nabla T}{T} \right) \quad (\text{B.15})$$

Et

$$W = K_{21} \left(eE - \frac{T \nabla F}{T} \right) - K_{31} \frac{\nabla T}{T} \quad (\text{B.16})$$

On va maintenant démontrer que les coefficients cinétiques K_{rs} peuvent être exprimés en fonction de la valeur moyenne du temps de relaxation. Une intégration étendue à la zone de Brillouin peut être ramenée à une intégration par rapport à l'énergie si on utilise que :

$$E = E_c + \frac{m^* v^2}{2} \quad (\text{B.17})$$

Et

$$v = \frac{\hbar k}{m^*} \quad (\text{B.18})$$

Donc que :

$$dE = \hbar |v| dk_n \quad (\text{B.19})$$

Avec dk_n projection de dk sur la normale à la surface d'énergie et que :

$$d\tau(k) = dS_E dk_n = \frac{dS_E dE}{\hbar v} \quad (\text{B.20})$$

Avec dS_E un élément de la surface d'énergie, alors :

$$K_{rs} = -\frac{1}{4\pi^3} \int_E E^{r-1} \tau^s \frac{\partial f_0}{\partial E} dE \int_{S_E} \frac{v^2}{\hbar v} dS_E \quad (\text{B.21})$$

Dans le cas de surfaces iso énergétiques de forme sphérique, pour lesquelles l'énergie minimale prise nulle, se trouve au centre de Brillouin, il est simple de démontrer que :

$$\int_{S_k} \frac{v}{\hbar} dS_E = \frac{k^3 4\pi}{3m^*} = \frac{4\pi}{3m^*} \left(\frac{2m^* E}{\hbar} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{16\pi^3}{3m^*} EN(E) \quad (\text{B.22})$$

D'où :

$$K_{rs} = -\frac{4}{3m^*} \int_0^\infty E^r \tau^s N(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE \quad (\text{B.23})$$

B.3 Cas des semi-conducteurs non dégénérés

La fonction de Fermi-Dirac se réduit à la fonction de Maxwell-Boltzmann :

$$f_0 = e^{-\frac{E-E_f}{kT}} \quad (\text{B.24})$$

Alors :

$$K_{rs} = \frac{4}{3m^*} \int_0^\infty E^r \tau^s f_0(E, T) N(E) \frac{dE}{kT} \quad (\text{B.25})$$

La concentration de porteurs de charge s'exprime par :

$$n = 2 \int_0^\infty f_0(E, T) N(E) dE = \int_0^\infty dn(E) \quad (\text{B.26})$$

On obtient donc :

$$K_{rs} = \frac{n}{m^*} \frac{2}{3kT} \frac{\int_0^\infty E^r \tau^s dn(E)}{\int_0^\infty dn(E)} \quad (\text{B.27})$$

Adoptons la notation :

$$\langle E^r \tau^s \rangle = \frac{\int_0^\infty E^r \tau^s dn(E)}{\int_0^\infty dn(E)} \quad (\text{B.28})$$

Cette expression peut être mise sous une forme mieux adaptée pour les calculs en faisant usage d'une variable sans dimension $x = E/kT$ et en exprimant l'énergie moyenne d'un électron :

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^{\infty} x^{\frac{3}{2}} e^{-x} dx}{\int_0^{\infty} x^{\frac{1}{2}} e^{-x} dx} \quad (\text{B.29})$$

D'où

$$\langle E^r \tau^s \rangle = (kT)^r \frac{\int_0^{\infty} \tau^s x^{r+\frac{1}{2}} dx}{\int_0^{\infty} x^{\frac{1}{2}} e^{-x} dx} \quad (\text{B.30})$$

Considérons à présent le cas où le temps de relaxation est une fonction puissance de l'énergie :

$$\tau(E) = \tau_0 E^p = (kT)^p \tau_0 x^p \quad (\text{B.31})$$

Où τ_0 est une constante, alors :

$$\langle E^r \tau^s \rangle = (kT)^{r+ps} \tau_0^s \frac{\int_0^{\infty} x^{sp+r+\frac{1}{2}} e^{-x} dx}{\int_0^{\infty} x^{\frac{1}{2}} e^{-x} dx} \quad (\text{B.32})$$

$$K_{rs} = \frac{2\pi (kT)^{r+ps-1}}{3m^*} \tau_0^s \frac{\int_0^{\infty} x^{sp+r+\frac{1}{2}} e^{-x} dx}{\int_0^{\infty} x^{\frac{1}{2}} e^{-x} dx} \quad (\text{B.33})$$

On reconnaît alors deux fonctions Gamma² :

$$K_{rs} = \frac{n}{m^*} (kT)^{ps+r-1} \tau_0^s \Gamma\left(sp+r+\frac{3}{2}\right) \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \quad (\text{B.34})$$

A partir de ces expressions, les propriétés de transport peuvent être calculées.

²Fonction Gamma $\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt$, $z\Gamma(z) = \Gamma(z+1)$, quand $(z+1)$ est entier, $\Gamma(z+1) =$

$$z! \text{ et } \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$$

B.3.1 Conductivité électrique et mobilité des porteurs

Dans le cas $B = 0$, $\nabla F = \nabla T = 0$ alors

$$J = e^2 K_{11} E = \sigma E \quad (\text{B.35})$$

D'où :

$$\sigma = e^2 K_{11} = \frac{ne^2}{m^*} (kT)^p \tau_0 \frac{\Gamma\left(p + \frac{5}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} \quad (\text{B.36})$$

Et d'après $\sigma = ne\mu$, la mobilité μ est donnée par :

$$\mu = \frac{e}{m^*} (kT)^p \tau_0 \frac{\Gamma\left(p + \frac{5}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} \quad (\text{B.37})$$

B.3.2 Conductivité thermique

La conductivité thermique totale résulte de la conductivité thermique électronique et de la conductivité de réseau. La conductivité thermique électronique se calcule comme suit :

Si $B = J = 0$ alors :

$$W = -\lambda_c \nabla T = \frac{K_{21}^2 - K_{31} K_{11}}{K_{11} T} \nabla T \quad (\text{B.38})$$

D'où :

$$\lambda_c = \frac{n\tau_0}{m^* T} (kT)^{2,p} \frac{\Gamma\left(\frac{9}{2} + p\right) - \left(\frac{5}{2} + p\right)^2 \Gamma\left(\frac{5}{2} + p\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} \quad (\text{B.39})$$

Et d'après la loi de Wiedmann-Franz, le nombre de Lorentz s'exprime par :

$$L = \frac{\lambda_c}{\sigma T} = \frac{k^2}{e^2} \left(\frac{5}{2} + p\right) \quad (\text{B.40})$$

B.3.3 Coefficient de Seebeck

Le champ électrique qui apparaît du fait du gradient thermique est le champ thermoélectrique ou contribution Seebeck

$$E^a = \alpha \nabla T = \frac{(K_{21} - FK_{11}) \nabla T}{eK_{11} T} \quad (\text{B.41})$$

D'où :

$$\alpha = \pm \frac{k}{e} \left(\frac{5}{2} + p - \frac{E_c - E_f}{kT} \right) \quad (\text{B.42})$$

Dans le cas où les énergies sont comptées à partir de E_c qui est l'énergie du bas de la bande de conduction.

B.4 Cas des semi-conducteurs dégénérés - cas général

La statistique de Fermi-Dirac nous dit que $f_0 = \frac{1}{e^{\frac{E-E_f}{kT}} + 1}$, dans le cas d'un temps de

relaxation fonction puissance de l'énergie, on obtient :

$$K_{rs} = \frac{16\sqrt{2\pi m^*}^2}{3\hbar} \tau_0^s (kT)^{r+ps+\frac{3}{2}} \left(r + ps + \frac{1}{2} \right) \int_0^\infty f_0 x^{r-\frac{1}{2}+ps} dx \quad (\text{B.43})$$

On reconnaît une intégrale de Fermi³, d'où :

$$K_{rs} = \frac{16\sqrt{2\pi m^*}^2}{3\hbar} \tau_0^s (kT)^{r+ps+\frac{3}{2}} \left(r + ps + \frac{1}{2} \right) F_{r+ps-\frac{1}{2}}(\xi) \quad (\text{B.44})$$

$\xi = \frac{E_f}{kT}$ est le niveau de Fermi réduit

Cette dernière équation permet d'exprimer les propriétés de transport et thermoélectriques, quel que soit le degré de dégénérescence.

$$^3\text{Fonction de Fermi } F_n^{(\xi)} = \int_0^\infty \frac{x^n dx}{1 + e^{x-\xi}}$$

B.4.1 Conductivité électrique et mobilité

$$\sigma = \frac{16\sqrt{2\pi m^*}^{1/2}}{3h^3} \tau_0^s e^2 (kT)^{5+p} \left(\frac{3}{2} + p \right) F_{\frac{1}{2}+p}(\xi) \quad (\text{B.45})$$

$$\mu = \frac{\sigma}{ne} \quad \text{avec} \quad n = 4\pi \left(\frac{2m^* kT}{h^2} \right)^{3/2} F_{\frac{1}{2}}(\eta) \quad (\text{B.46})$$

B.4.2 Facteur de Lorentz

$$\frac{\lambda_e}{\sigma T} L = \frac{k^2}{e^2} \left[\frac{\left\{ \left(\frac{7}{2} + p \right) F_{\left(\frac{5}{2} + p \right)}(\eta) \right\} \left\{ \left(\frac{3}{2} + p \right) F_{\left(\frac{1}{2} + p \right)}(\eta) \right\} - \left\{ \left(\frac{5}{2} + p \right) F_{\left(\frac{3}{2} + p \right)}(\eta) \right\}^2}{\left\{ \left(\frac{3}{2} + p \right) F_{\left(\frac{1}{2} + p \right)}(\eta) \right\}^2} \right] \quad (\text{B.47})$$

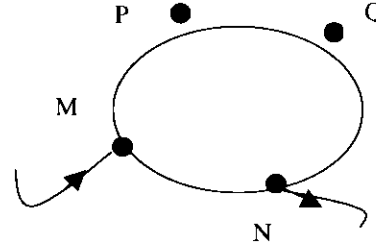
B.4.3 Coefficient de Seebeck

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[\frac{\left(\frac{5}{2} + p \right) F_{\left(\frac{3}{2} + p \right)}(\eta)}{\left(\frac{3}{2} + p \right) F_{\left(\frac{1}{2} + p \right)}(\eta)} \right] \quad (\text{B.48})$$

Annexe C : Méthode de Van der Pauw

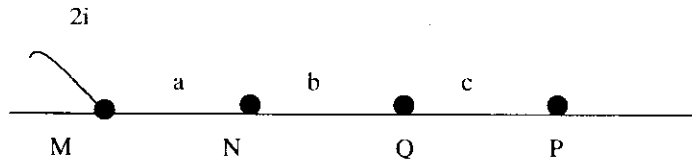
C.1 Principe de la méthode

Soit i_{MN} le courant injecté au contact M et prélevé au contact N. Entre P et Q apparaît la différence de potentiels $V_P - V_Q$ et on définit la résistance



$$R_{MN,QP} = \frac{V_P - V_Q}{i_{MN}} \quad (\text{C.1})$$

Considérons une plaquette qui s'étendrait à l'infini dans toutes les directions et prenons 4 points MNPQ alignés sur cette plaquette.



Au point M, injectons un courant $2i$ qui sera recueilli à l'infini si d est l'épaisseur de la plaque et ρ sa résistivité à une distance r de M, la densité de courant est :

$$J = \frac{2i}{2\pi r d} = \frac{i}{\pi r d} \quad (\text{C.2})$$

Le champ électrique E est radial et a pour intensité

$$E = J\rho = \frac{\rho i}{\pi r d} \quad (\text{C.3})$$

Calculons la ddp entre les deux points Q et P :

$$V_P - V_Q = -\int_{r_Q}^{r_P} E dr = \frac{1}{d} \int_{r_Q}^{r_P} \frac{dr}{r} \quad (\text{C.4})$$

$$= \frac{\rho i}{\pi d} \log \frac{a+b}{a+b+c} \quad (\text{C.5})$$

La distribution des lignes de courant est symétrique au plan normal à la plaque contenant MNPQ. $V_P - V_Q$ est aussi la ddp entre P et Q lorsqu'on considère une plaque ayant la forme d'un demi-plan limité par la droite passant par MNPQ et qu'on injecte en M un courant i .

Si maintenant on suppose qu'un courant i est prélevé en N sur le bord de la plaque et injecté à l'infini, on a :

$$V_P - V_Q = -\frac{\rho i}{\pi d} \log \frac{b}{b+c} \quad (\text{C.6})$$

En superposant les deux régimes électroniques précédents, on est conduit au cas où i est injecté en M et prélevé en N :

$$V_P - V_Q = \left(\frac{i}{d}\right) \left(\log \frac{a+b}{a+b+c} - \log \frac{b}{b+c} \right) \quad (\text{C.7})$$

Donc :

$$R_{MN,QP} = \frac{\rho}{\pi d} \log \frac{(a+b)(b+c)}{b(a+b+c)} \quad (\text{C.8})$$

Ou encore :

$$\frac{(a+b+c)b}{(a+b)(b+c)} = \exp -\frac{\pi d}{\rho} R_{MN,QP} \quad (\text{C.9})$$

De même, on trouverait :

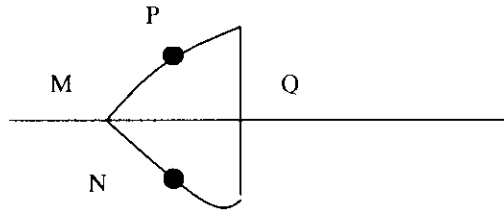
$$\frac{ac}{(a+b)(b+c)} = \exp -\frac{\pi d}{\rho} R_{NQ,PM} \quad (\text{C.10})$$

L'addition de ces deux équations donne :

$$e^{-\frac{\pi d}{\rho} R_{NQ,QP}} + e^{-\frac{\pi d}{\rho} R_{MN,PM}} = 1 \quad (\text{C.11})$$

La mesure des résistances $R_{MN,QP}$ et $R_{NQ,PM}$ nous donne donc la valeur de ρ .

Si la plaquette possède un axe de symétrie :



On a dans ce cas :

$$R_{NQ,PM} = R_{MN,QP} \quad (\text{C.12})$$

Dans ce cas

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} R_{MN,QP} \quad (\text{C.13})$$

Dans ce cas général, on peut exprimer sous la forme :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{MN,QP} + R_{NQ,PM}}{2} f \quad (\text{C.14})$$

Où f est une fonction du rapport $\frac{R_{MN,QP}}{R_{NQ,PM}}$ seulement et satisfait la relation :

$$\frac{R_{MN,QP} - R_{NQ,PM}}{R_{MN,QP} + R_{NQ,PM}} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arccosh} \frac{\exp \frac{\ln 2}{f}}{2} \quad (\text{C.15})$$

On obtient le coefficient de Hall R_H en mesurant V_H la tension de Hall aux bornes M et Q et en l'introduisant dans la relation :

$$R_H = \frac{dV_H}{IB} 10^8 \quad (\text{C.16})$$

Où B est l'induction en gauss. R s'exprime en $\text{cm}^3 / \text{coul}$.

La plaquette doit satisfaire aux conditions suivantes :

- Contacts petits.
- Contacts à la périphérie du spécimen.
- Elle doit être d'épaisseur homogène, sans trous.

C.2 Exploitation de la méthode de Van der Pauw

La détermination de la constante de Hall par la méthode de Van der Pauw nécessite de nombreuses mesures de tensions et courants. Pour faciliter ces mesures, nous avons câblé une boîte de commutation qui permet très facilement de faire passer un courant par 2 contacts et de mesurer une tension entre deux contacts, et ceci pour les différentes combinaisons possibles entre les quatre contacts. Le commutateur principal du dispositif permet d'accéder aux quantités $R_{MN, QP}$, $R_{NQ, PM}$, $R_{QP, MN}$, $R_{PM, NQ}$, $R_{MQ, NP}$ et $R_{NP, MQ}$ (le câblage est réalisé de telle sorte que les conventions de signes de Van der Pauw soient respectées).

Etant donné les faibles tensions détectées (quelques μV à quelques 10nV) tous les composants utilisés (commutateurs, interrupteurs, inverseurs, ...) possèdent des contacts en or, de plus, le nombre important de connexions entre ces différents composants justifie des soudures étain-cadmium à faible pouvoir thermoélectrique.

Annexe D Méthode d'Harman

Les mesures du facteur de mérite Z en fonction de la température ont été effectuées par la méthode d'Harman. Nous proposons dans cette annexe un rappel de la théorie d'Harman [2, 35, 53] et nous décrivons également le dispositif utilisé pour les mesures.

L'originalité de la méthode d'Harman réside dans le fait que Z est donné par le biais du rapport de deux tensions. En effet, la différence de potentiel V_s aux bornes d'un échantillon porté à la température T et traversé par un courant I , dont les caractéristiques géométriques et physiques sont respectivement : L (longueur), S (section), ρ (résistivité), α (coefficient de Seebeck), λ (conductivité thermique), vaut en régime stationnaire :

$$V_s = \frac{\rho L}{S} + |\alpha| \Delta T \quad (\text{D.1})$$

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

$$|\alpha| IT = \frac{\lambda S \Delta T}{L} \quad (\text{D.2})$$

La relation (D.1) devient donc :

$$V_s = \frac{\rho LI}{S} \left(1 + \frac{\alpha 2T}{\rho \lambda} \right) \quad (\text{D.3})$$

Le premier terme de cette égalité représente la tension ohmique que nous appellerons V_0 . Le second terme dans la parenthèse fait apparaître le facteur de mérite Z du matériau. Ainsi l'expression (D.3) devient :

$$Z = \frac{1}{T} \left(\frac{V_s}{V_0} - 1 \right) \quad (\text{D.4})$$

Z est donc fonction, pour une température donnée, du rapport de la tension V_s représentant les effets ohmiques et les effets thermoélectriques sur la tension V_0 purement ohmique. L'hypothèse fondamentale sur laquelle repose le calcul est la nullité des pertes thermiques. Suivant l'appareillage utilisé pour le facteur de mérite Z , des corrections sont à apporter.

Le dispositif de mesure est décrit par la figure 59, il comprend :

- Un groupe de pompage permettant l'obtention d'une pression de 10^{-7} Torr.
- Un cryostat à azote liquide à température variable entre 100K et 300K.
- Un nanovoltmètre et une source de courant.
- Une pompe à azote et un régulateur de température.
- Un micro-ordinateur chargé de coordonner l'ensemble des opérations.

La chambre recevant les échantillons est contiguë à un bloc de cuivre dont la température est régulée par un débit d'azote liquide et une source de chaleur. L'échantillon est

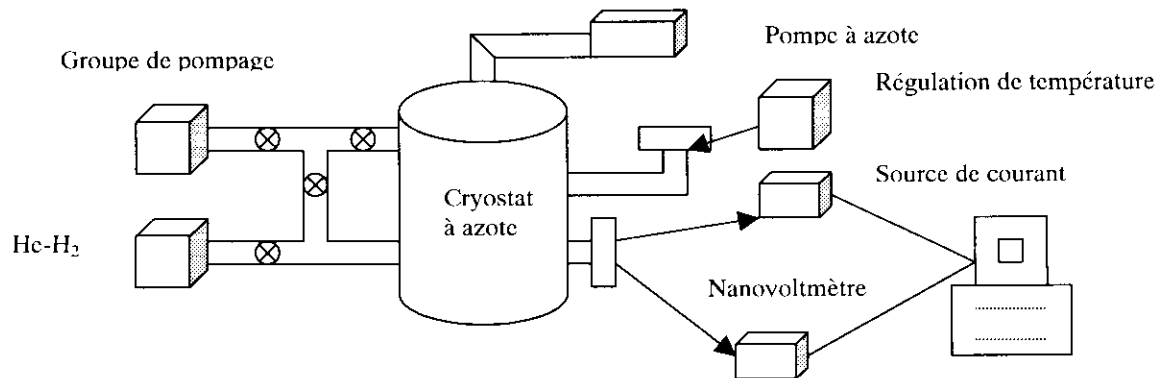


Figure 59 : Schéma de l'appareillage de la méthode d'Harman

préparé dans les mêmes conditions que pour les mesures des trois paramètres α , ρ et λ . Puis quatre fils de cuivre sont brasés sur les disques permettant les connections de courant et de tension. Le montage de cet échantillon est représenté sur la figure 60.

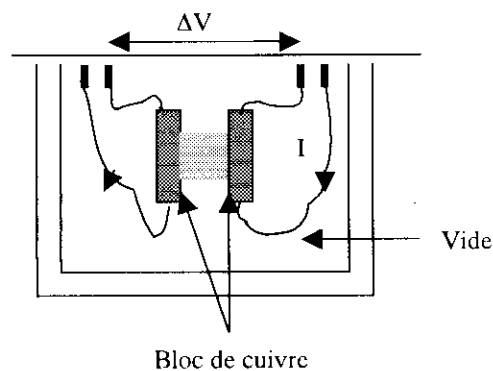


Figure 60 : Schéma du montage de l'échantillon pour la mesure du facteur de mérite

Mais intéressons-nous à la détermination de l'erreur commise lors de la mesure du facteur de mérite Z . D'après Goldsmid [2], avec l'appareillage utilisé, les termes correctifs de la relation (D.4) tenant compte des pertes de chaleur, sont de l'ordre de 1%.

En effet :

- Les pertes par convection sont négligeables pour un vide de 10^{-6} Torr.
- Les pertes par conduction en circuit ouvert le long des prises de potentiel et d'amenées de courant sont minimales, vu le faible gradient de température entre les deux extrémités des fils de cuivre.
- Les échanges d'énergie par rayonnement ne rentrent pas en ligne de compte vu la faible différence de température entre les parois et l'échantillon lorsque le courant est établi.

L'avantage majeur de la méthode d'Harman réside dans le fait que la mesure est effectuée sous vide, ainsi la mesure de Z est donnée à 1% près.

L'erreur relative sur Z vaut d'après la relation (D.4) :

$$\frac{\Delta Z}{Z} = \frac{\Delta T}{T} + \frac{V_0 \Delta V + V_s \Delta V_0}{V_0 (V_s - V_0)} \quad (\text{D.5})$$

On peut négliger l'erreur sur la température (de l'ordre de 10^4). ΔV_s est de l'ordre de $0,4\mu\text{V}$ et ΔV_0 de $0,1\mu\text{V}$ au maximum.

Le même type de cryostat a été utilisé pour les mesures du coefficient de Seebeck en fonction de la température (sur la même gamme de température 100 à 320K). Simplement, le montage de l'échantillon a été modifié pour la mesure de la différence de température en même temps que la différence de potentiel et pour pouvoir imposer cette différence de température. Le montage de l'échantillon dans ce cas est décrit sur la figure 61.

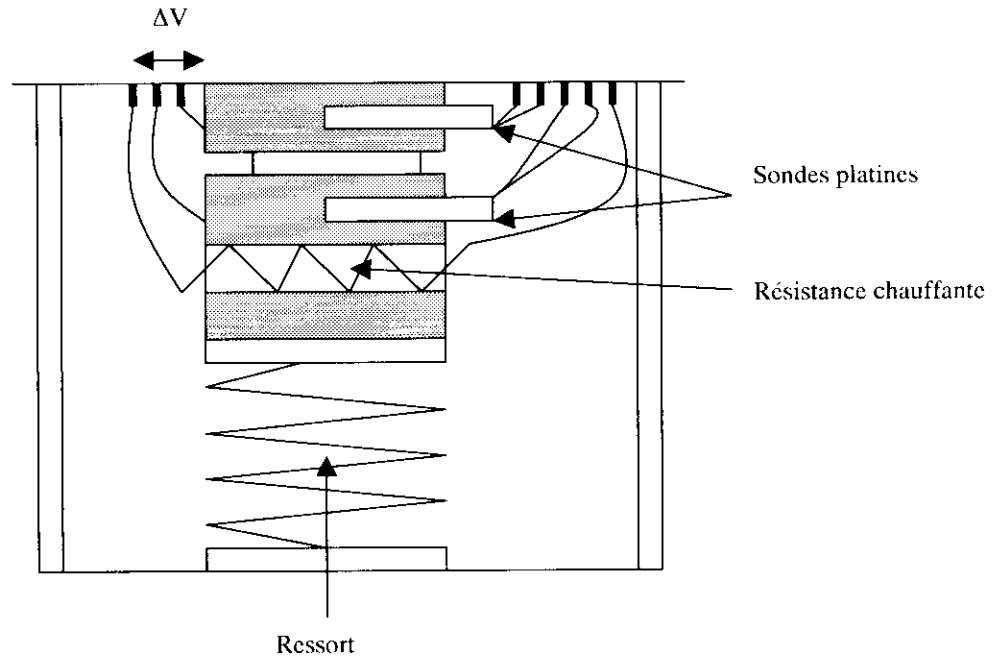


Figure 61 : Schéma du montage de l'échantillon pour la mesure du coefficient de Seebeck

Annexe E : Détermination du temps de diffusion et correction de montée en température

Nous avons représenté sur la figure 62 l'allure de la courbe de température en fonction du temps enregistrée pendant un recuit de diffusion.

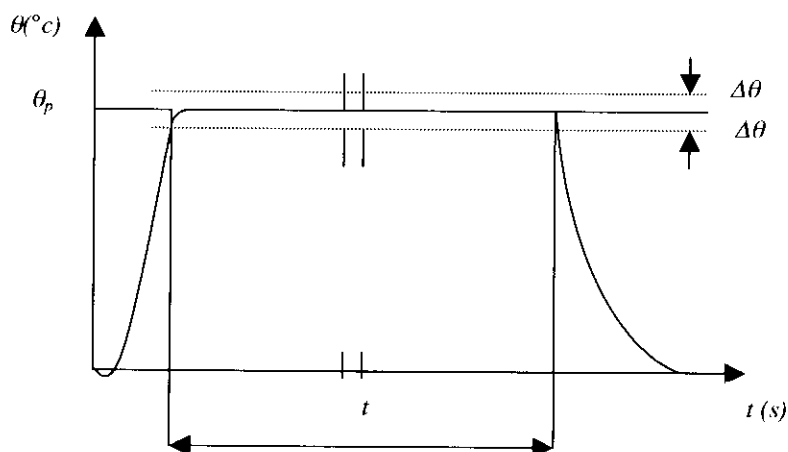


Figure 62 : Allure de la courbe $\theta = f(t)$ pendant un recuit de diffusion

Le temps t de recuit sera le temps pendant lequel l'échantillon restera à la température $\theta_D = \Delta\theta$, $\Delta\theta$ étant l'incertitude sur la température de diffusion de l'ordre de 2°C dans notre cas.

La variation du coefficient de diffusion avec le temps sera du même type que $\theta = f(t)$ (figure 63). Si $D = g(t)$ est la variation du coefficient de diffusion pendant la montée et la descente en température et si t est le temps de recuit isotherme, on ne mesure pas Dt mais un (Dt) apparent donné par [54] :

$$(Dt)_{\text{apparent}} = Dt + \int_{\text{montée \& descente}} g(t) dt \quad (\text{E.1})$$

Dans notre cas, nous n'envisagerons que la correction de montée en température car nous supposons que la trempe finale est suffisamment rapide pour éliminer la descente. La correction consiste alors à calculer l'intégrale pour en déduire la valeur de Dt par la relation :

$$Dt = (Dt)_{\text{apparent}} - \int_{\text{montée}} g(t) dt \quad (\text{E.2})$$

où (Dt) apparent est la valeur de Dt mesurée expérimentalement. La valeur de cette correction est donnée par la surface hachurée sur la figure 7. Le calcul s'effectue sur micro-ordinateur. On introduit point par point la courbe $\theta = f(t)$, la température de diffusion θ_D ainsi que la loi la plus approchée $D = G(\theta)$. On calcule d'abord le temps t de recuit isotherme ; en utilisant $D = G(\theta)$, on transforme $\theta = f(t)$ correspondant à la montée en température en $D = g(t)$. Des

Annexe E : Détermination du temps de diffusion et correction de montée en température
itérations successives nous montrent que la méthode est rapidement convergente et le résultat est satisfaisant.

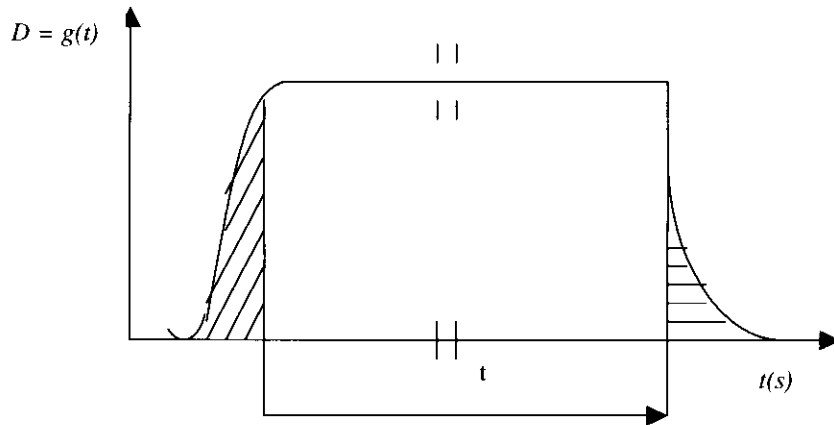


Figure 63 : Allure de la courbe $D = g(t)$ pendant un recuit de diffusion

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.R. Drable, C.H.L. Goodman J. Phys. Chem Solids 4, 142 (1955).
- [2] H.J. Goldsmid Thermoelectric Refrigeration Pion Limited, London (1986).
- [3] D.P. Spitzer J Phys. Chem. Solids 31, 19 (1970).
- [4] A. Slack 511 87 Phys. Adv. In Recherche and Applications Academic Press, N.Y. (1979).
- [5] R.W. Keyes Phys. Rev. 115, 564 (1959).
- [6] G. Liesfield, E. Schlömann. Kach. Akad. Wiss. Gottingen, II math, Physik. KI 2a, 71 (1954).
- [7] Ioffe A.F. Energetic Principles of semi-conductor Thermoelectric Batteries, Acad. Sci. URSS (1949).
- [8] Ioffe A.F., S.V.Avrpetyants, A.V.Ioffe, N.U.Kolomoets et L.S.Still'bans, Dokl Akad Nauk URSS 109, 564 (1956).
- [9] C.M.Bhandari et D.M.Rowe Int. Conf. On Thermoelectric Energy Conversion Proceeding 38-40 (Arlington 1984).
- [10] C.D.Satterthwaite, R.W.Ure Phys. Rev. 108, 1164 (1957).
- [11] J.P.Mc Hugh, W.A.Tiller Transactions of the metallurgical society of A.I/M.E 215, 651 (1959).
- [12] J.A.Blad , S.J.Basinski Can.J.Phys. 39, 1040 (1961).
- [13] W.Kullmann Phys.Stat.Sol. 125b, 131(1984).
- [14] S.J.Nakajima Phys.Chem.Solids 24, 479 (1963).
- [15] U.Z. Birkholz et G.Z.Haake Naturforschg. 17a, 18 (1958).
- [16] J.O.Jenkins, J.A.Rayne et R.W.Ure Phys. Rev. 5B, 317 (1972).
- [17] Kutasov V. A., L.N.Luk'yanova Sov. Phys. Solid State 10, 1724-1730 (1987).
- [18] B.M.Goltsman, G.N.Ikonnikova, V.A.Kutasov et E.Kh.Shapiro Sov.Phys.Solid State 12, 1103 (1970).
- [19] N.K.Abrikosov Neorg, Mater 15 1381 (1979).
- [20] N.K.Abrikosov, V.A.Kutasov, L.N.Luk'yanova, T.E.Svechnikova et S.N.Chizhevskaya Neorg. Mater., 15,1394 (1980).
- [21] T.E.Svechnikova, N.K.Stark et S.N.Chizhevskaya S. N. Neorg. Mater., 17, 1996 (1981).
- [22] N.K.Stark, T.E.Svechnikova, et S.N.Chizhevskaya S. N. Neorg. Mater., 21, 390 (1985).

- [23] H.J.Kaibe. Phys. Chem. Solids 50, 945 (1989).
- [24] M.Chitroub Thèse de Docteur Ingénieur INPL (1986).
- [25] A.S.Barash, J.B.Zhukova et L.N.Marpaov. Neorg. Mater. 12, 1552 (1976).
- [26] O.Beckman, P.Bergvall et K. Tripathi. Ark. Fis. 28, 215 (1964).
- [27] B.M.Goltsman, V.A.Kutasov et L.N.Luk'yanova. Sov.Phys.Solid State 14, 868 (1972).
- [28] M.H.Lachance, E.E.Gardner Advanced. Energy. Conversion 1 Pergamon Press, 133 (1961).
- [29] U.Z. Birkholz Naturforsch. 13a, 780 (1958).
- [30] R.Assenov et E.K.Polychroniadis. J. of Crystal. Growth, 112, 227 (1991).
- [31] F.M.Kiessling et P.Gille. Cryst. Res. Technol., 25, 11, 1359 (1990).
- [32] Yu.V.Apanovich et E.D.Ljuonkis J. of Crystal Growth, 120, 839 (1991).
- [33] R.O.Bell. J. Electroche. Soc., 121, 10, 1366 (1974).
- [34] K.Sugiyama, H.Kato et H.Miyake J. of Crystal. Growth, 98, 610 (1989).
- [35] C.J.Chang, B.Baird, P.K.Liao, R.Chang et L.Colombo. J. of Crystal. Growth, 98, 595 (1989).
- [36] K.Mochizuki, K.Massumoto et H.Iwanaga. J. Crystal Growth, 99, 722-726 (1990).
- [37] Köhler H., Haigis W., von Middendorff A. Phys. Stat. Sol. (b), 78, 637-642 (1976).
- [38] Perrin D., Chitroub M., Scherrer S., Scherrer H. JPCS vol 61 No 10 1687 October (2000).
- [39] H.J. Goldsmid, Proceedings of the Fifth International Conference on Physical Semiconductors, 1960,p.1015.
- [40] U. Birkholz, G. Haacke, Z. Natuforsch 17a (1962) 161.
- [41] Carlé M., Caillat T., Lahalle-Gravier C., Scherrer S., Scherrer H. J. Phys. Chem. Solids 56 (1995) 195-199.
- [42] Z. Sary, J. Horak, M. Stordeur, M. Stölzer, J. Phys. Chem. Solids 49 (1988) 29.
- [43] J. Horak , Z. Sary, J. Votinsky, Philos. Mag. B 55 (1994) 327.
- [44] P.Pecheur, G.Toussaint, J.Phys.Chem.Solids 55, 327 (1994).
- [45] Brebrick R.F, JPCS 30 719 (1969).
- [46] Francombe M.H Brit. J. Appl. Phys 9, 415 (1958).
- [47] Brebrick R.F, J. Phys.PCS 9 241 (1968).
- [48] Chitroub M., Scherrer S., Scherrer H. JPCS vol 61 No 10 1693 October (2000).
- [49] H. Scherrer, M. Chitroub, C. Roche, S. Scherrer, Proc. 17th ICT Nagoya, 1998, p, 115.
- [50] L. Gailliard, T. Caillat, H. Scherrer, S Scherrer? Proc. Eighth ICT, 1989, p, 12.