



**HAL**  
open science

# L'interface semi-conducteur/solution. Cas des semi-conducteurs à densité d'impuretés ionisables élevée. Application à l'oxyde de nickel lithiné $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$

Jean-Pierre Bigot

## ► To cite this version:

Jean-Pierre Bigot. L'interface semi-conducteur/solution. Cas des semi-conducteurs à densité d'impuretés ionisables élevée. Application à l'oxyde de nickel lithiné  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ . Génie des procédés. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 1987. Français. NNT: . tel-01069887v1

**HAL Id: tel-01069887**

**<https://theses.hal.science/tel-01069887v1>**

Submitted on 30 Sep 2014 (v1), last revised 19 Nov 2014 (v2)

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

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



ACADÉMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THÈSE

présentée à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc  
pour obtenir le grade de Docteur-Ingénieur. — PHYSIQUE DU SOLIDE  
Option : APPLICATION A L'ELECTRONIQUE

SYNTHÈSE DES ÉTUDES SUR LES THERMOELEMENTS

NOUVEAUX COMPOSÉS :  $\text{AgTlTe}_{1-x}\text{Se}_x$

par

Jean-Pierre BIGOT

Soutenue le 29 Octobre 1980 devant la Commission d'Examen.

JURY :	MM.	B. PISTOULET	Président
		R. LALAUZE	} Assesseurs
		M. MAURIN	
		J. STOCKHOLM	

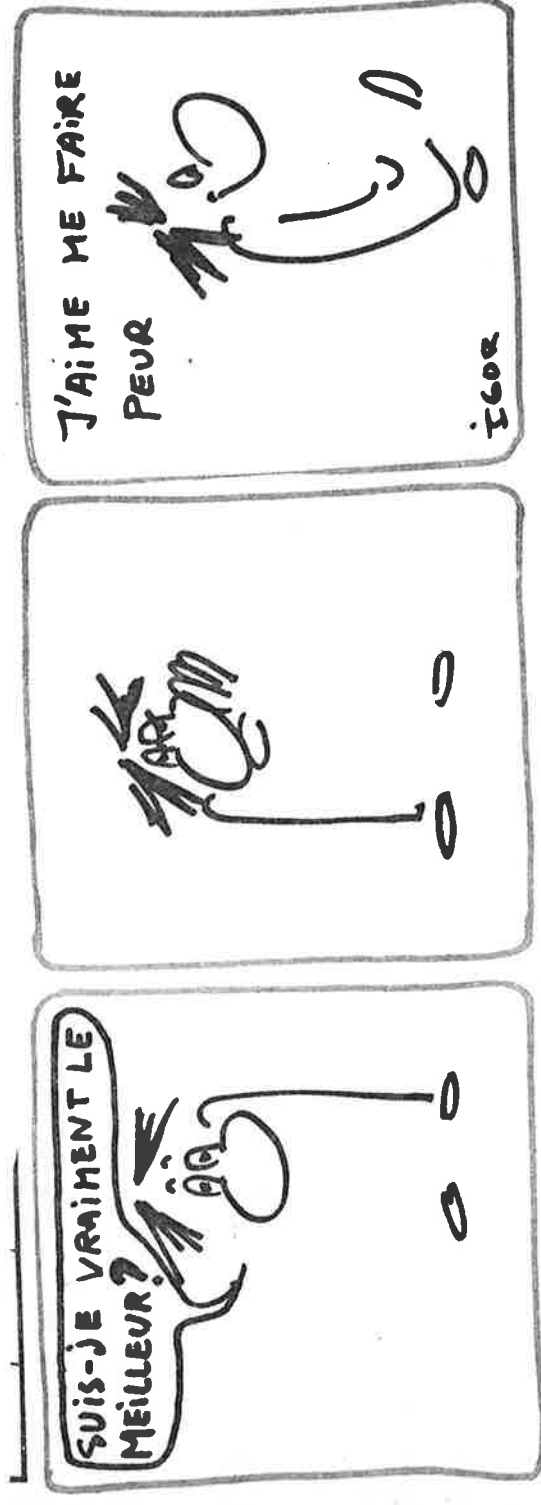












1







- A MM G. ARNAL
- A. BEYE
- C. BOUSQUET
- G. BRUN
- Mlle D. COQUILLAT
- MM G. DUCHAMP
- J.M. DUSSEAU
- R. LALAUZE
- M. MAURIN
- Mme R. OTTOBRINI
- M B. PISTOULET
- Mlle A. PRADEL
- MM J.L. ROBERT
- P. SENEGAS
- J. STOCKHOLM
- J.C. TEDENAC

*mes sincères remerciements pour la part qu'ils ont prise ou l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, effectué dans le laboratoire de M. B. PISTOULET (Centre d'Etudes d'Electronique des Solides).*

**XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX**



I N T R O D U C T I O N

Les phénomènes thermoélectriques découverts au début du siècle dernier par Seebeck (1821) et Peltier (1834) ont été beaucoup utilisés pour la mesure des températures grâce aux thermocouples métalliques. Par contre, la réfrigération par effet Peltier ou la conversion directe d'énergie thermique en énergie électrique par effet Seebeck ne se sont guère développées jusqu'à la seconde guerre mondiale car les rendements étaient trop faibles pour entrer en compétition avec ceux des autres procédés.

Mais dans les années cinquante, les rapides progrès dans l'utilisation des semiconducteurs, notamment l'élaboration d'alliages à base de tellurure de Bismuth ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) permirent de décupler les rendements de conversion et l'on pensa que les réfrigérateurs à effet Peltier allaient concurrencer les autres réfrigérateurs dans le domaine ménager. Des recherches intenses furent alors entreprises mais elles ne permirent pas d'améliorer beaucoup plus le coefficient de performance des machines frigorifiques. Si bien que vers 1962, presque tous les laboratoires occidentaux se sont détournés de ces travaux. Dans les pays socialistes l'effort de recherche a été plus persévérant mais il n'a pas non plus abouti à des résultats spectaculaires.

En ce qui concerne les matériaux destinés aux générateurs thermoélectriques la plus grande partie des recherches poursuivies a été suscitée par les programmes d'exploration spatiale, avec des retombées dans d'autres domaines.

Ainsi les appareils thermoélectriques n'ont pas réussi la "percée" qu'on attendait d'eux dans les années 50. Le meilleur générateur réalisé possède un rendement de 13,5% soit environ 3 fois moins que celui d'une centrale électrique classique.

Il en va de même en ce qui concerne les réfrigérateurs à effet Peltier par rapport aux réfrigérateurs classiques. Néanmoins, il existe des domaines où les avantages spécifiques des procédés thermoélectriques contrebalancent leur faible rendement (de l'ordre de 5% en général) et leur prix relativement élevé.

Les générateurs thermoélectriques sont compacts et dénués de pièces mobiles. Les matériaux utilisés se dégradent très peu avec le temps. Ces qualités rendent possibles des réalisations très fiables, pouvant fonctionner pendant plusieurs années sans entretien, dans un environnement hostile ou inaccessible. Le générateur est alors souvent associé à une source de chaleur à radioisotopes. Le tableau 1 indique les principales réalisations françaises de ce type.

Parmi les domaines où ce type d'appareils a connu des applications pratiques on peut citer les missions d'exploration spatiale lointaines, les stations d'étude océanographique, les stations météorologiques ou les relais stations de télécommunications isolés, les radiobalises (navigation maritime ou aérienne), la protection cathodique des oléoducs ... Il existe même des stimulateurs cardiaques alimentés par des microgénérateurs thermoélectriques. Mais le générateur thermoélectrique le plus répandu est sans doute celui qui contrôle le fonctionnement des appareils à gaz. Il alimente un électroaimant qui maintient la vanne d'arrivée du gaz ouverte tant que la flamme existe.

Les machines frigorifiques et les pompes à chaleur à effet Peltier possèdent aussi des avantages spécifiques : même fiabilité des installations que dans le cas des générateurs, extraction de flux thermique très localisée et modulable. On peut même inverser le sens du flux en inversant simplement le sens du courant d'alimentation. L'effet Peltier est surtout utilisé pour le refroidissement de certains dispositifs à semiconducteurs, mais on peut noter d'autres applications particulières comme le calorimètre de Calvet ou l'hygromètre à point de rosée.

A mon avis, les appareils thermoélectriques ne sont pas destinés à supplanter les techniques habituelles mais plutôt à les compléter. Néanmoins, il suffirait d'une légère augmentation de leurs rendements pour leur ouvrir de nouveaux domaines. Ainsi on peut signaler un projet de centrale électrique de 400 MW(e) qui utiliserait la différence de température de l'eau de mer entre la surface et le

NOM (constructeur)	Source d'énergie	Puissance (W)	Durée de fonction. prévue	Thermo- élément utilisé	Utilisation et observations	Date de réalisation
C E A	Po 210	0,090		Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Demonstration	Juillet 66
GETER 1 B (Hispano)	Sr 90	0,400		Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Démonstration. A fonctionné au moins 4 ans sans interruption	Avril 1968
GISETE 4 (Alcatel)	Sr 90	1,800		Pb Te	Id	Aout 1968
GISETE 6 (Alcatel - CEA)	P <sub>m</sub> 147	0,180		Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Id	Avril 1969
MARGUERITE 2 (SNECMA-CSF)	Sr 90	0,100	> 4 ans	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Balilage lumineux et ultrasonore sous-marin	Janvier 68
GISETE 5 Alcatel-ACB-CEA	Sr 90	15		Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Alimentation d'instruments sur tête de puits-sous-marin	Juillet 69
MARGUERITE 20 SNECMA-CSF-CEA	Sr 90	20		Ge Si	id	Jun 1969
GIPSIE CIT-Alcatel-CEA	Pu 238		10 ans	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Alimentation de stimulateur cardiaque. 1ère implantation sur l'homme en avril 1970	
TSOTAAF 1 (Alcatel-CEA)	Sr 90	3	3 ans	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Alimentation d'une station automatique de télémesures ionosphériques sur le continent antarctique	Juillet 71
GSM 15 (présérie) (CEA)	Sr 90	0,200	5 ans	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Alimentation de balisage sous-marin (500 m) pour champs pétroliers	1973
TG 50-100 ...300(série) (Thomson CSF)	Brûleur à gaz	50 à 300	Rechargeable	Pb Te	Alimentation de radiobalises, réémetteurs TV, protection cathodique d'oleoducs, stations météo.	1965

Tableau 1 : Les principales réalisations françaises  
(d'après [2] et [3] )

fond [4] . De même ils pourraient être utilisés pour la climatisation des wagons de chemin de fer où leur fiabilité les rend intéressants par rapport aux installations à compresseurs.

Mais peut-on espérer améliorer les thermoéléments de façon significative alors que les recherches intensives menées au cours des années 1955-1962 n'ont pas abouti à des résultats probants ?

En fait, les facteurs qui entrent en jeu dans la conversion thermoélectrique font intervenir des propriétés profondes de la matière à propos desquelles la physique du solide ne nous donne pour le moment que des indications partielles. La recherche de nouveaux matériaux plus performants reste donc très empirique et le champ d'investigation très ouvert. Ce n'est qu'au prix de multiples essais infructueux et de nombreux tâtonnements que l'on peut espérer faire un pas nouveau.

-----

Dans la première partie de ce mémoire, nous faisons le point sur les études théoriques de la thermoélectricité et des thermoéléments. Nous décrivons ensuite dans une deuxième partie le montage de mesure simultanée de la conductibilité thermique et du coefficient de Seebeck que nous avons mis au point pour déterminer les propriétés thermoélectriques de nos échantillons. Grâce à ce montage, nous avons entrepris une étude des composés de la forme  $\text{AgTlTe}_{1-x}\text{Se}_x$ . Dans la troisième partie, nous exposons les résultats de cette étude, nous utilisons les méthodes développées dans la première partie pour estimer les potentialités thermoélectriques de ces composés, potentialités que nous comparons aux propriétés des meilleurs thermoéléments actuellement connus.

- (1) D.M. ROWE, *Thermoelectric power generation*  
*Proc.I.E.E.*, Vol. 125 n° 11 R, p. 1113-36 (1978)
- (2) R. STOLL, *Les générateurs thermoélectriques*  
*Entropie*, n° 52, p. 37-44 (1973)
- (3) Y. TOURE, *Sources d'énergie autonomes immergeables*  
*Entropie*, n° 52, p. 26-36 (1973)
- (4) T.S. JAYADEV, D.K. BENSON, M.S. BOHN, *Thermoelectric ocean thermal energy conversion*  
*Rapport du SERI (Midwest Research Institute) SERI/TP 35-254 (juin 1979)*

P R E M I E R E   P A R T I E

INDICATIONS THEORIQUES POUR LA RECHERCHE DE MEILLEURS

THERMOELEMENTS ET L'OPTIMISATION DE LEUR DOPAGE



P R E M I E R E   P A R T I E

=====

P R I N C I P A L E S   N O T A T I O N S

E	Energie des porteurs
$E_F$	Energie de Fermi
$E_c$	Energie du bas de la bande de conduction
$E_v$	Energie du haut de la bande de valence
$F_\alpha(\eta)$	Intégrale de Fermi-Dirac
h	Constante de Planck $h = 6,624 \cdot 10^{-34}$ J.s.
k	Constante de Boltzmann $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J K <sup>-1</sup>
$L(\eta, \alpha)$	Nombre de Lorenz
$m^*$	Masse effective de densité d'état
$N_c$	Nombre équivalent d'états dans la bande de conduction
$N_v$	Nombre équivalent d'états dans la bande de valence
q	Charge de l'électron $q = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Cb
S	Coefficient de Seebeck (pouvoir thermoélectrique)
$S_o$	Coefficient de Seebeck mesuré en nombre de k/q : $S_o = S/(k/q)$
$S_{opt}$	Valeur de S qui donne à ZT sa valeur maximale
T	Température du matériau
$T_c$	Température de la source de chaleur
$T_F$	Température du puits de chaleur
<b>Z</b>	Facteur de mérite de la cellule : $\mathbf{z} = \left( \frac{S_p - S_n}{\sqrt{\frac{\chi_p}{\sigma_p}} + \sqrt{\frac{\chi_n}{\sigma_n}}} \right)^2$
Z	Facteur de mérite du matériau : $Z = \frac{S^2 \sigma}{\chi}$
$(ZT)_{max}$	Valeur maximale du produit ZT obtenue en optimisant le dopage du matériau
$(ZT)_{lim}$	Estimation d'une limite supérieure universelle à la valeur du produit ZT
$\alpha$	Paramètre correspondant au mode de diffusion des porteurs défini par $\tau(E, T) = \tau'_\alpha(T) (E/kT)^\alpha$
$\beta$	Facteur du matériau défini par Chasmar et Stratton

tel-01069887, version 1 - 30 Sep 2014

$\eta$	Niveau de Fermi réduit : $\eta_n = -\frac{E_c - E_F}{kT}$	$\eta_p = -\frac{E_F - E_v}{kT}$
$\eta_G$	Gap réduit $\eta_G = \frac{E_G}{kT}$	
$\eta_{opt}$	Valeur du niveau de Fermi réduit qui donne à ZT sa valeur maximale	
$\mu$	Mobilité des porteurs	
$\mu_{cl}$	Mobilité correspondant à une faible concentration d'impuretés	
$\rho$	Rendement de conversion de la cellule	
$\rho_c$	Rendement de Carnot	
$\sigma$	Conductivité du matériau	
$\sigma_{opt}$	Valeur de $\sigma$ qui donne au produit ZT sa valeur maximale	
$\tau(E,T)$	Temps de relaxation des porteurs	
$\langle \tau \rangle$	Moyenne pondérée du temps de relaxation	
$\chi$	Conductibilité thermique du matériau	
$\chi_{el}$	Conductibilité thermique électronique	
$\chi_{ph}$	Conductibilité thermique de réseau (des phonons)	
$\chi_o$	Grandeur sans dimension définie par : $\chi_o = \frac{\chi}{(k/q)^2 \sigma T}$	

Les indices n et p correspondent au type des porteurs.



Dans cette partie nous allons montrer que la "qualité" des thermoéléments, qu'ils soient utilisés dans un appareil de réfrigération, une pompe à chaleur ou dans un générateur thermoélectrique, peut-être évaluée par leur *facteur de mérite* :  $Z = \frac{S^2\sigma}{\chi}$ .

Il est possible de modifier le facteur de mérite d'un matériau en lui ajoutant des impuretés. Nous déterminerons la valeur maximale qu'il est possible d'atteindre en ajustant au mieux la quantité d'impuretés. Nous préciserons en même temps pour quelles valeurs des paramètres thermoélectriques ce maximum peut-être obtenu.

Nous essaierons enfin de préciser les critères qui peuvent nous guider dans la recherche de meilleurs matériaux thermoéléments.

Cette partie de notre travail est un essai de synthèse de tous les résultats antérieurs.

De nombreuses études ont été lancées au cours des années 50 et au début des années 60 alors que l'on fondait de grands espoirs sur le développement de la thermoélectricité.

Puis vers 1962-1963, il semble que la plupart des laboratoires se soient lassés, découragés par le fait qu'aucune amélioration notable n'avait été obtenue depuis 1955. Les résultats obtenus à la fin de cette période sont restés dispersés et quasiment abandonnés.

Etant donnés les nouveaux espoirs mis en évidence au laboratoire, il nous est apparu nécessaire de rassembler tous ces résultats, d'en faire la synthèse et d'en tirer une ligne directrice pour l'amélioration de notre matériau.



## C H A P I T R E     I

### DE L'APPAREIL AU MATERIAU DU RENDEMENT AU FACTEUR DE MERITE

#### I.1 INTERPRETATION PHYSIQUE DE L'EFFET SEEBECK

Nous allons tout d'abord présenter le phénomène physique qui donne naissance à la Force Electro-Motrice de Seebeck. Considérons pour cela un barreau conducteur dont les extrémités sont maintenues à des températures différentes :  $T_C$  et  $T_F$  (Fig. I.1-a).

- L'énergie cinétique moyenne de chaque porteur (électron ou trou) est :  $W = 3/2 kT$  ( $k$  : constante de Boltzmann). Aussi les porteurs situés du côté chaud seront-ils plus agités que ceux situés du côté froid. Il y aura donc plus de porteurs chauds qui iront du côté froid que le contraire. Ceci traduit la tendance que possède un flux de chaleur électronique à entraîner avec lui le courant électrique (Fig. I.1-b).

- Dans le cas d'un semiconducteur les porteurs seront plus nombreux du côté chaud que du côté froid, sans toutefois perturber la neutralité électrique : à chaque porteur correspond une impureté ionisée de signe opposé (Fig. I.1-c). Il y aura donc diffusion des porteurs vers le côté froid.

Ces deux phénomènes tendent à produire une accumulation des porteurs de charges du côté froid et donc à perturber la neutralité électrique. Il va donc se créer

tel-01069887, version 1 - 30 Sep 2014

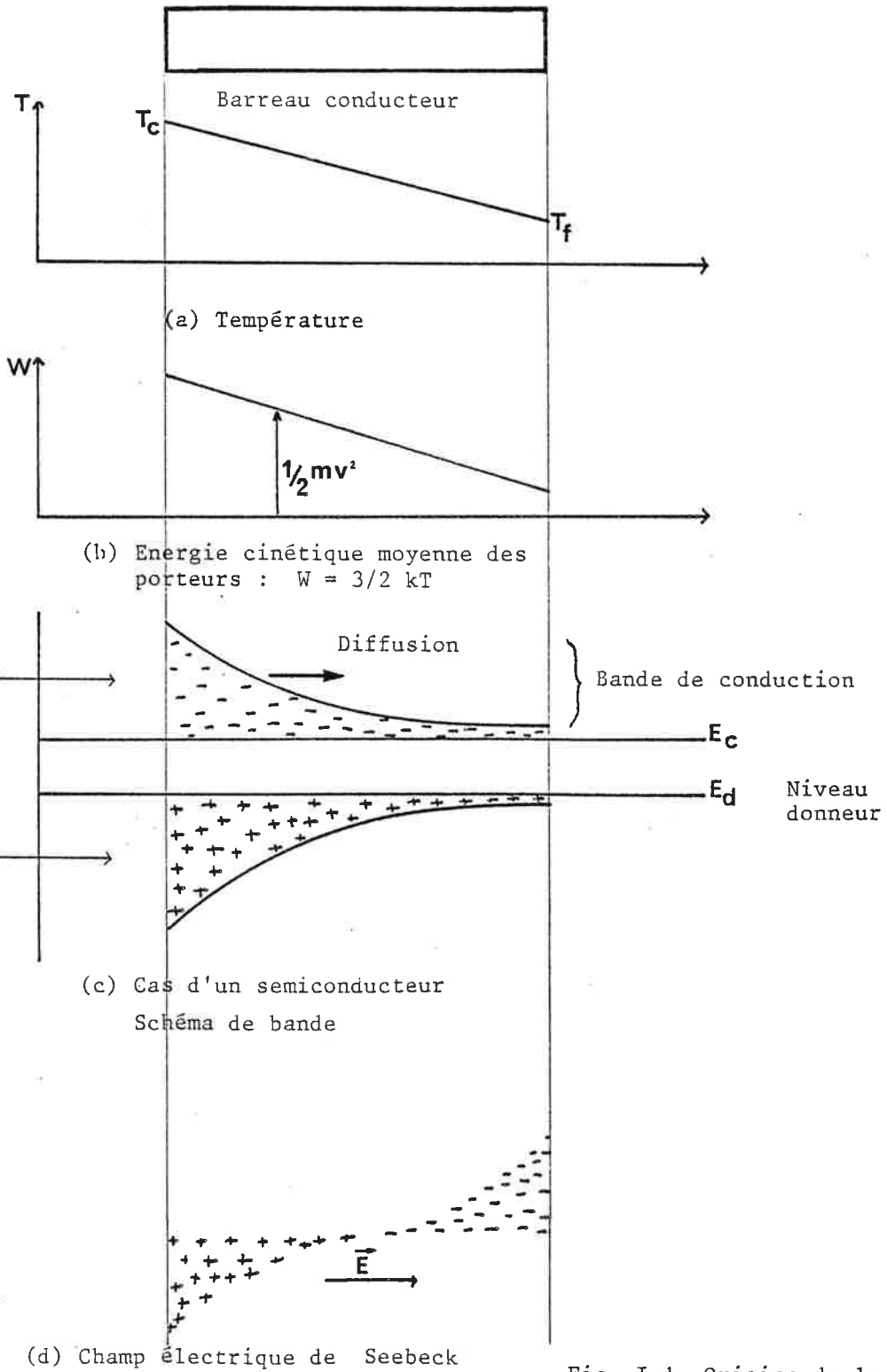


Fig. I-1 Origine de la f.e.m. de Seebeck

un champ électrique qui va s'opposer au phénomène de diffusion et va de surcroît entrainer des porteurs froids du côté chaud (Fig. I.1-d).

- De plus, dans le cas d'un semiconducteur, la position du niveau de Fermi varie avec la température. Le gradient de température va entrainer un gradient du potentiel de Fermi.

En définitive, il va s'établir un état stationnaire dans lequel le champ électrique total entraine autant de porteurs froids vers le côté chaud que la diffusion n'amène de porteurs chauds vers le côté froid.

*Ce champ électrique se traduit aux extrémités du barreau par la Force Electro-Motrice de Seebeck.*

## I.2 INTERPRETATION PHYSIQUE DE L'EFFET PELTIER

Considérons une jonction métal-semiconducteur (de type n par exemple). Le schéma de bande correspondant est le suivant :

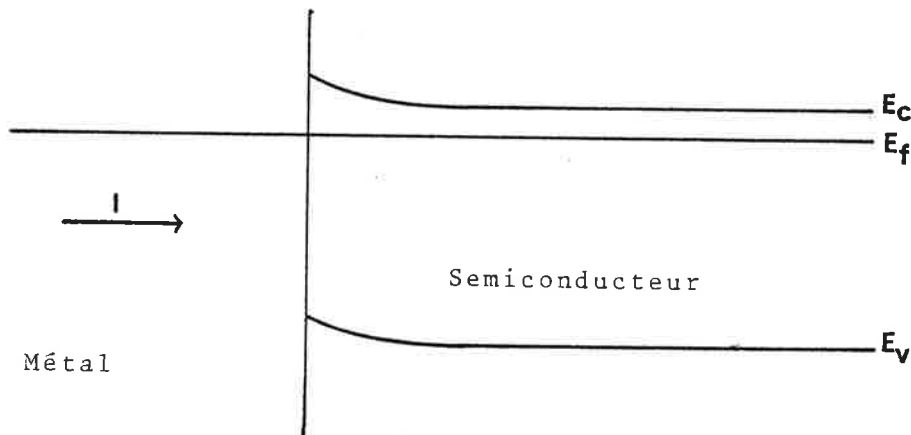


Figure I.2 Jonction Métal-Semiconducteur

Faisons passer un courant  $I$  à travers cette jonction dans le sens semiconducteur → métal (les électrons se déplaceront dans le sens opposé). Dans le métal l'énergie moyenne des électrons de conduction est l'énergie de Fermi. Mais dans le semiconducteur la conduction sera due aux électrons de la bande de conduction. Leur



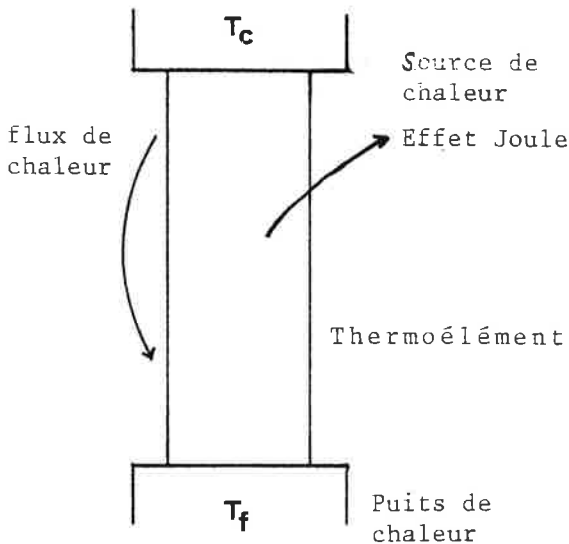
énergie est légèrement supérieure à  $E_c$ . Si bien que pour assurer la continuité du courant les électrons devront, au passage de la jonction, acquérir une énergie légèrement supérieure à  $E_c - E_F$ , énergie qu'ils emprunteront à leur environnement sous forme de chaleur.

Pour Fritzsche [13] la tension de Peltier correspond simplement à l'énergie transportée par les électrons par unité de charge. Cette énergie est mesurée relativement à l'énergie de Fermi. Chaque électron contribue à la tension de Peltier en proportion de sa contribution à la conduction.

### I.3 CONSIDERATIONS THERMODYNAMIQUES.

L'effet Seebeck permet de créer une tension électrique à partir d'une source et d'un puits de chaleur. On peut donc l'utiliser pour concevoir des générateurs thermiques d'énergie électrique.

Si l'on parvenait à l'isoler, à le faire intervenir seul, l'effet Seebeck permettrait une transformation réversible. On pourrait alors imaginer un générateur thermoélectrique dont le rendement de conversion serait égal au rendement de Carnot :  $\rho_c = 1 - \frac{T_f}{T_c}$ .



Mais le puits et la source de chaleur sont thermiquement reliés par le thermoélément et on ne peut éviter qu'il en résulte un écoulement de chaleur (Fig.I.3)

Lorsque le générateur fonctionne, un courant électrique circule nécessairement. Il donne lieu à un dégagement de chaleur sous forme d'effet Joule.

Ces deux phénomènes sont des phénomènes dissipatifs, et donc irréversibles, qui viennent toujours s'ajouter à l'effet Seebeck et diminuent le rendement des générateurs thermoélectriques.

Fig. I.3 Phénomènes dissipatifs

On comprend que le rendement réel d'un générateur thermoélectrique fera intervenir :

- S : le coefficient de Seebeck du matériau
- $\chi$  : sa conductibilité thermique
- $\sigma$  : sa conductivité

Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant *ces grandeurs interviennent dans l'expression du rendement de conversion sous la forme :*

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\chi} \quad \text{I.1}$$

*Z est appelé facteur de mérite du matériau.*

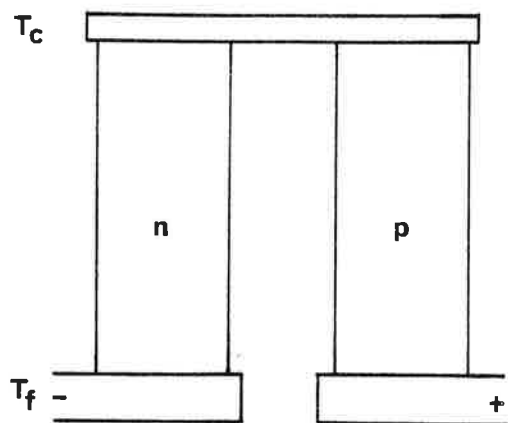
L'effet Peltier provoque une absorption ou un dégagement de chaleur à partir d'énergie électrique. On pourra mettre à profit l'absorption de chaleur pour réaliser des machines frigorifiques, ou utiliser l'aspect transport d'énergie calorifique pour construire des pompes à chaleur.

De même que l'effet Seebeck, l'effet Peltier, si on parvenait à l'isoler, donnerait lieu à des transformations réversibles. Ces deux effets sont justement inverses l'un de l'autre au sens thermodynamique (c'est ce qui explique la relation simple qui existe entre le coefficient de Seebeck S d'un matériau et sa tension  $\Pi$  de Peltier :  $\Pi = ST$ ).

*Mais les mêmes phénomènes dissipatifs que pour l'effet Seebeck interviennent et diminuent le coefficient de performance des machines utilisant l'effet Peltier.*

*Comme pour les générateurs à effet Seebeck cette réduction sera caractérisée par la valeur du facteur de mérite des thermoéléments.*

I.4 RENDEMENT D'UNE CELLULE THERMOELECTRIQUE



Considérons une cellule thermoélectrique (Fig. I.4) c'est à dire l'association en série de 2 thermoéléments de types n et p. On procède ainsi de façon à pouvoir placer la résistance d'utilisation entre deux bornes à la même température d'une part, et de façon à pouvoir placer en série plusieurs cellules entre les mêmes source et puits de chaleur d'autre part.

Figure I.4 Cellule thermoélectrique

a- Cellule utilisée dans un générateur thermoélectrique

Lorsque les dimensions des thermoéléments et la valeur de la charge sur laquelle débite la cellule sont adaptées au mieux, le rendement de conversion a pour expression [1]

$$\rho = \rho_c \frac{\sqrt{1 + z \frac{T_F + T_c}{Z}} - 1}{\sqrt{1 + z \frac{T_F + T_c}{Z}} + \frac{T_F}{T_c}} \quad \text{I.2}$$

$\rho_c$ : rendement de Carnot  $\rho_c = 1 - \frac{T_F}{T_c}$

$T_F$ : température du puits de chaleur

$T_c$ : température de la source de chaleur

$$z = \left( \frac{\bar{S}_n - \bar{S}_p}{\sqrt{\frac{\bar{\chi}_n}{\bar{\sigma}_n}} + \sqrt{\frac{\bar{\chi}_p}{\bar{\sigma}_p}}} \right)^2 \quad \text{I.3}$$

avec  $\frac{\bar{S}_n}{\bar{S}_p}$  Coefficients de Seebeck

$\frac{\bar{\chi}_n}{\bar{\chi}_p}$  Conductibilités thermiques

$\frac{\bar{\sigma}_n}{\bar{\sigma}_p}$  Conductivités

Tous ces paramètres traduisent les propriétés des deux branches n et p de la cellule. Il s'agit de valeurs globales mesurées entre les extrémités de chacune des branches.

$z$  est appelé facteur de mérite de la cellule

b- Cellule à effet Peltier

Quand on utilise la cellule comme machine frigorifique son coefficient de performance s'écrit lui aussi comme une fonction du facteur de mérite de la cellule [1].

$$\epsilon = \frac{T_F}{T_c - T_F} \frac{\sqrt{1 + z \frac{T_F + T_c}{2} - \frac{T_c}{T_F}}}{\sqrt{1 + z \frac{T_F + T_c}{2} + 1}} \quad \text{I.4}$$

Il en sera de même pour le coefficient de performance de la cellule utilisée en pompe à chaleur puisque ce dernier est obtenu en ajoutant une unité au coefficient de performance de la machine frigorifique correspondante ([3] p. 295)

$$\epsilon' = \epsilon + 1 \quad \text{I.5}$$

Nous constatons que c'est le même paramètre  $z$  qui caractérise une cellule thermo-électrique, que celle-ci soit utilisée comme générateur, comme machine réfrigérante, ou comme pompe à chaleur.

Dans la suite nous nous limiterons au cas des générateurs thermoélectriques, étant entendu que la discussion serait similaire pour les autres utilisations.

I.5 LE FACTEUR DE MERITE DU MATERIAU

Pour améliorer le rendement de conversion d'une cellule il faut optimiser divers facteurs : géométrie des branches, adaptation de la charge d'utilisation ... [1.7]. Mais il faut aussi, et c'est évidemment la principale difficulté, améliorer les propriétés thermoélectriques des matériaux.

C'est par l'intermédiaire du facteur de mérite  $Z$  que les propriétés des matériaux utilisés interviennent dans l'expression du rendement.  $Z$  traduit l'influence sur le rendement des phénomènes décrits au paragraphe I.3. C'est donc l'étude de ce facteur, et plus exactement du produit  $Z \frac{T_F + T_c}{2}$  qui va nous guider dans la recherche des meilleurs thermoéléments.

Le rendement de conversion est une fonction croissante du produit  $Z \frac{T_F + T_c}{2}$  (voir Fig. I.5). Nous allons donc chercher quels sont les matériaux qui permettent d'obtenir une forte valeur de ce produit.

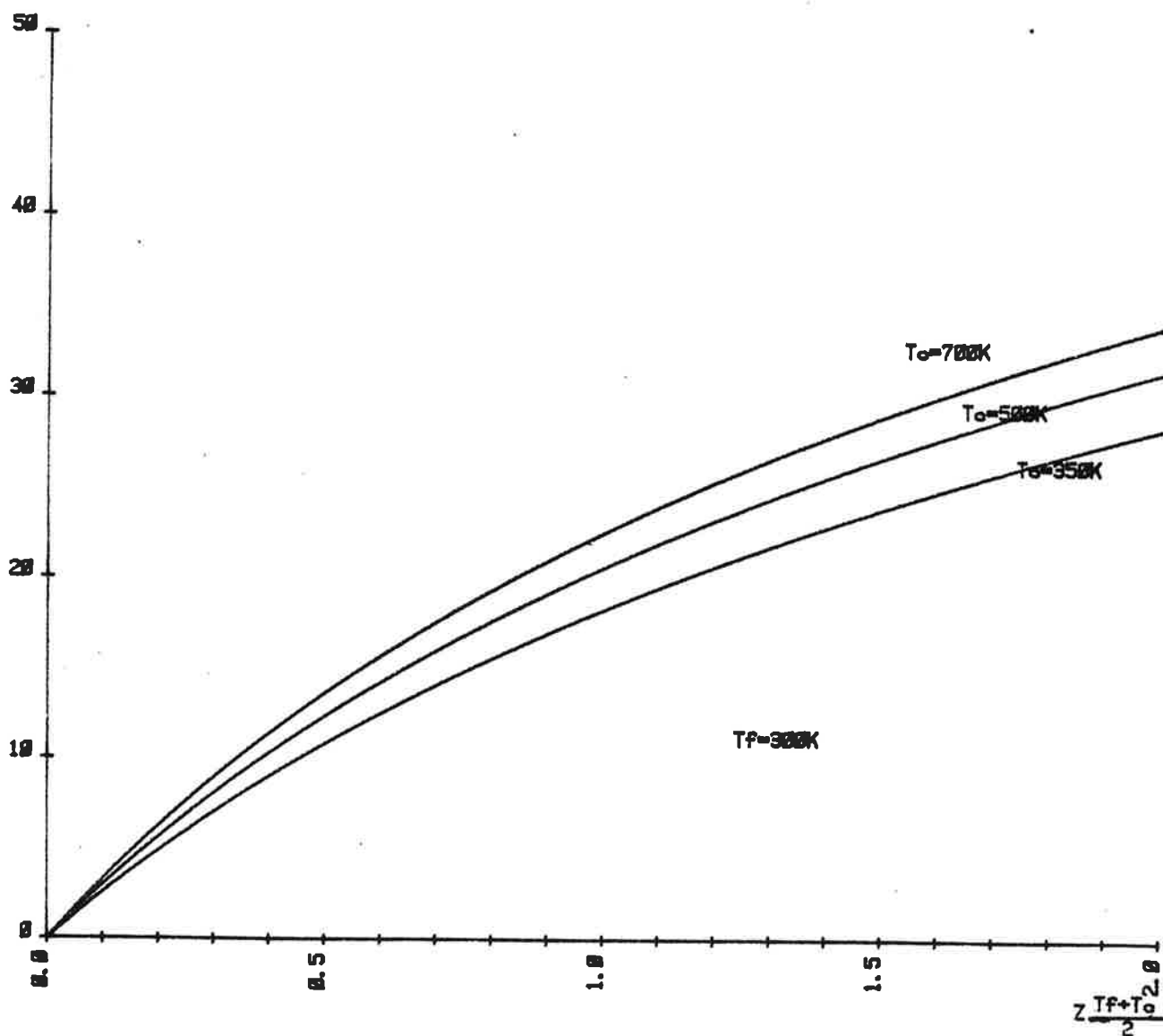


Figure I.5 Rendement relatif d'une cellule génératrice pour quelques températures susceptibles d'utilisation prochaine

Le facteur de mérite de la cellule fait intervenir les propriétés des matériaux qui la composent (coefficient de Seebeck, résistivité, conductibilité thermique) mais aussi les températures entre lesquelles celle ci fonctionne (puisque les propriétés sont mesurées globalement entre les extrémités des branches). De plus les propriétés des 2 branches ne sont pas dissociées.

Or il est souhaitable de pouvoir étudier séparément chaque matériau en tant que thermoélément. Il faudrait pour cela disposer d'un paramètre caractéristique des propriétés du matériau, et indépendant de la façon dont il est utilisé.

C'est ce qui nous amène à définir un *facteur de mérite de chaque matériau* :

$$Z_n = \frac{S_n^2 \sigma_n}{\chi_n}$$

I.6

$$Z_p = \frac{S_p^2 \sigma_p}{\chi_p}$$

Ainsi le facteur de mérite  $Z$  du matériau sera notre guide pour la recherche et l'amélioration des thermoéléments. Il remplacera avantageusement le facteur de mérite de la cellule tout en n'ayant pas vraiment de signification physique.

Remarque : Toutefois, lorsque l'on aura obtenu de bons matériaux et que l'on voudra prévoir le rendement de la cellule qu'ils permettent de réaliser, c'est à dire lorsque l'on voudra effectuer le cheminement inverse, il faudra revenir au facteur de mérite défini pour la cellule.

Sherman, Heikes et Ure [14] ont montré que si, au lieu de procéder ainsi, on utilisait la valeur moyenne du facteur de mérite  $Z$  des matériaux, on commettrait une erreur de 5% environ sur le rendement d'un thermogénérateur. Cette erreur atteint 15% sur le coefficient de performance d'une cellule utilisée pour la réfrigération.

Ces auteurs ont développé une méthode de calcul-machine permettant d'obtenir le rendement ou le coefficient de performance d'une cellule si l'on connaît le comportement des paramètres thermoélectriques ( $S$ ,  $\sigma$  et  $\chi$ ) avec la température.

Power et Mandelshman [17] ont tracé un ensemble de "courbes universelles" qui permettent de calculer le rendement d'une cellule si ses branches sont constituées du même matériau de base et que celui-ci y est extrinsèque.

Dans le chapitre suivant nous allons étudier l'expression du facteur de mérite du matériau Z afin d'en dégager un certain nombre d'enseignements qui nous permettront d'optimiser le dopage des matériaux.

## C H A P I T R E     I I

### OPTIMISATION DU FACTEUR DE MERITE : $ZT$

#### PREVISION DE SON MAXIMUM : $(ZT)_{max}$

En modifiant la concentration des porteurs de charges dans un matériau, c'est à dire en le dopant plus ou moins, nous pouvons modifier son facteur de mérite.

Nous allons déterminer quel est le facteur de mérite maximal que l'on peut obtenir ainsi avec un matériau donné et ceci à l'aide d'un seul échantillon du matériau, dopé de façon quasi quelconque. Avec cet échantillon nous pourrions prévoir si le matériau a ou non de bonnes chances d'être un thermoélément intéressant.

Nous déterminerons en même temps les caractéristiques ( $S_{opt}, \sigma_{opt}, \eta_{opt}$ ) correspondant au dopage optimum. Ceci permet de savoir dans quelle mesure l'échantillon connu est sur ou sous-dopé.

Plusieurs auteurs ont mené ces calculs (Ioffe [1], Chasmar et Stratton [15], Rittner [16], Power et Handelsman [17], Simon [18,19,20]). Chacun apporte des éléments qui ne sont pas contenus dans les autres études. Nous allons tenter de synthétiser leurs travaux.

#### Remarque :

Les matériaux que nous avons étudiés au laboratoire sont le plus souvent de type p. C'est la raison pour laquelle les calculs de ce chapitre ont été menés en considérant un matériau de type p. Il est évident que tous les résultats pourront être facilement transposés au type n.



## II - 1 CALCULS DE IOFFE

L'approche de Ioffe est assurément la plus simple. Elle comporte une grande quantité d'hypothèses simplificatrices qui rendent ses conclusions assez approximatives. Par contre sa simplicité permet de se faire une idée claire du problème et d'en dégager les grandes orientations.

Les hypothèses de calcul de Ioffe sont les suivantes :

- H<sub>0</sub> : Ioffe, comme les autres auteurs, se place dans le domaine de températures où le coefficient de Seebeck s'écrit :

$$S = \frac{k}{q} \left( -\eta + \alpha + \frac{5}{2} \right)$$

A plus basses températures, les phénomènes de transport sont largement affectés par les défauts du cristal et en particulier par les fluctuations de potentiel électrostatique.

Une étude approfondie de ces dernières a été menée au laboratoire dans le cadre de la physique du solide. Cette étude a donné naissance à un modèle qui permet d'expliquer le comportement des propriétés de transport dans les semiconducteurs amorphes ou désordonnés [9, 10, 11, 12] .

Toutefois ce domaine ne nous intéresse pas dans le cadre de la conversion thermoélectrique car les propriétés électriques y sont notablement détériorées sans amélioration des propriétés thermiques.

-H<sub>1</sub> : Ioffe considère un semiconducteur extrinsèque, ce qui lui permet de ne prendre en compte qu'un seul type de porteurs.

-H<sub>2</sub> : Il suppose que, au voisinage du maximum du facteur de mérite Z, la conductibilité thermique  $\chi$  du matériau n'est pas modifiée par l'introduction d'impuretés ; c'est à dire que la contribution électronique  $\chi_{el}$  à la conductibilité thermique  $\chi$  doit être négligeable. Nous verrons par la suite qu'il n'est pas souvent ainsi.

Si  $\chi$  ne dépend pas de la concentration des porteurs de charge (c'est l'hypothèse  $H_2$ ) le maximum du facteur de mérite  $Z$  sera donc obtenu en même temps que celui du produit  $S^2\sigma$ .

-  $H_3$  : Ioffe suppose encore que la mobilité des porteurs ne dépend pas de leur concentration.

-  $H_4$  : Cette concentration doit être suffisamment faible pour que le semi-conducteur ne soit pas dégénéré. Nous verrons plus loin que cette hypothèse n'est en général, pas vérifiée par les thermoéléments usuels.

Dans ces conditions on peut écrire que le maximum de  $S^2\sigma$ , et donc de  $Z$ , est obtenu lorsque :  $\frac{d(S^2\sigma)}{d\sigma} = 0$ .

On a alors :

$$S = S_{opt} = 2 k/q = 172 \mu V/K \quad \text{II.1}$$

$$\sigma = \sigma_{opt} = N_v q \mu e^{\alpha+1/2} \quad \text{II.2}$$

Le niveau de Fermi réduit, défini par  $\eta = -\frac{E_F - E_v}{kT}$  vérifiera :

$$\eta = \eta_{opt} = \alpha + 1/2 \quad \text{II.3}$$

$$Z_{max} = 4 (k/q)^2 \frac{N_v q \mu e^{\alpha+1/2}}{\chi} \quad \text{II.4}$$

$N_v$  : nombre équivalent d'états dans la bande de valence

$\mu$  : mobilité des porteurs

$\alpha$  : paramètre correspondant au mode de diffusion des porteurs tel que  $\tau(E,T) = \tau'_\alpha(T) \left(\frac{E}{kT}\right)^\alpha$  où  $\tau(E,T)$  est le temps de relaxation d'un porteur d'énergie  $E$ .

Les cas les plus fréquemment rencontrés parmi les matériaux que nous envisageons sont :

- Diffusion sur le réseau :  $\alpha = - 1/2$

- Diffusion sur les impuretés ionisées :  $\alpha = 3/2$ .

- Coefficient de Seebeck

La relation (II.1) montre que la meilleure conversion ne correspond pas

à une grande valeur du coefficient de Seebeck comme on pourrait le penser au premier abord en voyant l'expression du facteur de mérite :

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\chi}$$

En effet  $S$  et  $\sigma$  varient en sens inverse l'un de l'autre. Une grande valeur de  $S$  correspond à une faible concentration de porteurs et donc à une faible conductivité.

On conçoit, comme le montre le graphique de Ioffe (Fig. II.2) que le maximum de  $S^2 \sigma$  soit obtenu pour une valeur "de compromis".

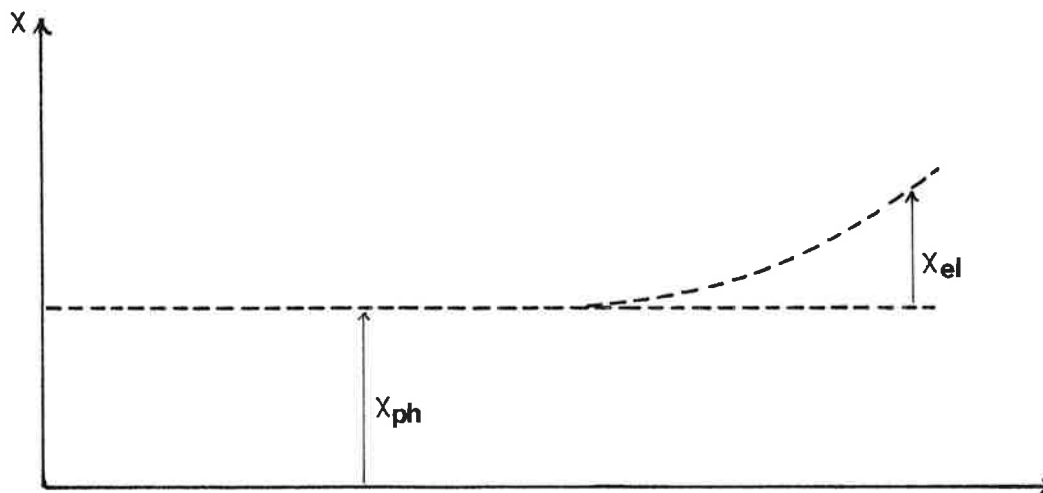
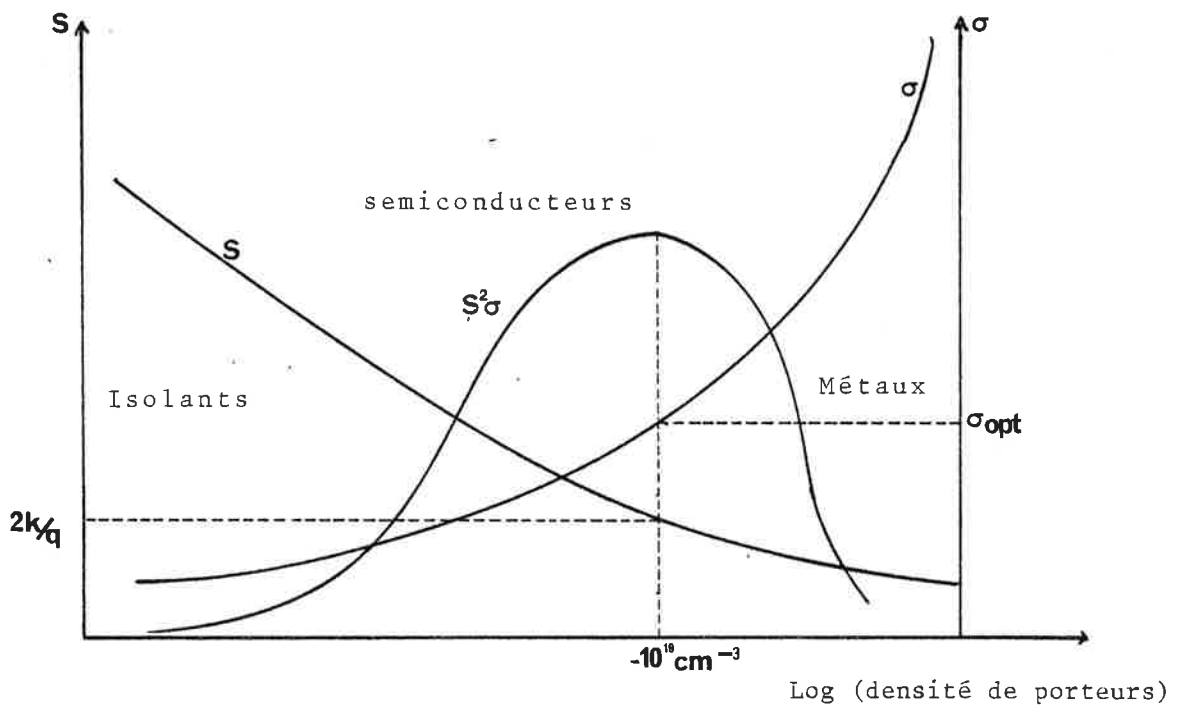


Figure II.2 Variation des paramètres thermoélectriques avec la densité de porteurs : existence d'un optimum

Nous voyons donc que si nous disposons d'un matériau dont le coefficient de Seebeck est important, cela signifie qu'il est trop pauvre en impuretés. Il faudra le doper jusqu'à ce que le coefficient de Seebeck soit ramené aux alentours de  $2 k/q = 172 \mu\text{V}/\text{K}$ .

- Niveau de Fermi

La relation (II.3) nous montre qu'à l'optimum le niveau de Fermi est proche du bord de bande ou même qu'il pénètre à l'intérieur, c'est à dire que le matériau sera au moins partiellement dégénéré.

- Densité de porteurs

Nous pouvons évaluer la concentration de porteurs nécessaire en écrivant :  $p = N_v e^{\eta}$ . Pour avoir un ordre de grandeur de  $N_v$  nous prendrons  $m = m_0$  (masse de l'électron).

$$N_v = 2 \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3}$$

Il faut donc une densité de porteurs voisine de  $2,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  pour obtenir le maximum de  $Z$ . Les thermoéléments seront des semiconducteurs très fortement dopés.

- Contribution électronique à  $\chi$

Avec une telle densité de porteurs la contribution électronique  $\chi_{e1}$  (ou la contribution des trous) à la conductibilité thermique  $\chi$  ne sera plus négligeable. Ioffe montre qu'alors l'optimum est réalisé lorsque :

$$S = S_{\text{opt}} = 2 k/q \left( 1 + \frac{\chi_{e1}}{\chi_{ph}} \right) \quad \text{II.5}$$

$S$  et  $\chi_{e1}$  sont tous deux fonctions de la densité des porteurs. Il est donc théoriquement possible de déterminer la densité de porteurs pour laquelle cette équation sera vérifiée.

Cependant dans ce cas il est plus simple de suivre le calcul de Chasmar et Stratton qui tiennent compte dès le début de l'influence de  $\chi_{e1}$ .

Le calcul de Ioffe n'est qu'une première approche. Nous avons vu que ses hypothèses étaient trop restrictives (semiconducteur non dégénéré, contribution électronique à  $\chi$  négligeable) pour décrire convenablement les thermoéléments au voisinage de leur optimum.

En particulier la valeur  $S_{opt} = 2 k/q$  ne pourra être considérée que comme une première approximation ainsi que nous le verrons au paragraphe suivant.

Toutefois, ce calcul nous a appris que pour optimiser le facteur de mérite d'un semiconducteur, il n'est pas nécessaire de rechercher un fort coefficient de Seebeck mais qu'au contraire il faut le doper jusqu'à l'amener à la limite de la dégénérescence (environ  $3 \cdot 10^{19}$  porteurs /  $cm^3$ ).

## II - 2 SEMICONDUCTEURS EXTRINSEQUES

Le fond de la démarche de Chasmar et Stratton [15] est le même que chez Ioffe. Seules sont modifiées les hypothèses (qui sont plus larges que chez Ioffe) et la conduite des calculs (avec recours nécessaire au calcul-machine).

Chasmar et Stratton ne reprennent que la première hypothèse de Ioffe : le semiconducteur est extrinsèque et l'on peut négliger l'influence des porteurs minoritaires. Ils précisent que l'on doit avoir affaire à une bande parabolique centrée au milieu de la zone de Brillouin, ce qui était implicitement contenu dans le calcul de Ioffe.

Pour le reste ils mènent le calcul dans le cas le plus général et en particulier ils considèrent que le semiconducteur peut être ou ne pas être dégénéré. Ils abandonnent les hypothèses  $H_2$ ,  $H_3$  et  $H_4$  qui faisaient la faiblesse du calcul de Ioffe.

Remarque : à la même époque que Chasmar et Stratton, Rittner [16] a fait une démarche analogue, bien qu'avec des notations différentes.

### a- Le facteur du matériau : $\beta$

Le coefficient de Seebeck  $S$ , la conductivité  $\sigma$  et la contribution électronique  $\chi_{e1}$  à la conductibilité thermique sont fonctions du niveau de Fermi réduit

$$\eta = - \frac{E_F - E_c}{kT}$$
 qui lui même dépend de la concentration de porteurs et de la

forme des bandes d'énergie :

$$\begin{aligned}
S &= k/q \left[ -\eta + \delta(\eta, \alpha) \right] \\
\sigma &= N_V q \mu F_{1/2}(\eta) / (1/2)! \\
\chi &= \chi_{ph} + L(\eta, \alpha) (k/q)^2 \sigma T
\end{aligned}
\tag{II.6}$$

Dans ces conditions on peut écrire ZT sous la forme :

$$ZT = \frac{(-\eta + \delta(\eta, \alpha))^2}{L(\eta, \alpha) + \frac{1}{\beta \epsilon(\eta, \alpha)}}
\tag{II.7}$$

$$\text{où } \beta = N_V q (k/q)^2 \mu_{cl} T / \chi_{ph}
\tag{II.8}$$

$\delta(\eta, \alpha)$ ,  $L(\eta, \alpha)$  et  $\epsilon(\eta, \alpha)$  sont des fonctions du niveau de Fermi réduit  $\eta$ , et du paramètre correspondant au mode de diffusion des porteurs  $\alpha$ . Ces fonctions font intervenir les intégrales de Fermi-Dirac.

$\mu$  : mobilité de conductivité des porteurs

$\mu_{cl}$  : valeur de la mobilité des porteurs lorsque le matériau est strictement non-dégénéré.

$F_x(\eta)$  : Intégrale de Fermi-Dirac

$N_V$  : nombre équivalent d'états dans la bande de valence

$$N_V = \frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3} \quad m^* : \text{masse effective de densité d'états}$$

Nous constatons dans l'expression de ZT que  $\beta$  est le seul terme, à  $\alpha$  donné, qui fait intervenir les propriétés caractéristiques du matériau.

Inversement nous voyons que  $\beta$  ne contient que des facteurs caractéristiques du matériau, et pas de facteurs qui dépendent de la concentration des porteurs, c'est à dire de  $\eta$  (\*).

Chasmar et Stratton nomment  $\beta$ , terme sans dimension, facteur du matériau.

(\*) Voir au paragraphe II-3.c la limite à cette affirmation.

Ce facteur du matériau caractérise les potentialités thermoélectriques du matériau ; il ne dépend pas de son dopage.

Grâce à  $\beta$  nous pourrions donc séparer deux études :

- recherche du dopage optimal pour un matériau donné
- comparaison de divers matériaux (il ne sera pas nécessaire d'avoir réussi à doper les matériaux de façon optimale pour les comparer puisque  $\beta$  caractérise leurs potentialités).

b- Recherche du dopage optimal

Il suffit d'écrire que :  $\frac{d(ZT)}{dn} = 0$  II.9

pour trouver dans quelles conditions le produit ZT sera maximum.

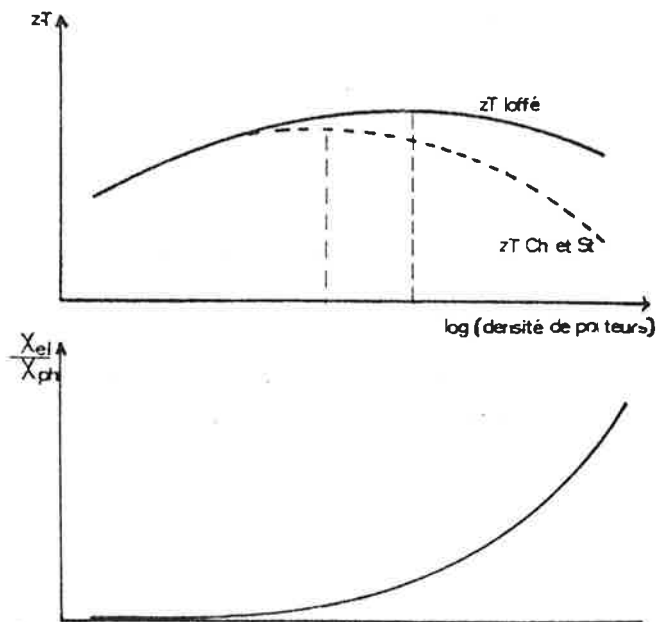
b-1 Cas d'un semiconducteur non dégénéré

Dans ce cas on a  $\delta(\eta, \alpha) = \alpha + \frac{5}{2}$   
 $L(\eta, \alpha) = \alpha + \frac{5}{2}$  II.10  
 $\epsilon(\eta, \alpha) = \exp(\eta)$

La condition (II-9) s'écrit alors :

$\eta_{opt} + 2\beta \left( \alpha + \frac{5}{2} \right) e^{\eta_{opt}} = \alpha + \frac{1}{2}$  II.11

Cette équation permet de déterminer  $\eta_{opt}$ . Elle remplace l'équation II.3.



Nous voyons d'ailleurs que si le facteur de matériau  $\beta$  est suffisamment petit pour négliger le terme  $2\beta \left( \alpha + \frac{5}{2} \right) e^{\eta_{opt}}$  l'équation (II.11) se ramène exactement à l'équation (II.3).

Si par contre ce terme ne peut être négligé alors la valeur de  $\eta_{opt}$  obtenue pour (II.11) est plus petite que celle qui est solution de (II.3) (cf. Fig. II.3).

Ceci s'explique assez facilement : Ioffe ne tient pas compte de la contribution électronique  $\chi_{e1}$  à la conductibilité thermique. Or celle-ci n'est pas négligeable

Figure II.3 Influence de  $\chi_{e1}$  sur  $\eta_{opt}$

tel-01069887, version 1 - 30 Sep 2014

et vient diminuer la valeur du produit ZT. Pour retrouver le maximum, il faudra légèrement diminuer la densité de porteurs, c'est à dire rapprocher le niveau de Fermi du centre de la bande interdite.

Toujours dans le cas d'un semiconducteur non dégénéré on obtient :

$$(ZT)_{\max} = (\eta_{\text{opt}} - \alpha - \frac{1}{2}) (\eta_{\text{opt}} - \alpha - \frac{5}{2}) / (\alpha + \frac{5}{2}) \quad \text{II.12}$$

Ce qui peut aussi se mettre sous la forme

$$(ZT)_{\max} = 4 \beta e^{\eta_{\text{opt}}} \left( 1 + \beta \left( \alpha + \frac{5}{2} \right) e^{\eta_{\text{opt}}} \right) \quad \text{II.12'}$$

Ces équations remplacent (II.4) et on pourra d'ailleurs vérifier qu'elles s'y ramènent dans les mêmes conditions que précédemment : lorsque l'on peut négliger le terme  $\beta \left( \alpha + \frac{5}{2} \right) e^{\eta_{\text{opt}}}$ .

Remarque : Les équations (II.11) et (II.12) ont été établies pour des semiconducteurs non dégénérés. Goldsmid [6] fait remarquer que, dans le cas où  $\alpha = -\frac{1}{2}$ , elles s'appliquent encore aux semiconducteurs dégénérés. Ceci provient du fait que le traitement classique surestime la conductivité mais sous-estime le coefficient de Seebeck. Lorsque  $\alpha = -\frac{1}{2}$  les deux effets se compensent.

#### b-2 Cas d'un semiconducteur éventuellement dégénéré

Bien que théoriquement possibles les calculs sont fastidieux et pour leur part Chasmar et Stratton ont préféré utiliser le calcul machine. Ils ont tracé  $ZT = f(\eta)$  pour un ensemble de valeurs de  $\alpha$  et de  $\beta$ . Ils ont ensuite déterminé graphiquement le maximum de ces courbes.

Pour rendre ceci plus explicite nous avons recalculé numériquement  $ZT = f(\eta, \beta)$  pour  $\alpha = 3/2$  (diffusion sur les impuretés ionisées). Nous avons ensuite tracé en perspective la surface correspondante (Figure II.4):



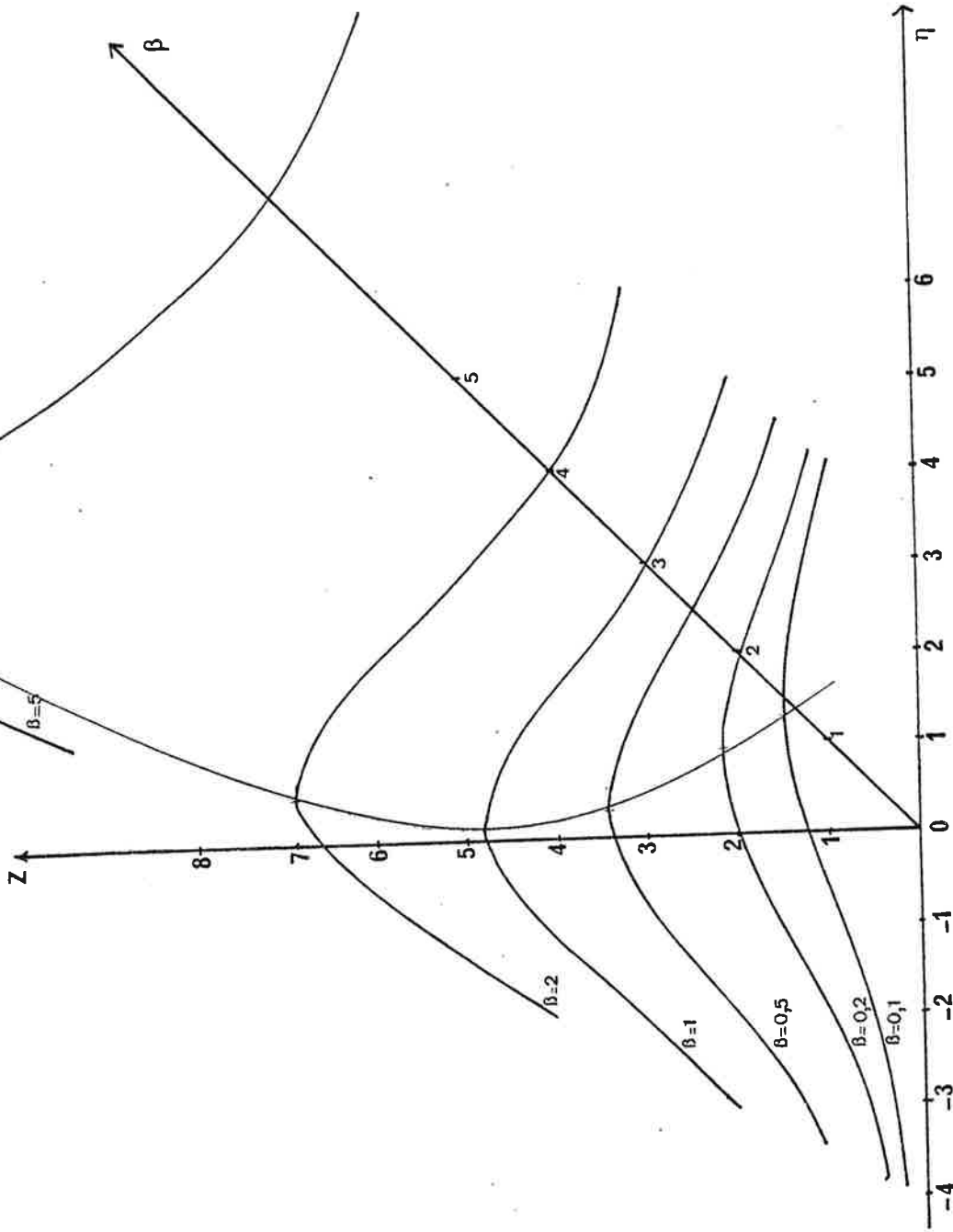


Figure II.4 Vue perspective de la relation :  
 $ZT = f(\eta, \beta)$  ;  $\alpha = 3/2$

Pour un matériau donné, c'est à dire pour une valeur donnée de  $\beta$ , l'optimum correspond au maximum de  $ZT$ . Lorsque  $\beta$  varie le lieu des points optimaux est la "ligne de crête".

- Maximum du facteur de mérite  $(ZT)_{\max}$

Pour avoir la correspondance entre  $(ZT)_{\max}$  et  $\beta$  il suffit de projeter cette courbe dans le plan  $(ZT, \beta)$ . C'est ce que représente la figure II.5 pour différentes valeurs du paramètre de diffusion  $\alpha$ .

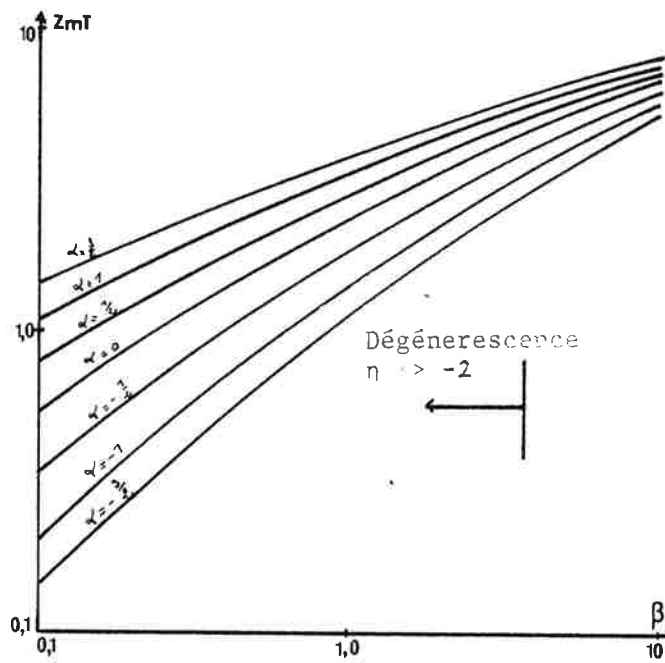


Figure II.5

Remarque :

Les auteurs qui ont repris les travaux de Chasmar et Stratton pour les approfondir [6, 18] préfèrent utiliser  $\beta \exp(\alpha)$  plutôt que  $\beta$ . Cela s'explique par référence aux résultats de Ioffe. En effet si nous reprenons l'expression de  $\beta$  (II.8) nous voyons que (II.4) peut s'écrire :

$$Z_{\max} = 4 \frac{\chi_{ph}}{\chi} \beta e^{\alpha+1/2} \quad \text{II.4'}$$

Ceci montre que pour Ioffe  $(ZT)_{\max}$  devrait être proportionnel à  $\beta \exp(\alpha)$  alors que la démarche de Chasmar et Stratton nous fournit plusieurs courbes (Fig. II.6)

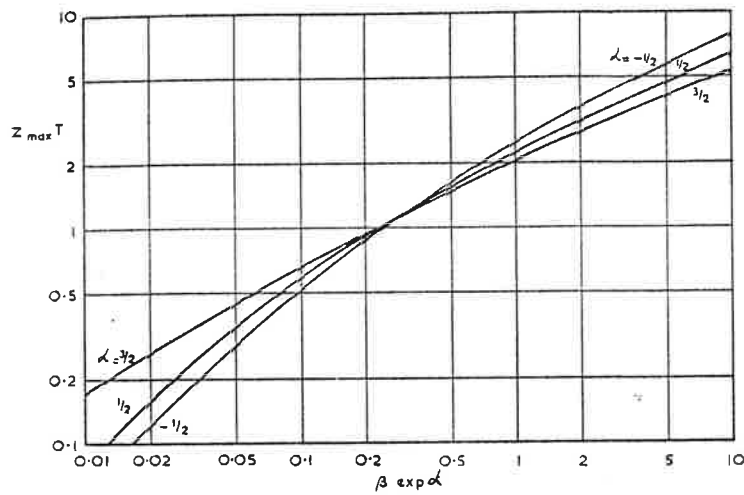


Fig. II.6 : Facteur de mérite maximal en fonction de  $\beta \exp(\alpha)$

Cette différence est due à l'influence des hypothèses simplificatrices de Ioffe. Remarquons qu'au voisinage de  $(ZT)_{\max} = 1$  la relation entre  $(ZT)_{\max}$  et  $\beta \exp(\alpha)$  ne dépend pratiquement pas de la valeur de  $\alpha$ .

- Position du niveau de Fermi à l'optimum

Nous pouvons aussi projeter la "ligne de crête" sur le plan  $(\beta, \eta)$ . Nous obtenons ainsi la correspondance entre  $\beta$  et  $\eta_{\text{opt}}$  (Fig. II.7).

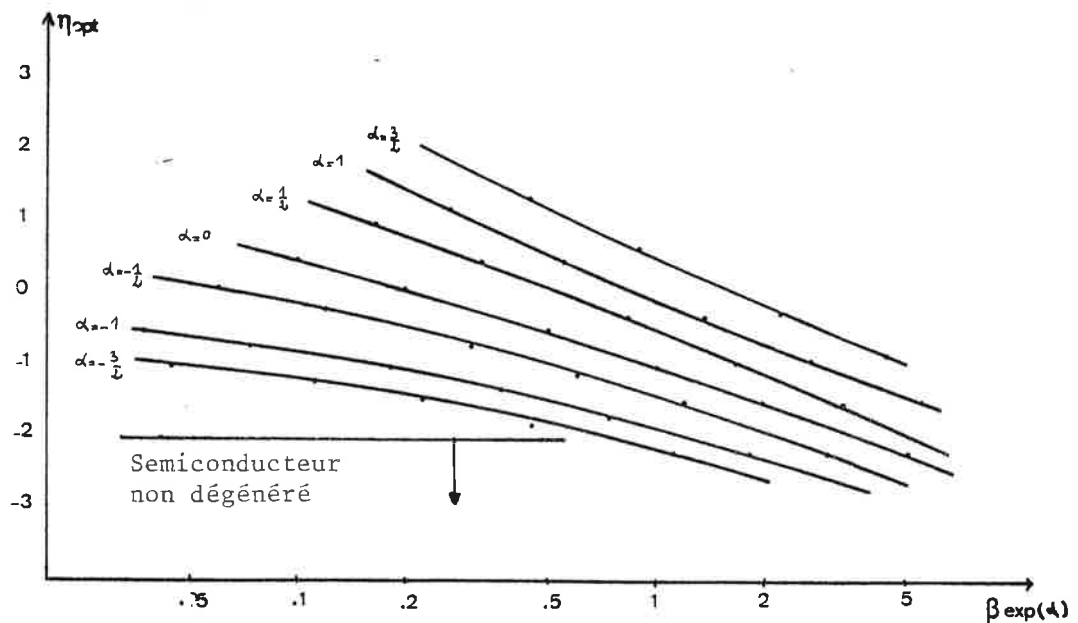


Figure II.7 Niveau de Fermi optimum en fonction de  $\beta \exp(\alpha)$

Ce graphe permet, pour un matériau donné, c'est à dire à  $\beta$  et  $\alpha$  fixés, de déterminer  $\eta_{opt}$ , et donc de calculer la quantité d'impuretés qui sera nécessaire pour maximiser ZT.

Il généralise la condition (II.11).

Il montre par ailleurs que le semiconducteur est toujours partiellement dégénéré lorsqu'il est optimisé.

- Optimum du coefficient de Seebeck

La quantité  $\eta$  n'est pas d'un accès expérimental immédiat, surtout dans le cas de matériaux dégénérés. Il sera plus facile d'amener le coefficient de Seebeck à sa valeur optimale par un dopage convenable que de jouer sur la position du niveau de Fermi.

Nous connaissons l'expression de S en fonction de  $\eta$  et  $\alpha$  :

$$S = k/q (-\eta + \delta(\eta, \alpha))$$

La figure II.7 nous donne la correspondance entre  $\eta_{opt}$  et  $\beta$ .

En combinant les deux nous obtenons la correspondance entre  $S_{opt}$  et  $\beta$  (Fig. II.8).

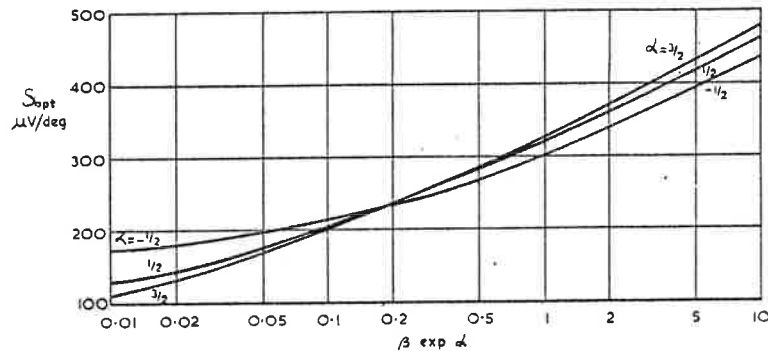


Fig. II.8 Optimum du coefficient de Seebeck en fonction de  $\beta \exp(\alpha)$

Ce graphe généralise la condition d'optimum obtenue par Ioffe :  $S_{opt} = 2 k/q(II.1)$ . Il montre d'ailleurs clairement la valeur très approximative de cette condition.

Pour  $\beta \exp(\alpha)$  compris entre 0,5 et 1 (valeurs que l'on peut espérer obtenir avec de bons thermoéléments) la valeur de  $S_{opt}$  serait de l'ordre de 4 k/q soit le double de ce que prévoit Ioffe.

c- Mesure de  $\beta$

Nous avons en partie remplacé ZT par  $\beta$  ou par  $\beta \exp(\alpha)$  et exprimé les conditions pour optimiser le dopage des matériaux en fonction de  $\beta$ . Pour que ceci possède un intérêt pratique il faut pouvoir mesurer cette quantité.

Or  $m^*$ ,  $\mu$  et  $\chi_{ph}$  ne sont pas accessibles directement par l'expérience, en tout cas beaucoup moins que S,  $\sigma$  et  $\chi$ , qui servent à déterminer Z.

Mais Wasscher (cité par Goldsmid [6]) a montré que l'on pouvait contourner cette difficulté dans le cas d'échantillons extrinsèques.

c-1 Mesure de  $\beta$  sur un échantillon non dégénéré

En combinant les expressions de  $\beta$  (II.8) et de S et  $\sigma$  (II.6) dans le cas d'un semiconducteur non dégénéré (II.10) on montre facilement que :

$$\beta e^{\alpha} = (k/q)^2 \frac{\sigma T}{\chi_{ph}} e^{(q/k S - \frac{5}{2})} \quad \text{II.13}$$

Or dans le cas d'un semiconducteur non dégénéré on peut généralement identifier  $\chi_{ph}$  à  $\chi$  car la composante électronique de la conductibilité thermique y est négligeable. Même quand elle ne l'est pas totalement il est facile de l'estimer, elle ne représente en effet qu'une faible part de  $\chi$ .

c-2 Mesure de  $\beta$  sur un échantillon dégénéré

Dans ce cas l'équation (II.13) n'est plus valable. Toutefois Wasscher a calculé les valeurs d'un paramètre  $f_W$  qui permet de corriger les valeurs de  $\beta$  obtenues par (II.13)

$$\beta_{réel} = \frac{\beta_{mes}}{f_W} \quad \text{II.14}$$

$\beta_{mes}$  est la valeur obtenue en reportant les mesures de S,  $\sigma$  et  $\chi$  dans (II.13)

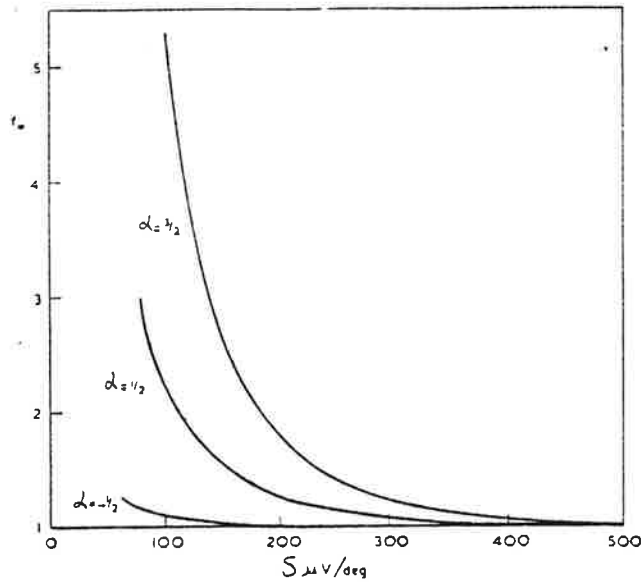


Fig. II.9 Le coefficient de Wasscher

Nous voyons donc qu'en fait il n'est ni plus ni moins difficile de mesurer  $\beta \exp \alpha$  que de mesurer Z.

Remarque 1 : Ceci est une nouvelle justification de l'utilisation de  $\beta \exp(\alpha)$  de préférence à  $\beta$ . Il est possible de déterminer la valeur de  $\beta \exp(\alpha)$  sans mesurer  $\alpha$  alors que la mesure de  $\alpha$  est nécessaire pour déterminer  $\beta$ .

Remarque 2 : Il est intéressant de noter que la connaissance de S,  $\sigma$  et  $\chi$  mesurés sur un seul échantillon permet lorsque  $\alpha$  est connu non seulement de déterminer le facteur de mérite Z de cet échantillon, mais aussi de déterminer son facteur du matériau  $\beta$ , et par voie de conséquence le facteur de mérite maximum  $(ZT)_{\max}$  de ce matériau. Ceci est possible sans information supplémentaire parce qu'il existe, comme nous le verrons au paragraphe suivant, une relation fonctionnelle entre S et  $\frac{\chi}{\sigma T}$ , caractéristique de chaque matériau, c'est à dire de  $\beta$  et  $\alpha$ . Déterminer ce point permet de déterminer la courbe, et donc le matériau et son  $(ZT)_{\max}$ .

#### d- Courbes de Simon

Simon [18] utilise les mêmes hypothèses que Chasmar et Stratton. Il trace des courbes qui permettent d'évaluer  $(ZT)_{\max}$  et  $S_{\text{opt}}$  à partir des mesures de S,  $\sigma$  et  $\chi$  sans introduire les grandeurs intermédiaires que sont Z et  $\beta$ . Les calculs de Simon et ceux de Chasmar et Stratton sont de même nature, mais la forme sous

laquelle Simon présente ses résultats a l'avantage de pouvoir être plus facilement utilisée.

Simon écrit ZT, quantité sans dimension, sous la forme du rapport de deux quantités elles-mêmes sans dimension (cf. II.7) :

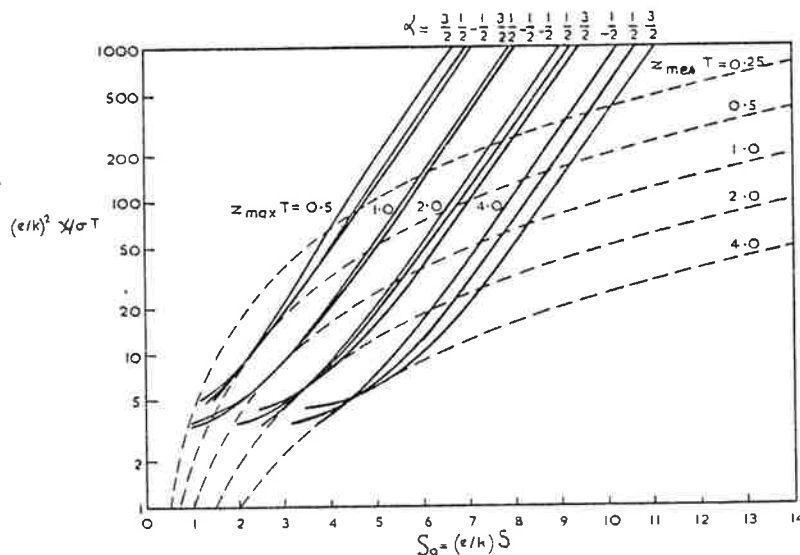
$$ZT = \frac{[(q/k) S]^2}{\left(\frac{\chi}{(k/q)^2 \sigma T}\right)} \quad \text{II.15}$$

Il remarque que  $(q/k)S$  et  $\frac{\chi}{(k/q)^2 \sigma T}$  sont toutes deux des fonctions de  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\eta$  :

$$(k/q) S = S_0(\eta, \alpha) \quad \text{II.16}$$

$$\frac{\chi}{(k/q)^2 \sigma T} = \chi_0(\eta, \alpha, \beta)$$

Pour un matériau donné, c'est à dire à  $\alpha$  et  $\beta$  fixés, (II.16) exprime que les deux quantités  $S_0$  et  $\chi_0$  ne varient pas indépendamment l'une de l'autre, c'est à dire qu'il existe une relation fonctionnelle entre elles. La figure II.10 représente cette relation pour différentes valeurs du couple  $(\alpha, \beta)$ .



Courbes de Simon : Traits pleins  $(ZT)_{\max}$   
 Traits pointillés  $(ZT)_{\text{mesuré}}$

tel-01069887, version 1 - 30 Sep 2014



tel-01069887, version 1 - 30 Sep 2014

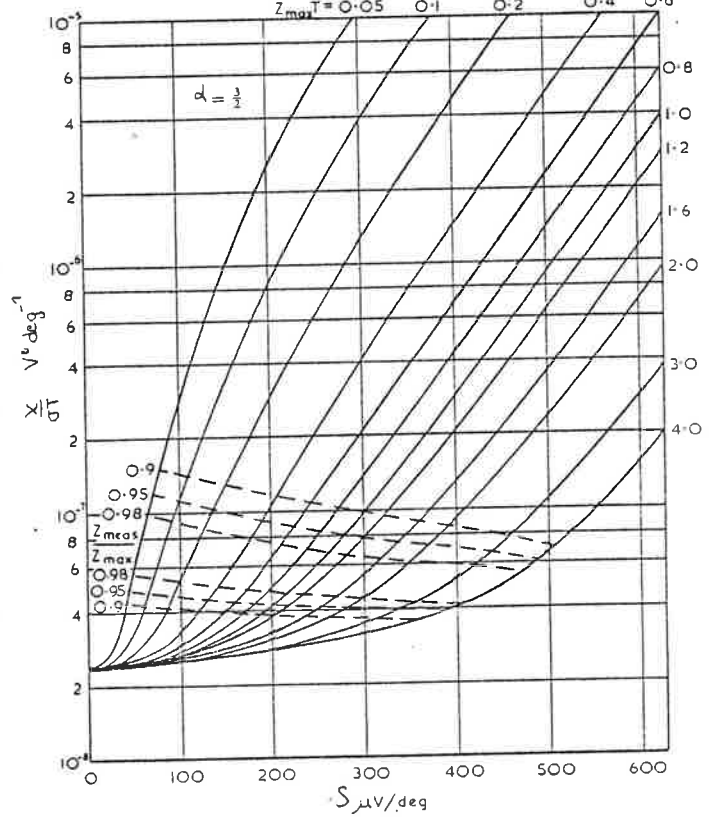
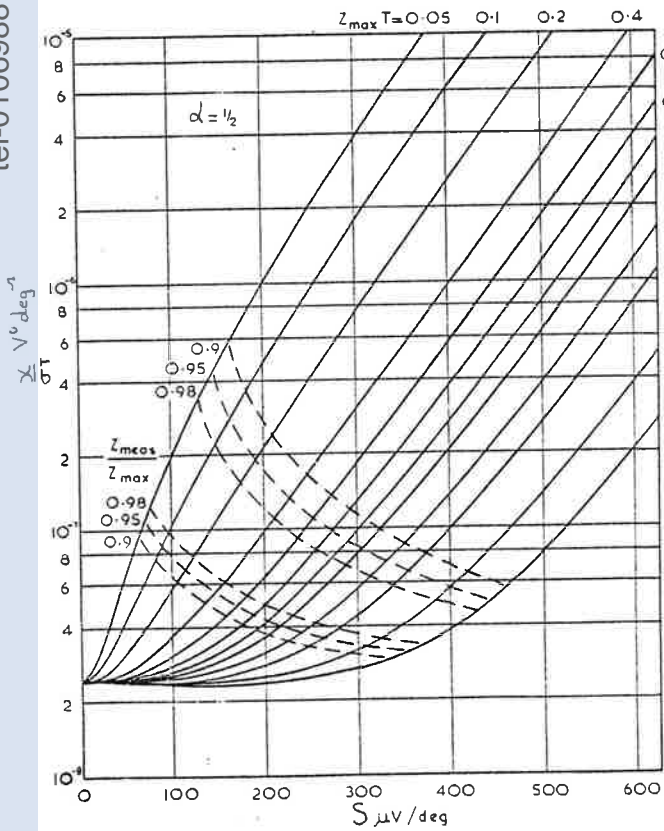
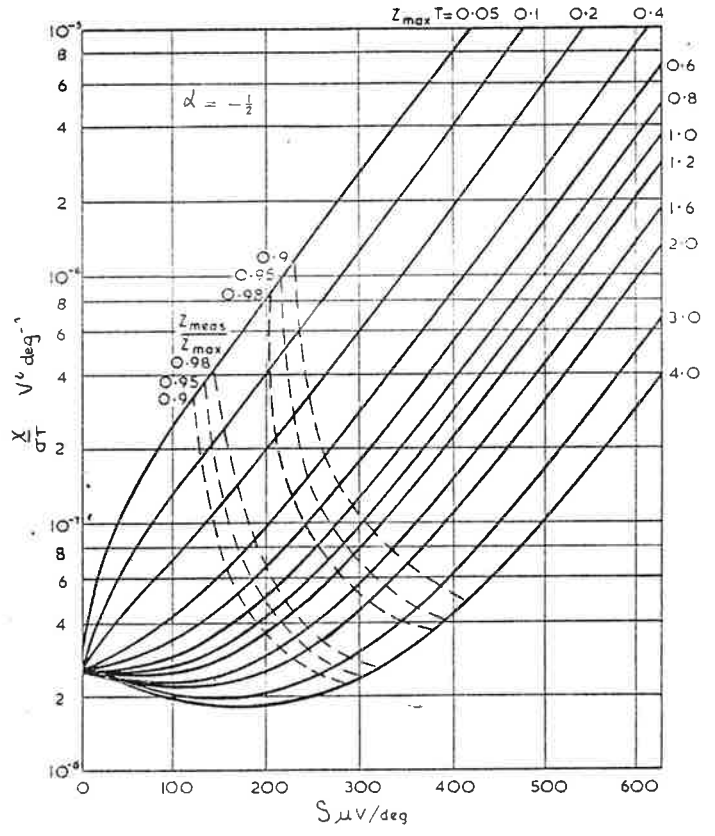
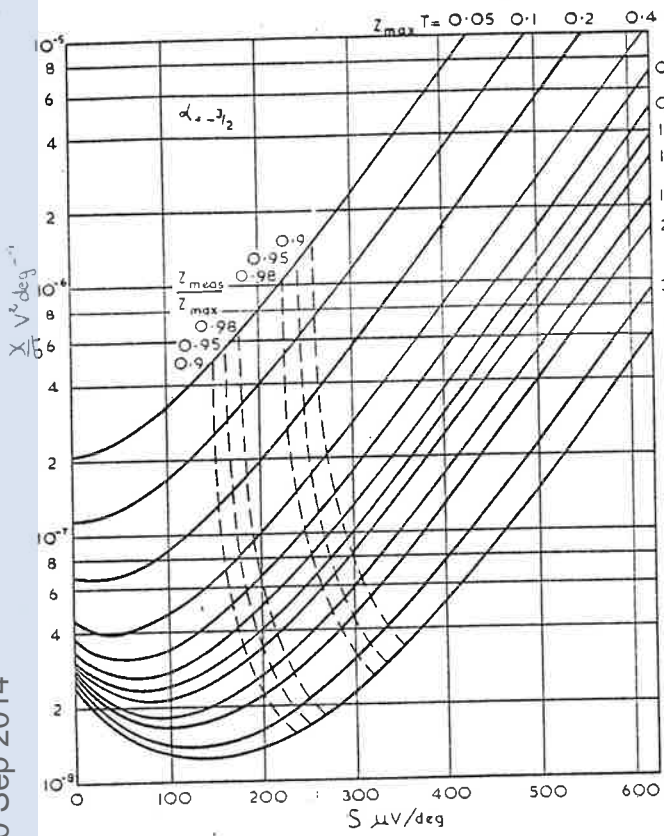


Figure II.10 : Les courbes de Simon



Chaque courbe caractérise les variations de  $S_0$  et  $\chi_0$  lorsque l'on modifie le dopage d'un matériau donné. Un des points de la courbe correspond à la valeur optimum de  $S_0$  et  $\chi_0$ . On peut déterminer ce point grâce à la figure II.8. Nous avons représenté en pointillés le lieu des points optimaux.

Grâce à des figures de ce type, il suffit de mesurer  $S$ ,  $\sigma$  et  $\chi$  sur un seul échantillon, et de chercher le point correspondant pour lire immédiatement la valeur maximale du facteur de mérite  $ZT$  que l'on peut obtenir avec ce matériau. On lira aussi la valeur du coefficient de Seebeck qui correspond à l'optimum:  $S_{opt}$ . Pour utiliser ces courbes, il n'est pas nécessaire de savoir si l'échantillon étudié est dégénéré ou ne l'est pas.

Remarque : La relation entre  $\chi_0$  et  $S_0$  ne dépend pratiquement pas de  $\alpha$  au voisinage du dopage optimum. De plus, comme nous l'avons vu sous une autre forme à la page 32, l'ensemble de la courbe qui correspond à  $(ZT)_{max} = 1$  est aussi pratiquement insensible à la valeur de  $\alpha$ .

Contrairement aux calculs de Ioffe les calculs de Chasmar et Stratton, complétés par ceux de Wasscher et Simon, nous permettent d'évaluer avec précision le dopage optimal et le maximum du facteur de mérite pour un matériau nouveau non encore optimisé.

Ces indications peuvent être obtenues à partir de la mesure de  $S$ ,  $\sigma$  et  $\chi$  sur un seul échantillon à la condition que cet échantillon soit strictement extrinsèque, et que la diffusion sur les impuretés ionisées ne prédomine pas.

Dans le paragraphe suivant, nous allons envisager le cas où ces conditions ne sont pas remplies.

## II - 3 COMPLEMENTS

### a- Semiconducteurs non strictement extrinsèques

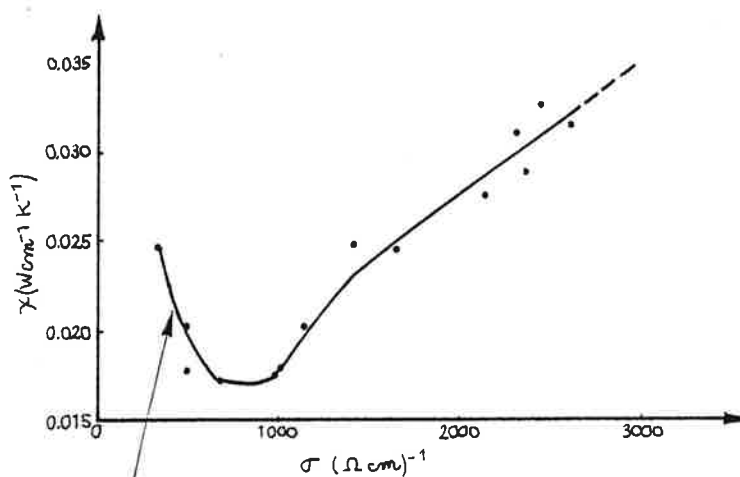
Beaucoup des thermo-éléments utilisés actuellement ont une bande interdite relativement étroite, ce qui facilite l'apparition de porteurs minoritaires.

Lorsque la concentration de ces porteurs minoritaires n'est pas totalement né-

gligeable, il apparait deux phénomènes qui tendent à réduire la valeur du facteur de mérite :

- le coefficient de Seebeck des électrons et celui des trous sont de signes opposés. L'apparition de porteurs minoritaires vient donc diminuer le coefficient de Seebeck ;

- un nouveau terme apparait dans l'expression de la conductibilité thermique, terme dû au transport d'énergie par des paires électrons-trous sans transport global de charge électrique. Il s'agit de la *diffusion ambipolaire* (Fig. II.11). Ce phénomène est en général le principal responsable dans la diminution du facteur de mérite.



Influence de la conductibilité thermique ambipolaire

Simon [18] a montré que, pour un matériau dont le  $(ZT)_{\max}$  vaut 1 il suffit que les porteurs minoritaires contribuent pour 0,7% à la conductivité pour diminuer  $(ZT)_{\max}$  de 10%.

Nous sommes donc conduits à étudier le cas des semiconducteurs comportant les deux types de porteurs : électrons et trous. Simon [19] semble avoir été le seul à élaborer une théorie du facteur de mérite dans ce cas.

Il considère un semiconducteur dont la bande de valence comporte soit un seul maximum d'énergie, soit  $n_v$  maxima équivalents situés dans des positions cristallographiques équivalentes. De même en ce qui concerne la bande de conduction : un minimum ou  $n_c$  minima équivalents.

Dans ces conditions les paramètres thermoélectriques s'écrivent :

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p$$

$$\sigma_n = N_c q \mu_n F_{1/2}(-\eta - \eta_G) / (1/2)!$$

$$\sigma_p = N_v q \mu_p F_{1/2}(\eta) / (1/2)!$$

$$S = \frac{\sigma_n S_n + \sigma_p S_p}{\sigma_n + \sigma_p}$$

} II.17

$$S_n = -k/q (\eta + \eta_G + \delta_n(\eta, \eta_G, \alpha_n))$$

$$S_p = k/q (-\eta + \delta_p(\eta, \alpha_p))$$

$$\chi = \chi_{ph} + (k/q)^2 T \left( \underbrace{\sigma_n \text{Ln}(\eta, \eta_G, \alpha_n) + \sigma_p \text{Lp}(\eta, \alpha_p)}_{\chi_{el}} \right) + \underbrace{\sigma_n \sigma_p T (S_n - S_p)^2 / \sigma}_{\chi_{ambipolaire}}$$

Rappel : Nous avons défini  $\eta$  à partir du haut de la bande de valence :

$$\eta = - \frac{E_F - E_v}{kT}$$

Ces expressions permettent d'obtenir :

$$S = k/q \frac{\beta_n S_n \epsilon_n(\eta, \eta_G, \alpha_n) + \beta_p S_p \epsilon_p(\eta, \alpha_p)}{\beta_n \epsilon_n(\eta, \eta_G, \alpha_n) + \beta_p \epsilon_p(\eta, \alpha_p)}$$

$$\frac{\chi}{\sigma T} = \frac{1 + \beta_n \text{Ln}(\eta, \eta_G, \alpha_n) \epsilon_n(\eta, \eta_G, \alpha_n) + \beta_p \text{Lp}(\eta, \alpha_p) \epsilon_p(\eta, \alpha_p)}{\beta_n \epsilon_n(\eta, \eta_G, \alpha_n) + \beta_p \epsilon_p(\eta, \alpha_p)}$$

II.18

$$+ \frac{\beta_n \beta_p (S_n - S_p)^2 \epsilon_n(\eta, \eta_G, \alpha_n) \epsilon_p(\eta, \alpha_p)}{(\beta_n \epsilon_n(\eta, \eta_G, \alpha_n) + \beta_p \epsilon_p(\eta, \alpha_p))^2}$$

$\delta_n(\eta, \eta_G, \alpha_n)$ ,  $\delta_p(\eta, \alpha_p)$ ,  $\text{Ln}(\eta, \eta_G, \alpha_n)$ ,  $\text{Lp}(\eta, \alpha_p)$ ,  $\epsilon_n(\eta, \eta_G, \alpha_n)$  et  $\epsilon_p(\eta, \alpha_p)$  sont des quantités analogues à celles définies au paragraphe précédent dans les expressions (II.6).

..Nous avons introduit  $\eta_G$ , mesure de la bande interdite en nombre de  $kT$

$$\eta_G = \frac{E_c - E_v}{kT}$$

Les expressions (II.18) sont de la forme :

$$S = S(\eta, \eta_G, \alpha_n, \alpha_p, \beta_n, \beta_p)$$

$$\frac{X}{\sigma T} = \frac{X}{\sigma T}(\eta, \eta_G, \alpha_n, \alpha_p, \beta_n, \beta_p)$$

} II.19

Pour un matériau donné, c'est à dire à  $\alpha_n, \alpha_p, \beta_n, \beta_p$  et  $\eta_G$  fixés le système (II.19) indique qu'il existe une relation fonctionnelle entre  $S$  et  $\frac{X}{\sigma T}$ , relation dont nous avons tracé une représentation sur la figure II.12.

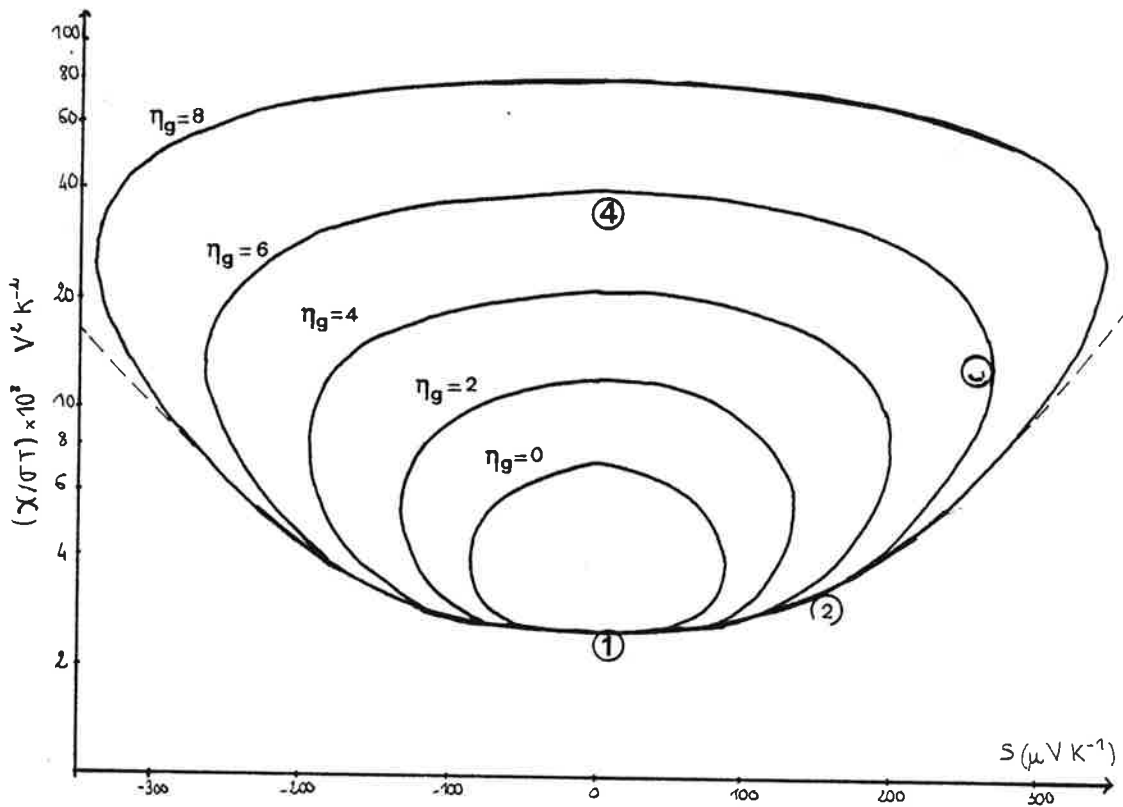


Fig. II.12 Relation entre  $S$  et  $\frac{X}{\sigma T}$

Cette figure est une généralisation de la figure II.10. Elle introduit l'influence de la largeur de la bande interdite  $E_G = E_c - E_v$ . Si on fait croître  $E_G$  indéfiniment le semiconducteur devient extrinsèque et l'on retrouve, pour chaque type de porteur, la figure II.10. Analysons ces courbes de manière plus approfondie :

Considérons un semiconducteur très fortement dopé. Son coefficient de Seebeck sera quasiment nul (conduction métallique). La conductibilité thermique sera presque totalement électronique et vérifiera donc la loi de Wiedeman-Franz :

$$\frac{\chi}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{q}\right)^2$$

Toutes les courbes passeront donc par le point ①  $S = 0$ ,  $\frac{\chi}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{q}\right)^2$ .  $S$  étant nul nous aurons pour ce point  $ZT = 0$ .

Si nous considérons un semiconducteur moins dégénéré, il possèdera un plus fort coefficient de Seebeck  $S$  mais une plus faible conductivité  $\sigma$ . Il se situera dans la région ②.

Si la densité d'impuretés devient assez faible pour que la densité de porteurs minoritaires ne soit plus négligeable, le coefficient de Seebeck diminuera tandis que la conductibilité thermique sera augmentée par l'apparition d'une contribution ambipolaire. Le point représentatif ③ sera situé au-dessus de la courbe correspondant au matériau toujours extrinsèque :  $\eta_G = \infty$ .

Si l'on diminue toujours la proportion de porteurs majoritaires, ils deviendront minoritaires et le coefficient de Seebeck changera de signe (point ④). Au passage nous aurons  $ZT = 0$ .

La situation sera ensuite symétrique de la précédente. Nous avons donc affaire à une boucle fermée.

Le facteur de mérite  $ZT$ , s'annulant aux deux passages par  $S = 0$ , il possède un maximum de chaque côté. La façon la plus simple de localiser ces maxima est de tracer les courbes  $ZT = \text{constante}$ . La première qui atteindra la boucle étudiée (elle lui sera tangente) indiquera les valeurs de  $(ZT)_{\text{max}}$  et de  $\delta_{\text{opt}}$ . Ceci est une manière de déterminer la relation :

$$(ZT)_{\text{max}} = f(\alpha_n, \alpha_p, \beta_n, \beta_p, \eta_G) \quad \text{à partir de :}$$

$$ZT = f(\eta, \alpha_n, \alpha_p, \beta_n, \beta_p, \eta_G)$$

Il existe une boucle différente pour chaque valeur du quintuplet  $(\alpha_n, \alpha_p, \beta_n, \beta_p, \eta_G)$ . Inversement il suffit théoriquement de 5 échantillons différemment dopés pour déterminer la boucle caractéristique du matériau et les valeurs de  $\alpha_n, \alpha_p, \beta_n, \beta_p$  et  $\eta_G$  qui correspondent.

On ne peut envisager de tracer à l'avance des courbes qui prétendent recouvrir toutes les situations envisageables (comme Simon l'avait fait dans le cas des semiconducteurs extrinsèques [20]). Il est possible par contre, lorsque l'on étudie un matériau précis, de tracer la courbe qui lui correspond et de déterminer son  $(ZT)_{\max}$ .

Remarque : Cette démarche généralise l'approche de Simon aux semiconducteurs non extrinsèques. Il aurait été possible de généraliser de la même façon la démarche de Chasmar et Stratton.

L'utilisation pratique de cette théorie est assez lourde. On préfère en général se contenter de déterminer la température en-dessous de laquelle les porteurs minoritaires n'interviennent pas.

#### b- Température limite d'utilisation

Power et Handelsman [17] ont tracé des courbes qui permettent de déterminer la valeur minimum du gap réduit  $\eta_G = \frac{E_c - E_v}{kT}$  telle que le facteur de mérite maximal  $(ZT)_{\max}$  ne soit pas diminué de plus de 10%.

En considérant que la diffusion ambipolaire est le phénomène prépondérant et en négligeant la réduction du coefficient de Seebeck, ils montrent que l'on peut estimer la diminution de  $(ZT)_{\max}$  par la formule :

$$(ZT)_{\max} = \frac{(ZT)_{\max}^*}{1 + \frac{4\beta^2(Ln + Lp + \eta_G)^2 e^{-\eta_G}}{(ZT)_{\max}^*}} \quad \text{II.20}$$

où  $(ZT)_{\max}^*$  serait la valeur de  $(ZT)_{\max}$  si le matériau restait extrinsèque.  $L_n$  et  $L_p$  sont les nombres de Lorenz associés aux électrons et aux trous.

Pour rendre la diminution de  $(ZT)_{\max}$  inférieure à 10% il suffit de réaliser :

$$\frac{4\beta^2(Ln + Lp + \eta_G)^2 e^{-\eta_G}}{(ZT)_{\max}^*} < 10 \% \quad \text{II.21}$$

La figure II.13 fixe, pour chaque valeur de  $\beta$ , la valeur minimale de  $\eta_G$  qui permet de vérifier (II.21).

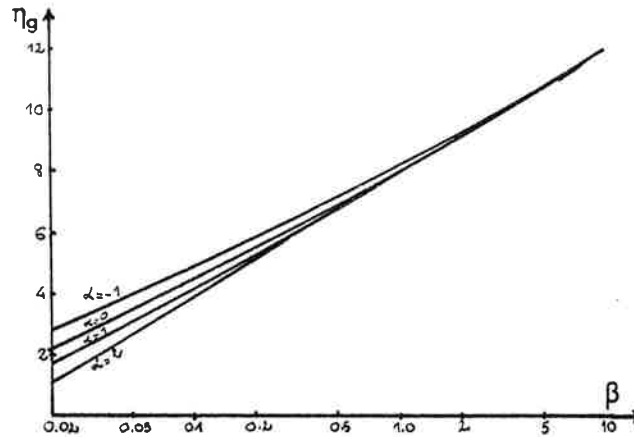


Fig. II.13 Minimum de  $\eta_G = \frac{E_c - E_F}{kT}$  qui permet d'éviter l'influence des porteurs minoritaires

Cette courbe s'applique à des matériaux dopés de façon optimale. Pour des matériaux sous-dopés il faudra encore réduire la température limite d'utilisation car la proportion des porteurs minoritaires y sera supérieure.

#### c- Diffusion des porteurs sur les impuretés ionisées

Jusqu'à présente, nous avons toujours considéré que  $\alpha$  et  $\beta$  ne dépendaient pas du niveau de Fermi réduit  $\eta$ . Cela revient à dire que nous avons exclu le cas des semiconducteurs où les porteurs sont diffusés par les impuretés ionisées. En effet, dans ce cas augmenter la quantité d'impuretés déplace le niveau de Fermi vers la bande et diminue la mobilité des porteurs et donc  $\beta$ . Par contre, la valeur de  $\alpha$  augmente pour atteindre  $3/2$ .

Simon [18] et Ure [26] ont montré que si  $(ZT)_{\max} = 1$ , une faible diffusion sur les impuretés ionisées (inférieure à 10% du total) pouvait améliorer légèrement les propriétés du matériau mais qu'ensuite ce phénomène avait tendance au contraire à diminuer le facteur de mérite ( $(ZT)_{\max}$  réduit de 10% lorsque 50% de la diffusion est due aux impuretés ionisées).

### C H A P I T R E    I I I

#### INDICATIONS POUR LE CHOIX DE NOUVEAUX

#### THERMOELEMENTS

Jusqu'à présent nous avons cherché à améliorer le facteur de mérite d'un matériau donné et à déterminer son maximum.

Nous voulons maintenant essayer de préciser les critères *qui peuvent nous guider dans la recherche de nouveaux matériaux ou de matériaux dérivés plus performants.*

Pour cela nous devons chercher quels sont les matériaux qui permettront d'atteindre une forte valeur de  $(ZT)_{\max}$ . Pour ce faire nous serons amenés à suivre deux démarches complémentaires :

- déterminer à partir des expressions théoriques de  $(ZT)_{\max}$  quelles propriétés devront posséder les matériaux pour constituer de bons thermoéléments. Nous verrons qu'en fait cette démarche n'apporte pas autant d'indications qu'on pourrait l'espérer a priori et ne fournit que des idées générales.

- Recherche empirique : à partir d'un échantillon on détermine le  $(ZT)_{\max}$  du matériau, et on classe les matériaux à partir de ces valeurs.



III - 1 INTERET DU FACTEUR DU MATERAU  $\beta \exp(\alpha)$

Quelles indications possédons nous à propos de  $(ZT)_{\max}$  ? Nous avons vu que pour Ioffe [1] cette quantité s'écrivait :

$$Z_{\max} = 4(k/q)^2 \frac{N_v q \mu_{c1} e^{\alpha + \frac{1}{2}}}{\chi} \quad \text{II.4}$$

et qu'on pouvait encore écrire cette relation sous la forme

$$Z_{\max} T = 4 \frac{\chi_{ph}}{\chi} e^{\alpha + \frac{1}{2}} \beta \quad \text{II.4'}$$

où  $\beta$  est le facteur du matériau défini par Chasmar et Stratton [15].

Pour Chasmar et Stratton, dans le cas d'un matériau non dégénéré on a :

$$(ZT)_{\max} = 4\beta e^{n_{opt}} \left[ 1 + \beta \left( \alpha + \frac{5}{2} \right) e^{n_{opt}} \right] \quad \text{II.12'}$$

Dans le cas d'un échantillon éventuellement dégénéré nous aurons recours à la figure II.8 .

Que nous utilisions les résultats de Ioffe (II.4') ou ceux de Chasmar et Stratton (fig. II.8) nous voyons que  $(ZT)_{\max}$  est une fonction croissante de  $\beta \exp(\alpha)$ . La valeur de  $\alpha$ , surtout lorsque  $(ZT)_{\max}$  est voisin de 1, a relativement peu d'influence.

Il est donc possible de classer les matériaux selon la valeur de leur facteur du matériau  $\beta$  ou plutôt selon la valeur de  $\beta \exp(\alpha)$ . Les meilleurs matériaux seront ceux qui donnent à la quantité  $\beta \exp(\alpha)$  la plus forte valeur.

*On a ainsi remplacé le facteur de mérite ZT par un "facteur de mérite intrinsèque"  $\beta \exp(\alpha)$  qui présente l'avantage de ne dépendre que du matériau et non de son dopage.*

Nous allons maintenant chercher les critères qui permettent de déterminer les familles de matériaux susceptibles de posséder de fortes valeurs de  $\beta \exp(\alpha)$ .

### III - 2 ETUDE DU FACTEUR $\beta \exp(\alpha)$

Nous avons vu au chapitre précédent que  $\beta$  s'écrit :

$$\beta = N_v q (k/q)^2 \mu_{cl} T / \chi_{ph} \quad \text{II.8}$$

Nous savons que le nombre équivalent d'états s'écrit en fonction de la masse effective de densité d'état des porteurs  $m_p^*$

$$N_v = \frac{2 (2\pi m_p^* kT)^{3/2}}{h^3} \quad \text{III.1}$$

Nous aurons donc :

$$\beta \exp(\alpha) = \frac{2(2\pi m_p^* kT)^{3/2}}{h^3} q (k/q)^2 \mu_{cl} T e^\alpha / \chi_{ph} \quad \text{III.2}$$

De cette expression il ressort que le meilleur matériau sera celui qui donnera la plus forte valeur du produit

$$m_p^{*3/2} \mu_{cl} T^{5/2} e^\alpha / \chi_{ph}$$

Nous allons rapidement passer en revue l'influence de chaque facteur.

#### a- Influence de la masse effective et de la mobilité

La mobilité des porteurs  $\mu$  et leur masse effective de densité d'état  $m_p^*$  sont des quantités liées.

$$\text{En effet } \mu = \frac{e \langle \tau \rangle}{m_p^*}$$

où  $\langle \tau \rangle$  est la valeur moyenne du temps de relaxation des porteurs.

Pour pouvoir étudier l'influence de  $\mu$  et  $m_p^*$  il faut considérer les divers modes de diffusion des porteurs. En effet, selon le mécanisme mis en jeu  $\langle \tau \rangle$  s'exprimera de façon différente.

Toutefois les expressions de  $\mu$  et  $\langle \tau \rangle$  font intervenir beaucoup de quantités pour lesquelles nous ne possédons que fort peu d'informations, aussi bien théoriques qu'expérimentales (paramètre d'écran, modules d'élasticité, potentiel de défor-

mation ...). Si bien qu'au lieu de simplifier le problème nous le compliquons en suivant cette voie.

D'ailleurs tous les auteurs qui l'ont explorée se sont abstenus de conclure. Seul Ioffe écrit qu'il est souhaitable de s'orienter vers des matériaux à forte mobilité et faible masse effective. La validité de ses résultats me semble d'ailleurs très incertaine.

Il semble que les semi-conducteurs multivallées à faible masse effective d'inertie soient propices à la conversion thermoélectrique, sauf lorsque la diffusion inter-vallées est trop importante. Le tellure de Bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  en est un bon exemple.

#### b- Influence de la conductibilité thermique de réseau $\chi_{ph}$

Il est évident que l'on a intérêt à trouver des matériaux qui conduisent la chaleur le moins possible. C'est même sans doute la propriété la plus importante que doit vérifier un thermoélément.

Mais les mécanismes de la conductibilité thermique sont encore relativement mal connus et il est difficile de prévoir si un matériau quelconque sera ou non bon conducteur de la chaleur. Il existe tout de même un certain nombre de règles qui pourront nous guider.

On peut considérer le problème de la conduction de la chaleur comme un problème de diffusion de phonons analogue à la diffusion des électrons. Selon le domaine de température considéré le mécanisme de diffusion prépondérant sera en général dû soit aux vibrations acoustiques du réseau, soit aux impuretés ionisées.

Pour que  $\chi_{ph}$  soit faible il faut que le libre parcours moyen des phonons soit court, ce qui sera d'autant mieux réalisé que le réseau sera moins régulier.

Un certain nombre de facteurs pourront y contribuer :

- atomes grands et lourds
- nature des liaisons chimiques
- structure cristalline compliquée
- répartition en taille et en poids des atomes dans la maille
- défauts de structure.

#### 1- Atomes grands et lourds

Les matériaux de même structure cristalline se classent, du point de

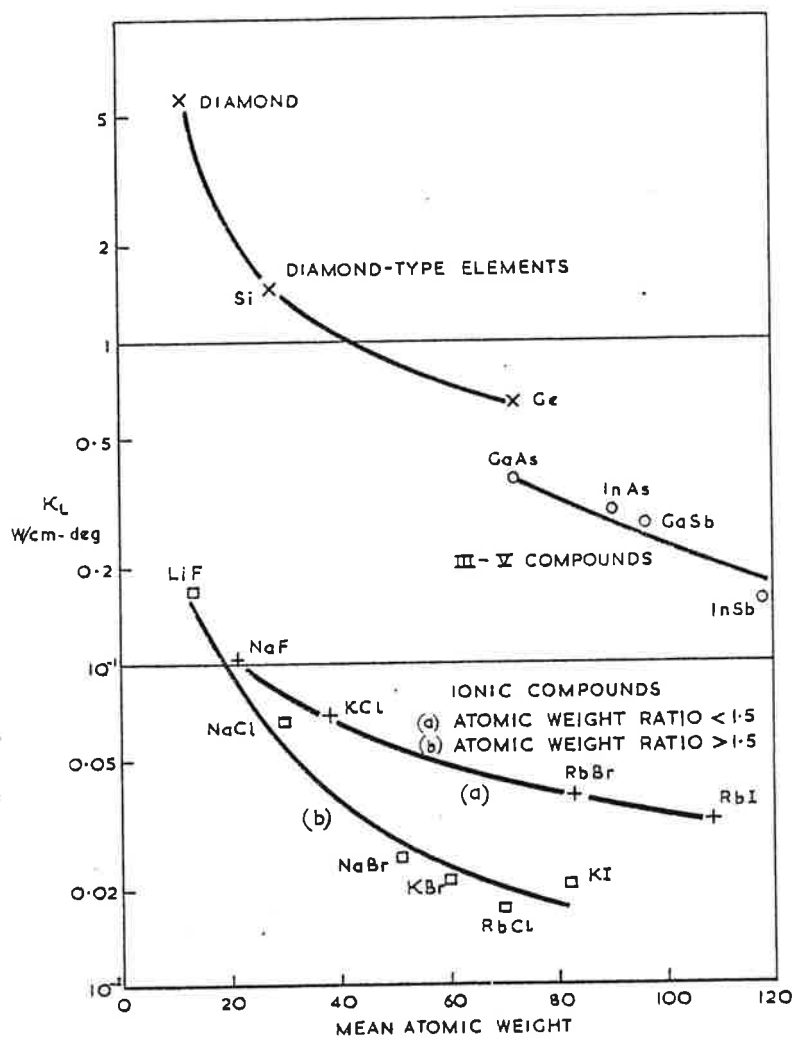


Fig. III.1 Conductibilité thermique. Influence de la masse atomique et de la nature des liaisons (d'après [6] )

vue de la conductibilité thermique, dans l'ordre inverse de la masse atomique de leurs composants (Fig. III.1).

	Masse Atomique	$\chi_{ph}$ (W/mK)	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /vs)
Diamant	12	200	900
Silicium	28	100	1400
Germanium	72,6	60	3600

On peut noter que la mobilité des porteurs a tendance à croître avec la masse atomique des composants. C'est donc un facteur supplémentaire en faveur des composés d'éléments lourds.

### 2- Nature des liaisons chimiques

Sur la figure III.1 on voit nettement que  $\chi_{ph}$  décroît lorsque l'on passe des composés covalents aux composés ioniques. Toutefois cette propriété ne pourra guère être utilisée car les composés ioniques ont en général de médiocres qualités du point de vue électrique.

### 3- Les solutions solides

Ioffe a été le premier à faire remarquer que la réalisation de solutions solides entre deux semiconducteurs de même structure cristalline, mais dont les éléments ont des tailles et des masses différentes devrait permettre d'améliorer le facteur de mérite en diminuant  $\chi_{ph}$  (Fig. III.2).

De cette façon on conservera approximativement la périodicité du réseau cristallin mais on multipliera les défauts entre voisins immédiats. De plus la répartition en poids des atomes d'un même site est rendu aléatoire.

Ces facteurs perturberont relativement peu le déplacement des porteurs de charge à cause de la différence de nature physique et de la différence des longueurs d'ondes entre électrons (environ 70 Å) et phonons (environ 5 Å).

En général la réalisation de solutions solides permet d'améliorer le facteur de mérite de 10 à 25% et même nettement plus dans le cas de Ge-Si.

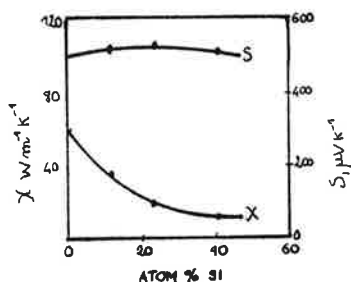


Fig. III.2 Variation de  $\chi$  et de S avec la proportion de Si

#### 4- Mode de préparation du matériau

Dans les matériaux obtenus à partir de compression de poudres, il subsiste une grande quantité de joints de grains. Ces joints constituent autant d'obstacles pour les phonons. Il faudra toutefois veiller à ce que le passage des porteurs à travers ces joints s'effectue assez facilement pour ne pas trop diminuer leur mobilité.

##### c- Influence du mode de diffusion des porteurs

Nous avons vu au paragraphe II.3 que le passage d'un mécanisme de diffusion des porteurs sur le réseau à un mécanisme de diffusion sur les impuretés ionisées était néfaste. Cela signifie que les matériaux où domine la diffusion sur le réseau ont de meilleures chances, toutes choses égales par ailleurs, d'être de bons thermoéléments.

Remarque : Cette conclusion est opposée à celle qui vient à l'esprit en observant l'expression de  $\beta \exp(\alpha)$ . Mais  $\alpha$ ,  $\mu$  et  $m^*$  sont des quantités liées. A la valeur  $\alpha = \frac{3}{2}$  correspondent des valeurs de  $\mu$  plus faibles que lorsque  $\alpha = -\frac{1}{2}$ .

##### d- Influence de la température

De façon générale  $\beta \exp(\alpha)$  croît avec la température. Il en résulte une augmentation du facteur de mérite maximal jusqu'à ce que les porteurs minoritaires se manifestent (cf. II.3).

Pour les matériaux dont la bande interdite est étroite, la température limite

d'utilisation est faible. Une méthode pour se libérer de cette contrainte consiste à allier le matériau étudié avec un matériau dont la bande interdite est plus large. C'est la raison qui conduit à introduire  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  en solution solide dans  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  par exemple.

*Les bons thermoéléments doivent être recherchés parmi les alliages de semiconducteurs dont les éléments ont de fortes masses atomiques et possèdent une structure de bande multivallée à faible masse effective d'inertie. Le choix des nouveaux matériaux sera aussi guidé par la nécessité que la bande interdite soit suffisamment large pour que les porteurs minoritaires n'interviennent pas (de fortes masses atomiques ont en général pour conséquence de petites bandes interdites).*

De nombreuses tentatives ont été menées pour obtenir des indications plus précises [1, 6, 15, 18] mais sans succès. C'est pourquoi nous sommes la plupart du temps obligés d'avoir recours à une recherche initiale empirique.

### III - 3 RECHERCHE EMPIRIQUE

En pratique le développement d'un nouveau matériau se fera généralement en trois étapes :

- élaboration du matériau assez pur et mesure de ses propriétés. Il sera ainsi possible de voir s'il possède une faible conductibilité thermique de réseau. C'est la première propriété à vérifier car elle est beaucoup plus difficile à modifier que les propriétés électriques;
- optimisation des propriétés thermoélectriques par ajustement du dopage ;
- étude de matériaux voisins, et en particulier de solutions solides qui doivent permettre de diminuer notablement  $\chi_{ph}$ .

Les paramètres thermoélectriques ne sont d'ailleurs pas les seuls à prendre en compte. Il faudra aussi vérifier la stabilité chimique, la résistance aux contraintes mécaniques et thermiques.

### III - 4 VALEUR LIMITE DU FACTEUR DE MERITE ZT

Avant d'entreprendre des programmes de recherche de nouveaux matériaux, il serait intéressant de savoir s'il est théoriquement possible d'obtenir des valeurs de

ZT supérieures aux valeurs existantes : n'a-t-on pas déjà réalisé les meilleurs thermoéléments possibles ?

Littman et Davidson [23] ont montré que la thermodynamique des processus irréversibles n'introduisait pas de limite supérieure à ZT.

La théorie du facteur de mérite la plus approfondie qui existe actuellement, celle de Simon [19] n'introduit pas non plus de limite à ZT. Il n'existe donc pas de réponse théorique à cette question. C'est ce qui a conduit Ure [25] à déterminer *une limite pratique au facteur de mérite*.

Ure écrit l'expression théorique de  $\beta$  dans le cas où les porteurs sont diffusés sur le réseau par les vibrations acoustiques :

$$\beta = \frac{k^2 h}{3\pi^2} \frac{C_{11} T}{m_n \epsilon_1^2 \chi_{ph}}$$

$C_{11}$  : constante d'élasticité

$m_n$  : masse effective des porteurs

$\epsilon_1$  : potentiel de déformation

Il passe en revue un ensemble de semiconducteurs dont les propriétés sont connues. Il cherche ensuite la valeur de  $\beta$  et donc de  $(ZT)_{\max}$  que l'on obtiendrait en combinant les meilleures valeurs de  $C_{11}$ ,  $m_n$ ,  $\epsilon_1$  et  $\chi_{ph}$ . Il obtient une limite qui, en prenant  $\chi_{ph} = 0,4 \text{ W/mK}$ , a pour valeur :

$$\underline{(ZT)_{\lim} = 9}$$

Mais pour atteindre un tel facteur de mérite il faudrait réaliser un matériau dans lequel la mobilité des porteurs serait de  $5 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{vs}$ , ce qui semble peut réaliste. Il est probable que d'autres phénomènes de diffusion interviendraient pour limiter la mobilité à une moindre valeur.

Ure étudie particulièrement la diffusion par les modes optiques. Il considère ensuite que les deux modes de diffusion agissent toujours simultanément. En les combinant il obtient :

$T$ (K)	$(ZT)_{\lim}$
300	1,9
600	2,8
900	3,4
1200	3,6



Ure, d'accord avec Goldsmid [6], estime qu'il est peu probable de réussir à atteindre  $ZT = Z$  à température ambiante.

Deux facteurs permettent d'être plus optimiste :

- il existe des matériaux qui conduisent moins bien la chaleur que ceux considérés par Ure et il est raisonnable de fixer 0,2 plutôt que 0,4 W/mK comme limite inférieure à  $\chi_{ph}$  ;

- Ure ne considère que les semiconducteurs à bande parabolique. Or nous avons vu que les semiconducteurs multivallées étaient plus propices du point de vue du facteur de mérite.

En considérant ces arguments il nous semble que la limite fixée par Ure et Goldsmid puisse être légèrement repoussée.

*La recherche de meilleurs matériaux n'est donc pas vaine, car le passage de  $ZT = 1$  à  $ZT = 2$  permettrait d'augmenter le rendement des générateurs thermo-électriques de 50%.*

BIBLIOGRAPHIE DE LA PREMIERE PARTIE

OUVRAGES GENERAUX

- 1 A.F. IOFFE, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*,  
*Info search*, Londres, 1957
- 2 Paul H. EGLI, *Thermoelectricity*,  
*Proceedings of the Conference on Thermoelectricity* (Sept. 1958)  
*J. Wiley and Sons*, New York, 1960
- 2-a Werner B. TEUTSCH, *Some considerations of the basic physics of thermo-*  
*electric effects*  
dans 2 , Chap. 2 p. 23-29
- 2-b F.D. ROSI, E.G. RAMBERG, *Evaluation and properties of materials for ther-*  
*moelectric applications*  
dans 2 , Chap. 8, p. 121-155
- 3 T.C.HARMAN, J.M. HONIG, *Thermoelectric and thermo magnetic effects*  
*and applications*  
*Mc Graw Hill*, 1967
- 4 J. KAYE, J.A. WELSH, *Direct conversion of Heat to electricity*,  
*J. Wiley and sons*, New York
- 5 R.R. HEIKES, R.W. URE Jr, *Thermoelectricity : Science and engineering*  
*Interscience*, New-York, 1961
- 6 H.J. GOLDSMID, *Thermoelectric refrigeration*  
*Heywood. Temple Press Books*, Londres, 1964
- 7 A. LINDER, *La thermoélectricité*  
*P.U.F. Que sais-je n° 1381*

T H E S E S

- 8 J.M. DAROLLES, *Etude de la conversion de l'énergie à partir de thermoéléments réfractaires Bore-Silicium*  
Thèse de 3ème cycle, Montpellier, Déc. 1977
- 9 L. ENSUQUE, *Interprétation nouvelle des phénomènes de conduction dans les corps désordonnés et amorphes. Application au composé réfractaire  $B_{14}Si$*   
Thèse de 3ème cycle, Montpellier, Déc. 1977
- 10 A. EL BIACH, *Phénomènes de transport dans les corps réfractaires Bore-Silicium*  
Thèse de 3ème cycle, Montpellier, Juillet 1978
- 11 J.M. DUSSEAU, *Modèle pour interpréter les phénomènes de transport dans les semiconducteurs en présence de fluctuations de potentiel à grande portée*  
Thèse d'Etat, Montpellier, Juillet 1980
- 12 A. BEYE, *Etude des propriétés de quelques thermoéléments. Application à la conversion thermoélectrique*  
Thèse de 3ème cycle, Montpellier, Octobre 1980

P U B L I C A T I O N S

- 13 H. FRITZSCHE, *A general expression for the thermoelectric power* .  
*Solid St. Commun.*, Vol. 9, 1813-15 (1971)
- 14 B. SHERMAN, R.R. HEIKES, R.W. URE Jr, *Calculation of efficiency of thermoelectric devices*  
*J. Appl. Phys.*, Vol. 31, 1-16 (1960)
- 15 R.P. CHASMAR, R. STRATTON, *The thermoelectric figure of merit and its relation to thermoelectric generators*  
*J. Electron. Cont.*, Vol. 7, 52-72 (1959)
- 16 E.S. RITTNER, *On the theory of the Peltier heat pump*  
*J. Appl. Phys.*, Vol. 30, 702-7 (1959)

- 17 M. POWER, R.A. HANDELSMAN, *Generalized calculation of thermoelectric efficiency*  
*Advanc. Energy Conv.*, Vol. 1, 45-60 (1961)
- 18 R. SIMON, *Maximum figure of merit of thermoelectric materials*  
*Advanc. Energy Conv.*, Vol. 1, 81-92 (1961)
- 19 R. SIMON, *Thermoelectric figure of merit of two-band semiconductors*  
*J. Appl. Phys.*, Vol. 33, 1830-41 (1962)
- 20 R. SIMON, *Note on maximum figure of merit of thermoelectric materials*  
*Adv. Energy Conv.*, Vol. 3, 515 (1963)
- 21 P.J. PRICE, *Theory of transport effects in semiconductors : thermoelectricity*  
*Phys. Rev.*, Vol. 104, 1223-39 (1956)
- 22 R. STRATTON, *The figure of merit of a thermoelectric generator*  
*J. Electron. Cont.*, Vol. 7, 73-76 (1959)
- 23 H. LITTMAN, B. DAVIDSON,  
*J. Appl. Phys.*, Vol. 33, 2654 (1962)
- 24 E.S. RITTNER, G.F. NEUMARK, *Theoretical bound on the thermoelectric figure of merit of two-band semiconductors*  
*J. Appl. Phys.*, Vol. 34, 2071-7 (1963)
- 25 R.W. URE Jr, *Practical limits to the figure of merit = II*  
*Energy Conf.*, Vol. 12, 45-52 (1972)
- 26 R.W. URE Jr, *Effect of impurity scattering on the figure of merit of thermoelectric materials*  
*J. Appl. Phys.*, Vol. 30, 1922-4 (1959)



DEUXIEME PARTIE

LA MESURE DE LA CONDUCTIBILITE THERMIQUE

NOTRE MONTAGE

DEUXIEME PARTIE

PRINCIPALES NOTATIONS

e	Epaisseur de l'échantillon
mCp	Capacité calorifique de la source chaude (11 J/K)
s	Section de l'échantillon
S	Coefficient de Seebeck
t	Temps
T <sub>c</sub>	Température de la source chaude
T <sub>e</sub>	Température de l'échantillon
T <sub>F</sub>	Température du puits de chaleur
T <sub>a</sub>	Température de l'écran
W	Résistance thermique de conduction entre la source chaude et l'écran thermique.
W <sub>e</sub>	Résistance thermique de l'échantillon
ΔT	Ecart de température entre les faces de l'échantillon
ε	Emissivité relativement au corps noir
f	Flux parasite au niveau de la source chaude
f <sub>c</sub>	Part de f due à la conduction
f <sub>r</sub>	Part de f due au rayonnement
f <sub>e</sub>	Flux parasite au niveau de l'échantillon
φ	Flux fourni par la résistance chauffante
φ <sub>e</sub>	Flux qui entre dans l'échantillon
σ	Constante de Stefan : $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-12} \text{ W/cm}^2 \text{ K}^4$
τ	Constante de temps associée à l'établissement du régime stationnaire :
	$\tau = \frac{e \text{ mCp}}{\chi s} = W_e \text{ mCp}$
χ	Conductibilité thermique de l'échantillon

Il a toujours été reconnu que la conductibilité thermique est une grandeur très difficile à mesurer. Cette difficulté est souvent accrue dans le cas des thermo-éléments par la petite taille des échantillons disponibles. Cette difficulté est telle que l'on trouve dans la littérature des valeurs très dispersées pour un même matériau. Il arrive même que soient annoncés des résultats sensationnels qui, en réalité, sont dus à une erreur sur la mesure de  $\chi$  (voir à ce propos le commentaire sur les résultats de Sotirova en annexe).

Dans ces conditions, une grande partie de notre travail a consisté à mettre au point un appareillage susceptible de fournir des mesures fiables de cette grandeur pour les échantillons à la fois petits et thermiquement très résistants qui nous intéressent dans le cadre de la conversion thermoélectrique.

Avant d'entreprendre la réalisation d'un montage, il nous a semblé nécessaire de préciser les facteurs qui concourent à rendre cette mesure difficile. Nous avons ensuite analysé les différents principes de mesure en indiquant l'intérêt et les limites de chacun, car chacun est adapté à un problème particulier.

En fonction de la nature de nos échantillons et du domaine de températures qui nous intéresse, nous avons porté notre choix sur une méthode absolue à flux constant. Nous donnons une description détaillée du montage que nous avons réalisé selon ce principe et nous donnons un aperçu sur son automatisation.

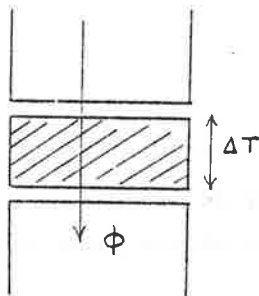




## CHAPITRE I

### LES DIFFICULTES DE LA MESURE [1-a, 6]

#### I - 1 CANALISATION DES FLUX THERMIQUE



Le principe des *méthodes statiques* est de canaliser un flux thermique connu  $\phi$  à travers l'échantillon et de mesurer le gradient de température qui en résulte. Il faut alors absolument éviter que le flux puisse se disperser. Tout échange thermique par conduction, convection ou rayonnement doit donc être évité entre le milieu extérieur et le système constitué par l'échantillon et la source du flux thermique. Ceci sera d'autant plus difficile que l'échantillon sera ther-

miquement plus résistant car les résistances de fuite seront proportionnellement plus faibles.

#### a- La convection

On l'évite en général assez facilement en plaçant le montage sous vide secondaire ( $< 10^{-4}$  Torr). Toutefois, à haute température la présence d'une atmosphère neutre peut être utilisée pour assurer le contact thermique entre source et

échantillon. On emplit alors le montage d'une substance pulvérulente qui empêche à la fois rayonnement et convection [10, 11].

#### b- La conduction

Le système source de chaleur-échantillon doit être maintenu mécaniquement, ce qui engendre nécessairement un contact thermique avec le milieu extérieur. Il faudra aussi des fils pour mesurer la température et amener la puissance électrique qui crée le flux. On diminue les fuites thermiques par conduction qui résultent de ces contacts soit par une géométrie spéciale du montage (voir paragraphe II.1), soit en régulant la température du milieu environnant et en utilisant des matériaux thermiquement isolants.

*Cependant une grande difficulté provient du fait qu'il n'existe pratiquement pas de meilleurs isolants thermiques que les matériaux que nous étudions ! De plus l'écart entre le meilleur conducteur thermique et le meilleur isolant est relativement faible :*

Cuivre : 400 W/mK

PTFE : 92 W/mK

soit un rapport 2000 alors que pour la conductivité l'écart est de  $10^{32}$  !

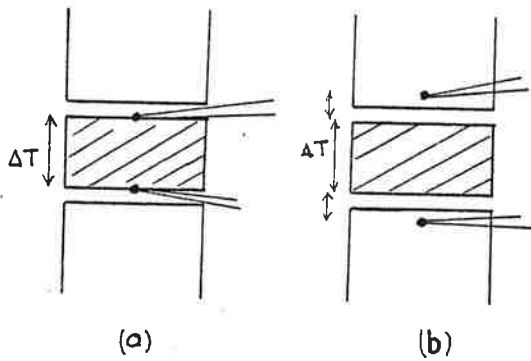
#### c- Le rayonnement

C'est le problème majeur des mesures aux températures supérieures à la température ambiante car il augmente conformément à la loi de Stefan en  $T^4$ . Il existe plusieurs procédés pour tenter d'en diminuer les effets, ces procédés peuvent se cumuler :

- géométrie du montage (voir paragraphe II.1)
- diminution de la surface radiante
- diminution du coefficient d'émissivité
- compensation du rayonnement par écran de garde
- mesure par comparaison

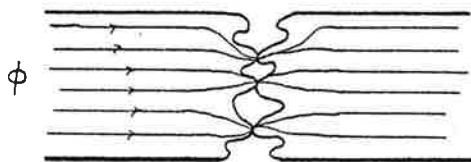
- ensemble échantillon-source de chaleur noyé dans une substance pulvérulente dont la conductibilité thermique est connue. En effet pour les températures supérieures à 200° C environ, le rayonnement devient supérieur aux fuites par conduction dans un bon isolant.

I - 2 RESISTANCE THERMIQUE DE CONTACT

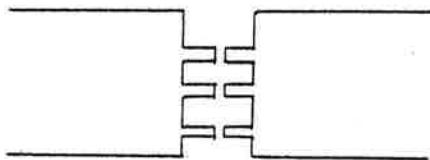


Souvent, à cause de la petite taille de l'échantillon, ou à cause de la difficulté de l'usiner par exemple, on ne mesure pas la différence de température entre deux points de l'échantillon (a) mais entre deux blocs métalliques qui le pincent. Dans ce cas la différence de température mesurée ne provient pas seulement de la résistance thermique de l'échantillon. Il s'y ajoute un terme dû à la résistance thermique que les deux contacts métal-échantillon opposent au flux.

Cette résistance parasite est due à la réduction de la section de passage offerte au flux lors de la traversée de l'interface. Cette réduction se traduit par un phénomène de micro-constriction des lignes de flux que les schémas I.1 représentent assez clairement.



I.1(a) Lignes de flux à l'interface  
I.1(b) Schéma équivalent



I.1(c) Variation de la température

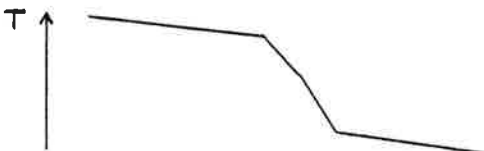


Fig. I.1 Origine des résistances thermiques de contact

On diminue l'effet de constriction des lignes de flux en réalisant un dépôt métallique sur les faces de l'échantillon, ce qui impose à la surface d'être pratiquement isotherme.

On augmente la surface de contact en polissant échantillon et blocs métalliques puis en comblant le milieu interstitiel soit avec un film de graisse ou de métal mou (Indium, Gallium), soit en soudant.

Surface polie	1-3 cm <sup>2</sup> K/W
Surface polie + graisse aux silicones	0,5 cm <sup>2</sup> K/W
Surfaces soudées à l'indium	0,05 cm <sup>2</sup> K/W

On peut de plus mettre le contact sous pression ( $60 \text{ kg/cm}^2$  d'après 9).

Le rôle des résistances thermiques de contact est proportionnellement plus grand pour les bons conducteurs thermiques. Pour la mesure de ces derniers, on pourra être conduit à augmenter l'épaisseur de l'échantillon, mais ce sera au détriment des pertes par rayonnement.

*On ne supprimera jamais totalement les résistances thermiques de contact. Il faudra s'attacher à les rendre faibles et reproductibles.*

### I - 3 ETALONNAGE

L'étalonnage est essentiel dans le principe des mesures par comparaison, mais il est aussi très important dans le cas des mesures absolues pour vérifier la validité des résultats obtenus. Malheureusement, il n'existe pratiquement pas de corps dont la conductibilité thermique soit connue à priori. Il y a à cela plusieurs explications :

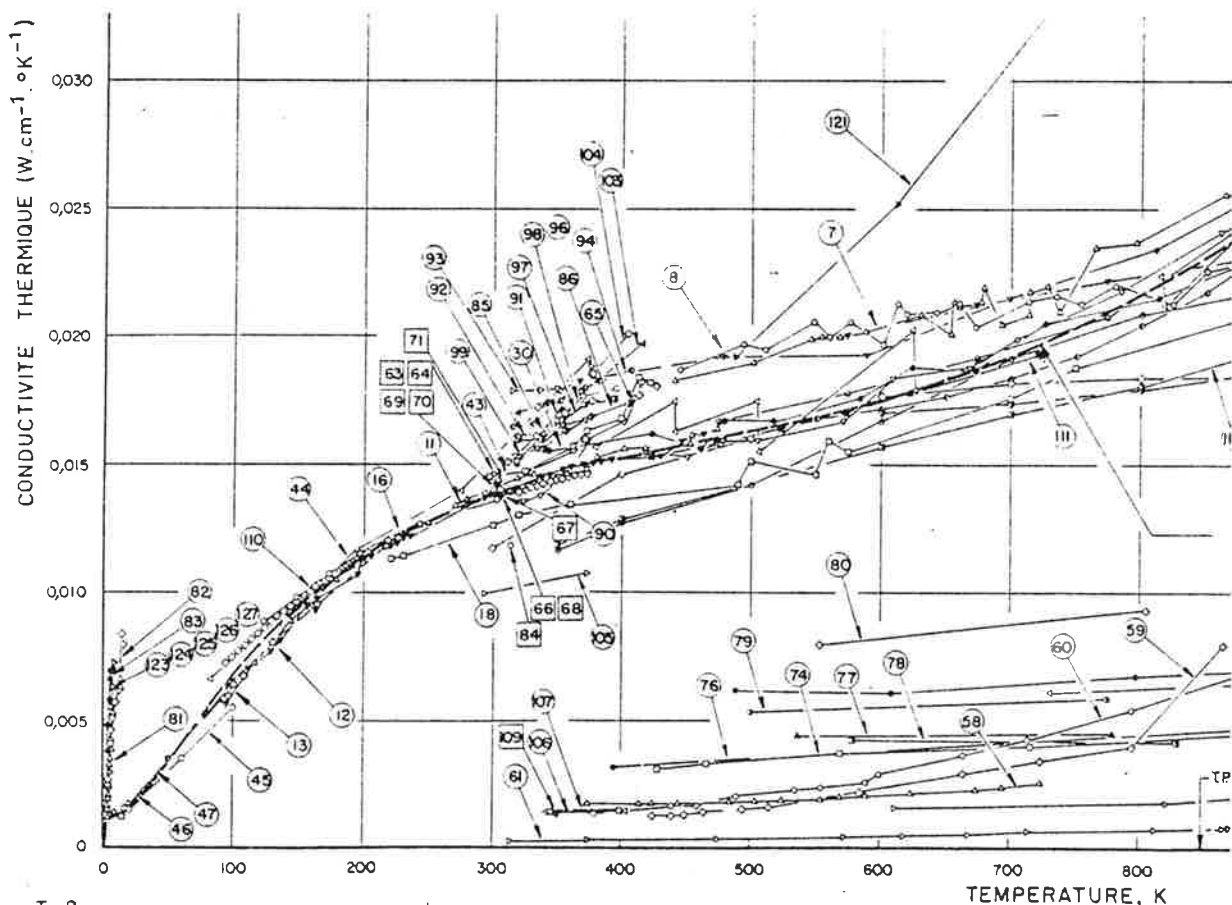


Fig. I-2

Résultats des diverses mesures de conductivité thermique effectuées sur différents échantillons de quartz fondu transparent de haute pureté  
Extrait de : NSRDS, NBS 8, 25 novembre 1966, fig. 21, p. 99)

- la mesure de la conductibilité thermique est très délicate,
- le mode de préparation, ou de faibles modifications physiques ou chimiques du matériau peuvent avoir une forte influence sur la valeur de  $\chi$ ,
- les lois qui régissent ces modifications sont encore mal connues.

Tous ces facteurs expliquent que l'on trouve dans la littérature des valeurs tout à fait divergentes pour des matériaux pourtant classiques (Cf. Fig. I.2).

#### I - 4 MESURE DES TEMPERATURES [5]

Mesurer correctement une température est un problème beaucoup moins simple qu'on pourrait le penser.

Pour mesurer la température d'un milieu on y introduit un élément étranger : sonde et thermocouple. Le thermomètre doit se mettre en équilibre thermique avec le milieu, ce qui nécessite qu'il n'échange pas de chaleur avec l'extérieur. Il faudra donc augmenter le plus possible la résistance thermique entre le point de mesure et le milieu extérieur. On pourra pour cela choisir les fils très fins et leur faire suivre une ligne isotherme le plus longtemps possible.

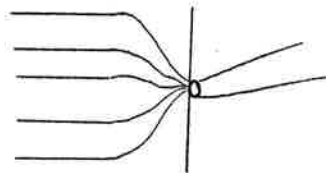


Fig. I.3(a) Effet de macroconstriction

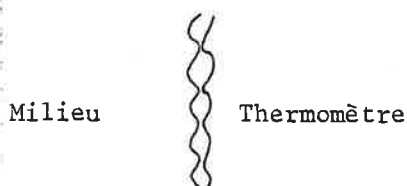


Fig. I.3(b) Effet de microconstriction

Fig. I.3 Phénomènes parasites

Mais il subsistera toujours un flux de chaleur entre le milieu et le thermomètre, flux qui occasionnera deux phénomènes parasites :

- Effet de macroconstriction au sein du milieu (Fig. I.3 (a) ). Les lignes de flux et les isothermes sont perturbés au sein du milieu. La température du milieu au voisinage du thermomètre n'est pas ce qu'elle serait en l'absence de ce dernier. Cet effet est particulièrement important dans le cas des isolants thermiques et on aura intérêt dans ce cas à effectuer la mesure à l'extérieur de l'échantillon dans les blocs métalliques.
- Résistance thermique de contact à l'interface, due à la microconstriction, qui

fait que la température mesurée est différente de la température perturbée évoquée précédemment. On pourra diminuer cette résistance par les moyens indiqués au paragraphe précédent mais ils seront en général plus difficiles à mettre en oeuvre.

Pour que ces deux effets n'introduisent pas une erreur trop importante sur la mesure de la température, il faudra que la résistance thermique qu'ils créent ensemble entre le milieu et le thermomètre soit faible devant la résistance thermique entre thermomètre et extérieur, et que la température ambiante ne soit pas trop éloignée de la température à mesurer.

Une erreur dans la mesure des températures peut aussi provenir de thermocouples qui ne seraient pas tout à fait homogènes. Mais il est assez facile de corriger de telles erreurs 1-a.

Remarques : Puisque nous mesurons une différence de température, nous pouvons améliorer la justesse de la mesure en utilisant un thermocouple différentiel, mais cela nécessite que l'un d'eux au moins soit isolé électriquement de l'échantillon. Il faudra alors veiller à ce que cela ne nuise pas au contact thermique.

Si on connaît le coefficient de Seebeck de l'échantillon, on a intérêt à mesurer la différence de température entre ses faces par la f.e.m. de Seebeck qu'il produit. C'est l'échantillon lui-même qui joue le rôle de thermocouple différentiel. De cette façon on améliore sensiblement la sensibilité de la mesure et on réduit en même temps l'influence des résistances thermiques de contact.

#### I - 5 ERREURS DE DERIVE

Si la capacité calorifique du système source-échantillon est importante, de faibles dérives de la température correspondront à un flux de chaleur qui peut ne pas être négligeable. Cet effet sera d'autant plus marqué que la conductibilité thermique de l'échantillon sera faible. Pour notre montage et un échantillon dont la  $\chi$  vaut 0,4 W/mK une dérive de 10° par heure peut amener une erreur de 10%.

*En dépit de toutes les précautions les difficultés évoquées ne pourront pas être totalement résolues et il faudra en général effectuer des corrections pour tenir compte des erreurs qui subsistent.*

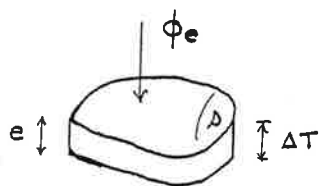
## C H A P I T R E    I I

### LES DIFFERENTES METHODES DE MESURE

Le type de matériau étudié (thermiquement conducteur ou résistant), la géométrie des échantillons disponibles, la gamme de températures, la recherche de la précision ou au contraire de la rapidité des mesures sont autant de facteurs qui interviennent dans le choix de la méthode la plus appropriée. Nous donnons ici un bref aperçu de chaque méthode et de son domaine d'application.

#### II- 1 METHODES A FLUX CONSTANT (METHODES STATIQUES) [2,3c,3d,3e,4,6,7,8,9,10,11]

Il s'agit des méthodes dans lesquelles on attend l'établissement d'un flux stationnaire.



a- Principe : on canalise un flux de chaleur  $\phi$  à travers un échantillon de section constante  $s$ . On réalise ainsi une propagation de chaleur unidirectionnelle. On mesure la différence de température  $\Delta T$  qui s'établit le long d'une ligne de flux entre deux points distants de  $e$  dans le sens de la propagation. On a alors :

$$\chi = \frac{\phi_e}{s \Delta T}$$



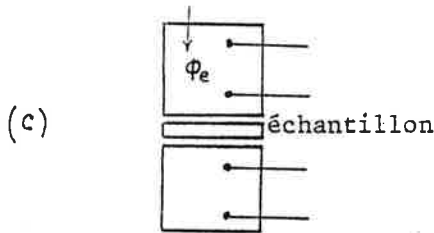
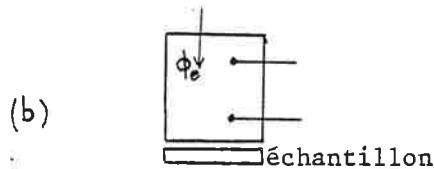
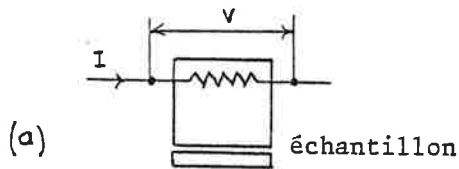
Le problème de la mesure de  $\chi$  se réduit donc à la détermination :

- du flux de chaleur  $\phi_e$
- de la différence de température  $\Delta T$
- des dimensions de l'échantillon  $e$  et  $s$

Selon la façon de déterminer le flux  $\phi_e$  on distingue la méthode statique absolue et la méthode statique par comparaison.

1° Méthode statique absolue

Le flux de chaleur est en général créé par effet Joule dans une résistance chauffante (a). Sa valeur est obtenue par simple mesure de l'intensité et de la tension d'alimentation.



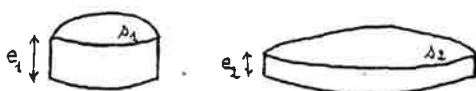
2° Méthode statique par comparaison

Un élément de référence dont on connaît la conductibilité thermique est disposé entre la source de flux et l'échantillon (b). On évalue le flux en mesurant la différence de température entre deux points de l'élément de référence.

On place souvent un deuxième élément de référence de l'autre côté de l'échantillon (c). La comparaison du flux entrant et du flux sortant permet d'évaluer les pertes dues au rayonnement.

Méthode statique de mesure de  $\chi$

b- Domaine d'application : Les méthodes statiques sont pratiquement les seules employées à basse température car ce sont les plus simples et les plus précises lorsque ne se pose pas trop le problème du rayonnement. Elles présentent cependant l'inconvénient d'être longues (pour un échantillon thermiquement très résistant l'établissement du régime stationnaire peut demander plusieurs heures). On peut en partie pallier à cet inconvénient en jouant sur le rapport  $e/s$  : à conductibilité thermique inchangée on diminue la résistance thermique de l'échantillon.



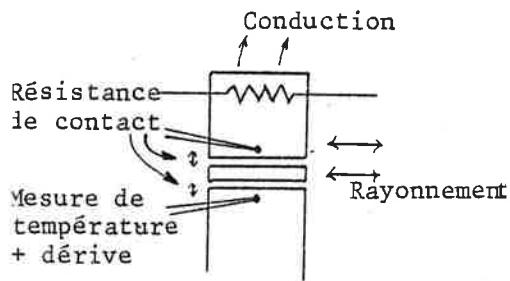
$$s_2 = 2 s_1$$

$$e_2 = e_1/2$$

$$W_2 = \frac{e_2}{\chi s_2} = \frac{e_1/2}{\chi \times 2s_1} = W_1/4$$

Les principales sources d'erreurs sont :

- les résistances thermiques de contact (si la température n'est pas mesurée à l'intérieur de l'échantillon, mais à sa surface)
- les pertes par rayonnement, qui croissent très vite au-dessus de la température ambiante. Elles empêchent en général d'utiliser ces méthodes au-dessus de 500° C. Toutefois, Bowers et al [22] ont utilisé une méthode par comparaison jusqu'à 800° C.



Les différentes sources d'erreur

On remarquera que la méthode absolue est sensible à toutes les difficultés évoquées au chapitre I (excepté à la difficulté d'étalonnage bien entendu).

La méthode par comparaison évite les problèmes de conduction en plaçant la source du flux hors du système, elle permet aussi une évaluation plus facile du flux, mais elle nécessite la possession d'un matériau de référence dont la conductibilité thermique soit connue avec précision. C'est à notre avis, une difficulté majeure et il faudra généra-

lement commencer par faire une mesure absolue pour préciser la caractéristique de l'étalon. Encore faudra-t-il qu'il n'évolue pas sous l'effet des cycles thermiques !

#### c- Variantes de ces méthodes :

##### 1° Ecran de garde

La variante la plus classique des méthodes à flux constant consiste à envelopper la source de flux et l'échantillon dans une enceinte qui forme écran (Fig. II.1 a). On règle la température de cet écran de façon que le rayonnement de la source de flux et de l'échantillon soient compensés.

##### 2° Source de flux "en sandwich"

Une astuce pour diminuer les échanges par conduction et rayonnement consiste à placer la source du flux "en sandwich" entre 2 échantillons du matériau à étudier qui se trouvent ainsi thermiquement en parallèle.

### 3° Flux radial [10 - 11]

Cette solution supprime totalement les problèmes de fuite thermique en plaçant la source du flux à l'intérieur même d'un échantillon cylindrique. Elle a été utilisée jusqu'à 1300 K par Kingery. On mesure alors la température en 2 points d'un rayon. Toutefois cette méthode est lente et les effets de bout sont difficiles à maîtriser. De plus, il est nécessaire de disposer d'échantillons suffisamment grands, ce qui n'est pas souvent le cas lorsque l'on a affaire à des semiconducteurs.

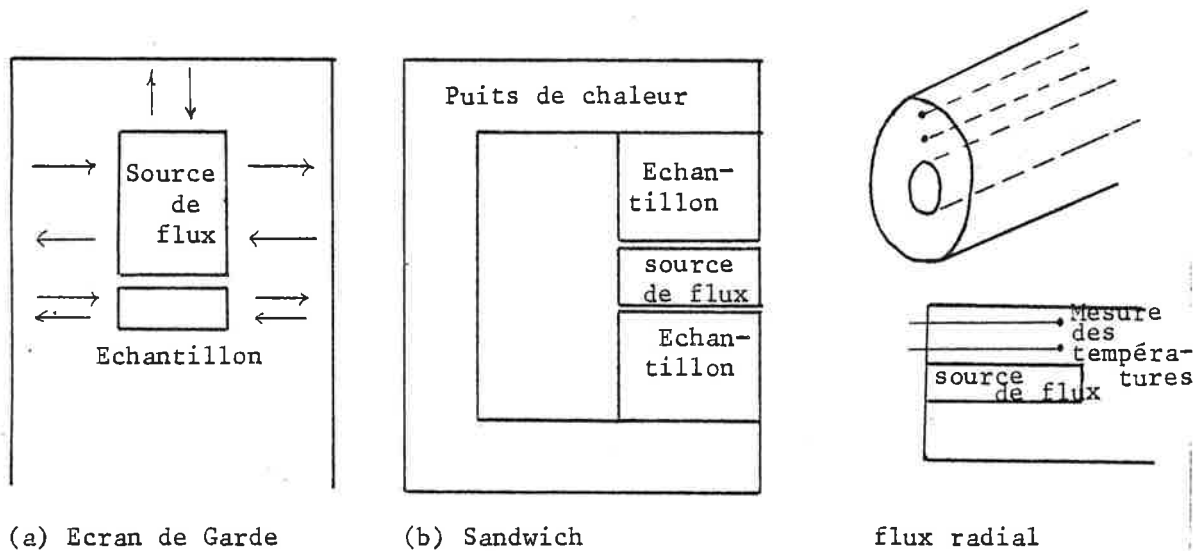


Fig. II.1 Variantes de la méthode à flux constant

### II - 2 LA METHODE DE HARMAN [1,2, 3a ou 13, 4, 14,15, 16, 17]

En raison de son importance du point de vue de l'étude des thermoéléments, nous allons étudier plus en détail la méthode de Harman. La plupart des laboratoires anglo-saxons qui se sont intéressés à la thermoélectricité l'ont adoptée. Il a même été dit (\*) que les résultats ne pouvaient être comparés de laboratoire à laboratoire que depuis son introduction. De plus, elle permet une mesure simultanée de :

- la conductivité  $\sigma$
- du coefficient de Seebeck S
- de la conductibilité thermique  $\chi$
- du facteur de mérite ZT

(\*) D.TUOMI, The challenges to Developing Thermoelectric and Thermomagnetic Cooling from ambient to Cryogenic Temperatures, 14th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Boston, 5-10 Aout 1979.

Ce dernier est obtenu à partir du rapport de deux tensions sans mesure ni de température ni de facteurs géométriques.

a- Principe

La méthode de Harman est une méthode statique absolue. Sa particularité tient à ce que le flux de chaleur est obtenu par effet Peltier au sein même de l'échantillon.

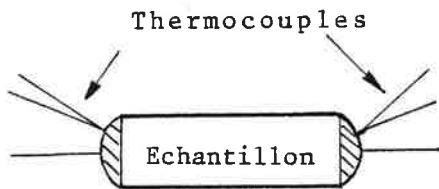


Schéma de Harman

1° Mesure de S et  $\sigma$

Si on fait passer un courant continu  $I_{\underline{}}$  à travers l'échantillon, l'effet Peltier produira une absorption de chaleur à une extrémité et un dégagement de chaleur à l'autre.

$$\phi = \Pi I_{\underline{}} = S T I_{\underline{}}$$

Ces effets tendront à créer un gradient de température et la tension mesurée entre les thermocouples sera :

$$V_{\underline{}} = R I_{\underline{}} + S \Delta T$$

Si l'on fait une mesure en courant alternatif  $I_{\sim}$  la tension thermoélectrique s'annulera et l'on aura :

$$V_{\sim} = R I_{\sim}$$

Cette dernière équation permet de préciser R et donc la conductivité  $\sigma$ . En reportant R dans la précédente on obtient le coefficient de Seebeck S.

2° Mesure de  $\chi$

Lorsque l'on fait passer un courant continu le gradient de température créé par l'effet Peltier donne naissance à un écoulement de chaleur par conduction. Lorsqu'un régime stationnaire est établi et si le courant  $I_{\underline{}}$  est assez faible pour que l'effet Joule soit négligeable, on a :

$$\phi = S T I_{\underline{}} = \chi \frac{s \Delta T}{e}$$

Toutes les autres grandeurs étant connues cette équation permet de déterminer  $\chi$ .

### 3° Détermination de ZT

En combinant les expressions précédentes, on obtient :

$$ZT = \frac{V_{\sim} I_{\sim}}{I_{\sim} V_{\sim}} - 1$$

On vérifie bien que ZT peut être obtenu grâce à de simples mesures de tensions et de courants.

#### b- Difficultés et intérêts de cette méthode

Le flux thermique que l'on peut créer par effet Peltier est en général très faible :  $\phi = S T I$ .

Pour  $S = 200 \text{ V/K}$

$T = 300 \text{ K}$

$I = 100 \text{ mA}$

on obtient  $\phi = 6 \text{ mW}$ .

Dans ces conditions, il faudra que les flux parasites soient extrêmement faibles et les mesures de température très précises.

#### 1° Contact électrique

- Il faut des contacts ohmiques peu résistants pour éviter l'effet Joule à ces contacts ;
- Il faut prendre un courant suffisamment faible pour que l'effet Joule (contact-échantillon) soit faible devant l'effet Peltier. Mais cela a pour effet de réduire  $\Delta T$ ;
- Si les résistances électriques de contact sont différentes, l'effet Joule sera dissymétrique. On peut résoudre ce problème en faisant une mesure pour chaque sens du courant.

La méthode suppose que les surfaces extrêmes de l'échantillon soient isothermes et équipotentielles. Pour que cette dernière hypothèse soit vérifiée même avec les bons conducteurs électriques il faudra étudier des "capuchons spéciaux".

#### 2° Conduction thermique

Elle peut se produire par les fils qui devront être choisis le plus fin possible qui soit compatible avec leur non échauffement.

### 3° Rayonnement

Par rapport aux autres montages, la surface rayonnante est la plus faible qu'on puisse imaginer puisqu'elle se réduit pratiquement à la surface de l'échantillon. Mais la faiblesse du flux de Peltier nous impose de limiter les fuites par rayonnement au minimum ce qui impose de réguler la température de l'enceinte de façon très précise (0,1 à 0,5° C).

Si on connaît l'émissivité du matériau et celle du revêtement des contacts, on pourra faire une correction pour tenir compte des erreurs dues au rayonnement. Ces erreurs seront réduites par l'emploi d'échantillons en forme de disques mais cela réduit en même temps le  $\Delta T$ .

Le rayonnement reste la cause d'erreurs la plus importante. Harman a limité son champ d'investigations à la gamme 200 - 350 K mais il estime que la méthode peut-être utilisée jusqu'à 1000 K.

### 4° Résistances thermiques de contact

La méthode de Harman élimine totalement ce problème puisque le flux ne traverse pas d'interface. Il y est créé ou annihilé.

### 5° Mesure des températures

Le flux étant faible il crée un faible gradient thermique. Harman travaillait avec des différences de température de 0,5 à 1° C. Il est difficile de mesurer avec précision d'aussi faibles différences, surtout si la température est éloignée de la température ambiante.

En conséquence, Goldsmid [2] pense qu'il est préférable de mesurer d'abord le coefficient de Seebeck avec un écart de température plus grand, puis d'utiliser la f e m de Seebeck produite par l'échantillon pour mesurer la différence de température due au flux de Peltier. On améliore ainsi notablement la sensibilité de la mesure.

### 6° Erreurs dues à la dérive des températures

On ne peut pas imaginer de montage où la capacité calorifique du système soit plus faible puisqu'elle se réduit à celle de l'échantillon. C'est donc un point favorable. Mais là encore ce qui compte c'est le rapport entre le flux de Peltier et le flux parasite, aussi faudra-t-il veiller à la stabilité des températures dans le temps.

La méthode de Harman est assez délicate à mettre en oeuvre, nous venons de le voir, mais elle possède aussi des avantages déterminants :

- Mesure simultanée de tous les paramètres thermoélectriques ;
- Le facteur de mérite ZT peut être déterminé sans mesure ni de température ni de paramètres géométriques, à partir du simple rapport de deux tensions ;
- Les fuites thermiques par rayonnement et conduction peuvent être calculées et corrigées ;
- Le principe élimine le problème des résistances thermiques de contact ;
- La surface rayonnante est pratiquement réduite à la surface de l'échantillon, la capacité calorifique du montage à celle de l'échantillon ;
- Les fuites thermiques par conduction sont faibles, ne pouvant se propager que par des fils très fins .

*La méthode de Harman est particulièrement intéressante au voisinage de la température ambiante, surtout pour la mesure de  $\chi$  et ZT. Elle convient très bien aux petits échantillons et sera d'autant plus indiquée que les échantillons auront un bon facteur de mérite.*

## II - 3 METHODES DYNAMIQUES (ou méthodes à flux variable)

### a- Méthode d'Ångström [18, 19, 20]

#### 1° Principe

Une face de l'échantillon est mise en contact avec une source de flux thermique périodique de très basse fréquence (cette source peut être une cellule thermoélectrique par exemple). Le déphasage et l'atténuation des températures entre deux points de l'échantillon permettent d'accéder à la diffusivité D du matériau :

$$D = \frac{\lambda}{\rho C_p}$$

$\rho$  : masse spécifique

$C_p$  : chaleur spécifique

La diffusivité caractérise la vitesse de changement de température.

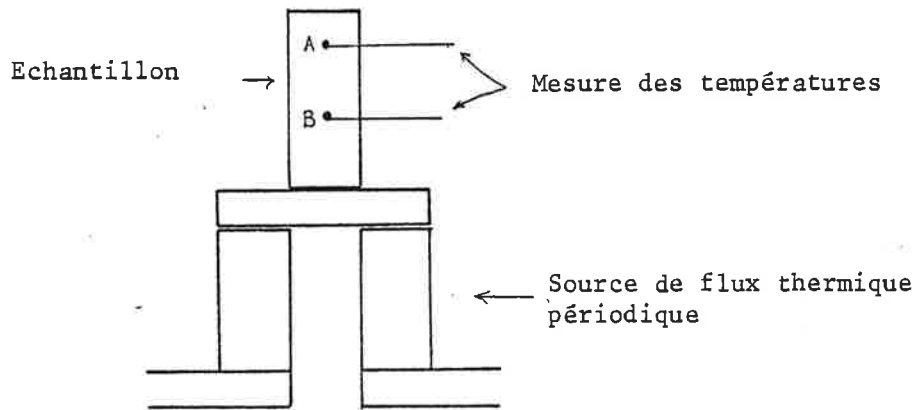


Schéma de principe de la méthode d'Ångström

## 2° Domaine d'utilisation

La méthode d'Ångström est assez lourde puisqu'elle nécessite la détermination de  $\rho$  et  $C_p$ . Mais elle permet de tenir compte de l'influence du rayonnement. Elle est de plus peu sensible aux résistances de contact thermique. Ces deux raisons la rendent particulièrement adaptée aux mesures à haute température bien qu'assez délicate à mettre en oeuvre.

*Elle ne peut guère être utilisée pour les matériaux thermiquement résistants car alors l'atténuation des températures est trop rapide pour pouvoir être mesurée en deux points.*

## b- Méthode du flash [21]

Elle consiste à envoyer une impulsion lumineuse et thermique intense et brève sur une face de l'échantillon. Cette face est préalablement noircie pour



que toute la chaleur soit absorbée. On enregistre l'évolution de la température sur l'autre face. La forme de l'enregistrement permet de déterminer la diffusivité, le maximum de température indique la capacité calorifique. Il ne manque donc que la masse spécifique pour obtenir la conductibilité thermique.

Cette méthode, comme celle d'Ångström, sera surtout intéressante à haute température. Elle permet d'étudier des matériaux plus résistants thermiquement car la température n'est mesurée qu'en un point.

c- La méthode de Ioffe [1a - 2]

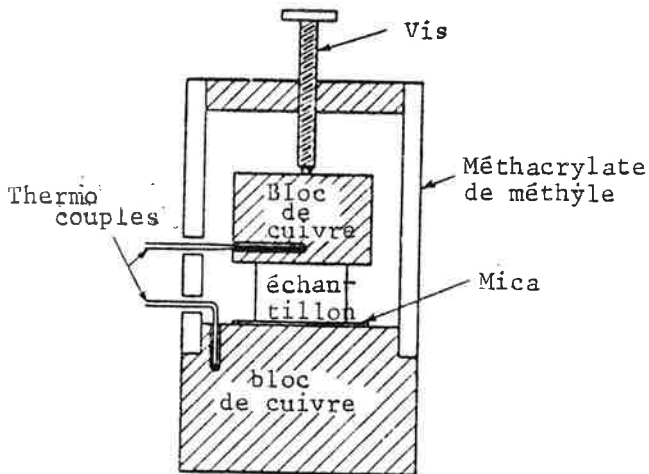


Schéma du montage de Ioffe

La méthode de Ioffe est une méthode absolue à flux variable.

2 blocs de cuivre de taille inégale sont reliés par l'intermédiaire de l'échantillon. Le bloc inférieur est plongé dans un bain froid et on mesure l'évolution de la température du petit bloc "au vol". C'est la vitesse de refroidissement qui permet, grâce à la connaissance de la chaleur spécifique du bloc de cuivre, de déterminer le flux.

Cette méthode a l'avantage de permettre un balayage en température rapide.

Par contre, sa précision semble assez illusoire, encore que ses auteurs l'évaluent à 5%.

## C H A P I T R E     I I I

### MESURE SIMULTANEE DE LA CONDUCTIBILITE    THERMIQUE ET DU COEFFICIENT DE    SEEBECK

#### NOTRE    MONTAGE

##### III.1    CHOIX DE LA METHODE

Les matériaux que nous étudions (voir la 3ème partie) se présentent le plus souvent sous forme de petits disques (diamètre inférieur au centimètre, épaisseur inférieure au millimètre). Ils sont caractérisés par de très faibles conductibilités thermiques (de 0,2 à 2 W/mK) et sont susceptibles d'être utilisés au voisinage de la température ambiante. Nous avons choisi de les étudier entre 80 et 450 K, éventuellement jusqu'à 650 K.

La méthode du flash et la méthode d'Angström sont particulièrement adaptées aux mesures de conductibilité thermique à haute température, la dernière étant de plus réservée aux bons conducteurs thermiques. La méthode de Ioffe nous a semblé trop peu précise. Les méthodes dynamiques ne répondent donc pas à notre problème. Restent les méthodes statiques classiques, ou celle de Harman.

En raison de l'expérience acquise au laboratoire (travail antérieur de J.M.DAROLLES [7] ) et parce que la méthode de Harman ne convient pas à tous les types d'échantillon (échantillons trop résistants, difficulté de réaliser des contacts

ohmiques, facteur de mérite trop faible ...), nous avons choisi de mettre en oeuvre une méthode à flux constant. La difficulté de trouver un étalon de conductibilité thermique connue nous a incités à préférer les méthodes absolues aux méthodes comparatives. Parmi ces dernières celle utilisant un écran thermique est la plus classique, c'est en même temps la plus souple, la plus susceptible de s'adapter à une grande variété d'échantillons. Les autres variantes nécessitent soit des échantillons de géométrie particulière et bien définie, soit plusieurs échantillons pour une seule mesure.

Nous n'avons pas adopté la méthode de Harman jusqu'à présent pour les raisons que nous venons de signaler, mais il faut remarquer que beaucoup de résultats publiés dans la littérature et en particulier ceux des laboratoires anglo-saxons, ont été obtenus par cette méthode. Tendre vers une standardisation des conditions de mesure devrait contribuer à améliorer la cohérence entre les résultats des différents laboratoires. C'est pourquoi je crois aujourd'hui qu'il est nécessaire de prévoir un tel équipement dans notre laboratoire, éventuellement limité aux mesures à température ambiante.

### III-2 DESCRIPTION DU MONTAGE - SCHEMAS

Nous venons de voir que la *méthode statique absolue* était celle qui répondait le mieux à notre problème de mesure de la conductibilité thermique. Nous décrivons maintenant l'appareillage que nous avons conçu selon ce principe. Cet appareillage permet de mesurer simultanément le coefficient de Seebeck. Les petits numéros (1) (2) etc... renvoient au schéma de l'appareil p 82.

L'échantillon (1) est serré entre une *source de flux thermique* et un *puits de chaleur isotherme*. La *source de flux* est constituée par une résistance chauffante (2). Le flux est transmis à l'échantillon par l'intermédiaire d'un bloc de cuivre (la source chaude (3)). La source chaude pèse 29,4 g ce qui lui confère une capacité calorifique de 11 J/° C à la température ambiante. Le *flux thermique* est évalué en mesurant la tension et le courant qui alimentent la résistance (2).

Le *puits de chaleur* est aussi constitué par une pièce de cuivre (4). Un réservoir à azote liquide (5), qui peut être alimenté de l'extérieur, et un enroulement chauffant (6) permettent d'en réguler la température. La régulation est

commandée par un calculateur HP 9825 (voir III-6).

La *différence de température* créée entre les faces de l'échantillon par le passage du flux est mesurée par deux thermocouples (7) situés à l'intérieur des blocs de cuivre (3) et (4). Il n'est matériellement pas possible de placer les thermocouples à l'intérieur d'échantillons aussi minces que les nôtres. De plus leur très faible conductibilité thermique induirait d'importants effets de *macrostriction* (cf. I-4). Par contre il résulte de cette disposition que nous mesurons une trop grande différence de température, l'excès étant dû aux *résistances thermiques de contact* entre l'échantillon et les blocs de cuivre (cf. I-2).

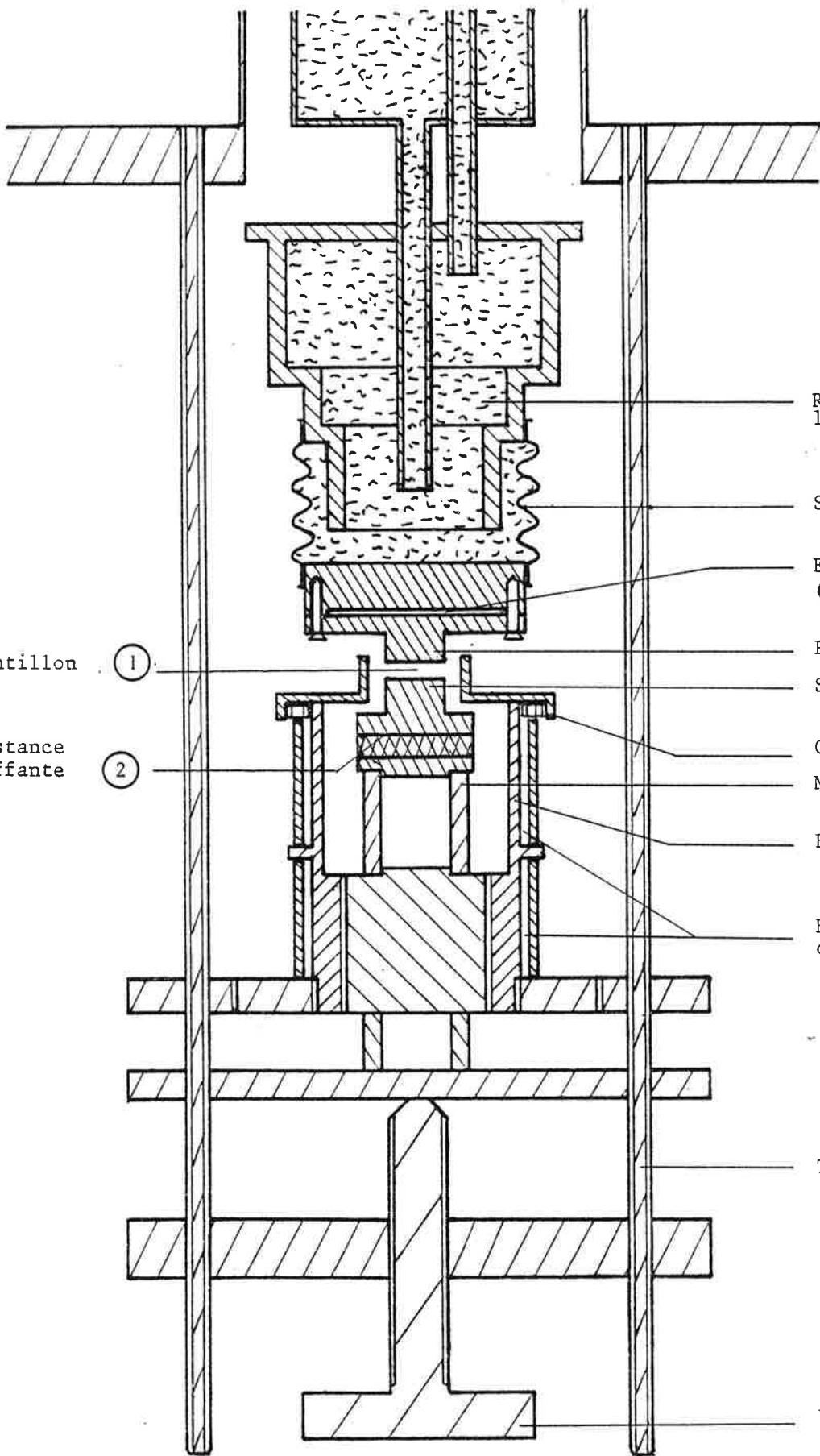
Pour effectuer des mesures correctes, il faut éviter toute *dispersion du flux* avant que ce dernier n'ait traversé l'échantillon. Nous éviterons les *échanges convectifs* en plaçant le montage sous vide secondaire. Les échanges *par conduction* seront limités en utilisant un support mécanique thermiquement très résistant pour la source chaude (manchon de Pyrex (8)) et des fils de mesure très fins. De plus un *écran thermique* (9) permet de réduire les gradients de température et donc de diminuer les échanges par conduction et de compenser les *échanges par rayonnement*. Cet écran est constitué par une enceinte thermostatée en deux endroits à la même température que la source chaude. Une régulation à l'extrémité inférieure du manchon (8) réduit les échanges par conduction à travers le pyrex. Une autre régulation, agissant au niveau des parois de l'écran permet de compenser au mieux le rayonnement de la source chaude. Ces régulations sont obtenues au moyen de deux enroulements chauffants indépendants (10) contrôlés par le calculateur. L'écran est complété par un cache amovible en deux parties 11 qui évite à la source chaude de rayonner vers le puits de chaleur. Un dépôt électrolytique de nickel sur la source chaude et sur toute la surface de l'écran thermique permet d'en diminuer l'émissivité et donc de réduire les échanges radiatifs.

L'échantillon sera serré entre les blocs de cuivre (3) et (4) en faisant coulisser ensemble la source chaude et l'écran thermique sur 4 tiges (12). Le puits de chaleur est fixé au reste du montage par l'intermédiaire d'un soufflet (13) qui permet de répartir la pression sur l'ensemble de l'échantillon et diminue les contraintes de cisaillement sur ce dernier. La vis (14) permet ensuite de comprimer le soufflet jusqu'à ce qu'on obtienne la pression désirée au niveau de l'échantillon. L'ensemble du montage est placé dans un vase Dewar (15) de façon à limiter les échanges thermiques avec l'extérieur.

tel-01069887, version 1 - 30 Sep 2014

Echantillon  
Résistance  
chauffante

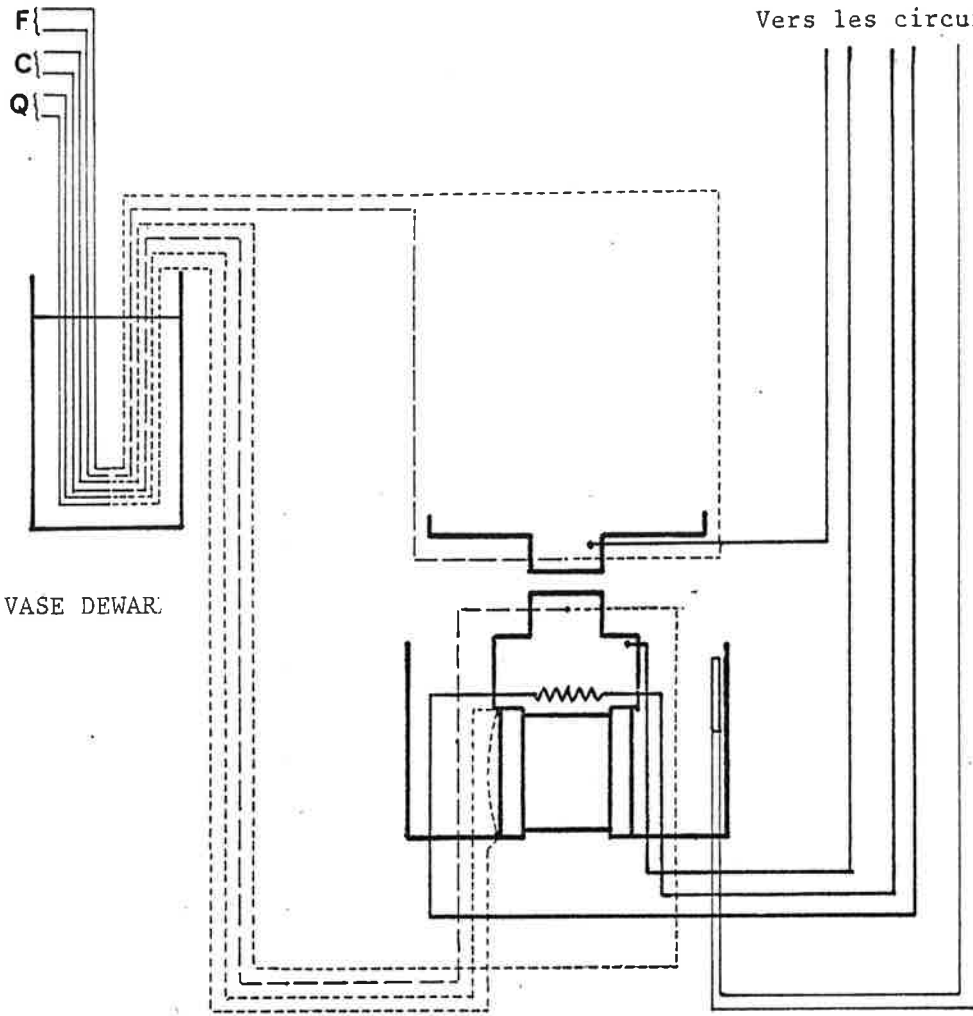
Réservoir d'azote  
liquide ⑤  
Soufflet ⑬  
Enroulement chauffant  
⑥  
Puits de chaleur ④  
Source de flux ③  
Cache amovible ⑪  
Manchon de pyrex ⑧  
Ecran thermique ⑨  
Enroulements  
chauffants ⑩  
Tige ⑫  
Vis ⑭



SCHEMA DU MONTAGE

Vers le voltmètre

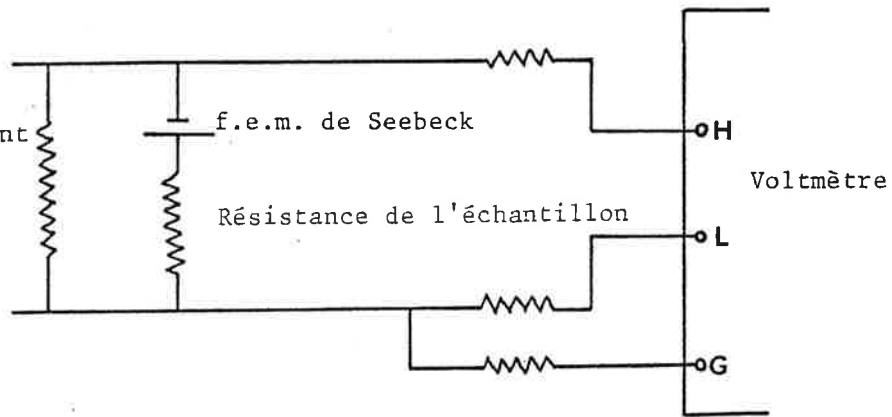
Vers les circuits de chauffage



VASE DEWAR

SCHEMA ELECTRIQUE

Résistance d'isolement  
>  $10^9 \Omega$



Voltmètre



Tout cet appareillage a été conçu en vue de la mesure de la conductibilité thermique, mais nous pourrions profiter du gradient de température provoqué par le flux thermique et mesurer la f.e.m. de Seebeck correspondante entre les blocs de cuivre. Il sera néanmoins nécessaire d'isoler électriquement la source chaude du reste du montage.

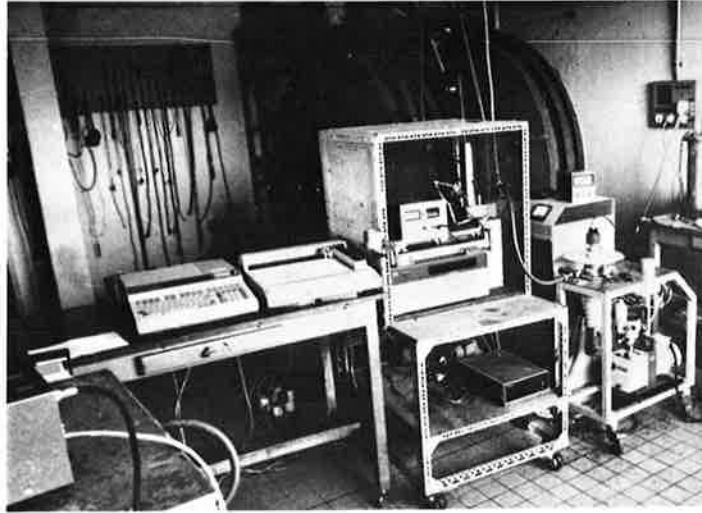
### III-3 DEROULEMENT D'UNE MANIPULATION

En général, après avoir placé l'échantillon dans l'appareil et avoir réalisé un vide secondaire, nous fixons la température de consigne du puits de chaleur à une valeur voisine de la température ambiante. Nous établissons un flux tel que, d'après les dimensions de l'échantillon et la valeur présumée de sa conductibilité thermique, la différence de température entre les faces de l'échantillon vienne s'établir entre 10 et 20° C. Lorsque l'état stationnaire est atteint, cette différence est enregistrée et la valeur de la conductibilité thermique de l'échantillon est calculée. La température de consigne du puits de chaleur est alors augmentée et une nouvelle mesure commence. La température de l'écran suit constamment et automatiquement la température de la source chaude. Ce processus se renouvelle jusqu'à 140° C environ. Le coefficient de Seebeck est mesuré pendant toute la manipulation et sa valeur stockée en mémoire chaque fois que la température moyenne de l'échantillon a augmenté de 1° C.

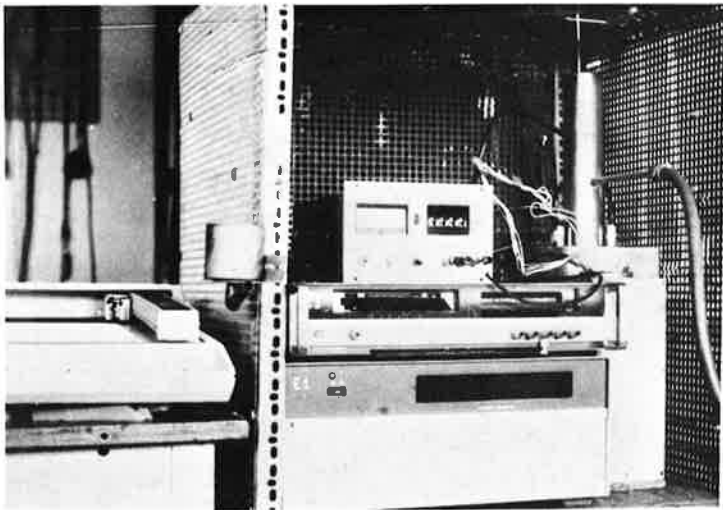
Lorsque cet ensemble de mesures est terminé nous laissons refroidir l'ensemble puis nous remplissons le réservoir d'azote. En même temps nous introduisons une petite quantité d'hélium gazeux, de façon à ce que l'ensemble du montage se refroidisse par convection. Lorsque le montage est froid nous évacuons l'hélium et entreprenons un ensemble de mesures analogues aux mesures précédentes à haute température. Cependant l'écran thermique ne peut pas descendre à aussi basse température que la source chaude. Sa température ne pourra donc pas être réglée et il en résultera un échange par conduction à travers le pyrex (à ces températures le rayonnement est négligeable). Des mesures à flux thermique nul, permettent d'évaluer cet échange.

### III-4 BILAN THERMIQUE - EVALUATION DES DIFFERENTS FLUX

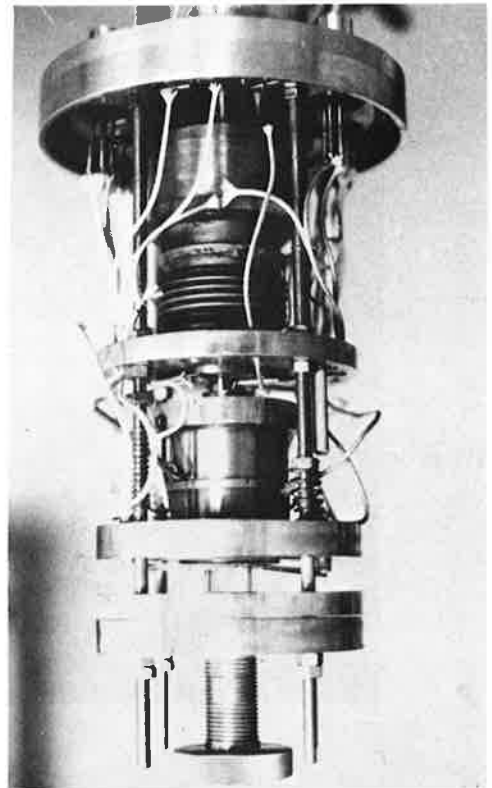
Pour mieux nous rendre compte de la façon dont se comporte le montage avant l'établissement du régime stationnaire et lors des mesures, nous sommes amenés



Vue d'ensemble du système de mesure



Voltmètre et explorateur de voies



Chambre d'expérience



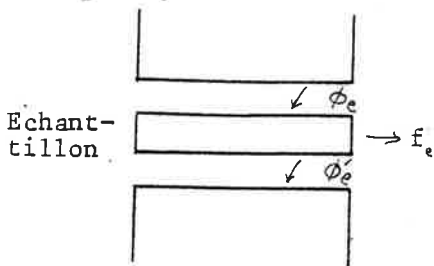


à écrire un bilan thermique du processus. Nous préciserons l'importance relative de chaque terme de ce bilan en évaluant les différents flux et le rôle des résistances thermiques de contact. Ceci nous permettra dans le prochain paragraphe de déterminer les conditions limites d'utilisation de notre montage (température, dimensions et résistance thermique de l'échantillon) ainsi que la précision des mesures en fonction de ces conditions.

a- Bilan thermique

1° Au niveau de l'échantillon on peut écrire :

$$\phi_e = \phi'_e + f_e + \left[ C_{pe}(T_e) \frac{dT_e}{dt} \right]_{(éch.)} dm_e \quad \text{III.1}$$



- $m_e C_{p_e}$  : Capacité calorifique de l'échantillon
- $\phi_e$  : Flux de "fuites thermiques" entre Echantillon et environnement
- $T_e$  : Température de l'échantillon

Nous verrons au paragraphe suivant que les deux derniers termes de cette équation sont négligeables vis à vis des précédents. Le bilan thermique au niveau de l'échantillon se réduit donc à :

$$\phi_e = \phi'_e \quad \text{III.2}$$

L'échantillon est simplement traversé par le flux  $\phi_e$ . Il est trop petit pour accumuler ou dissiper de la chaleur. Dans ces conditions, le flux est canalisé dans l'échantillon et nous pouvons écrire :

$$\phi'_e = \chi s \frac{\Delta T}{e} \quad \text{III.3}$$

où  $\Delta T$  représente l'écart de la température entre les faces de l'échantillon,  $e$  son épaisseur,  $s$  sa surface et  $\chi$  sa conductivité thermique.

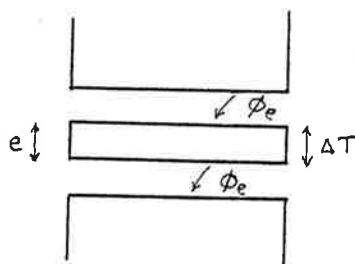
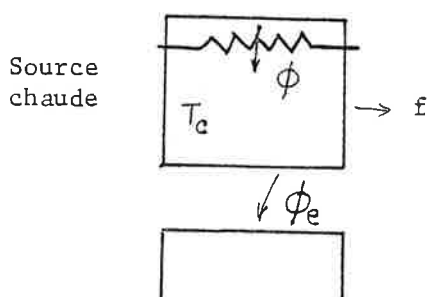


Fig.III.1

2° Au niveau de la source chaude



$mC_p$  : Capacité calorifique de la source chaude

$f$  : Flux de "fuites" entre source chaude et écran

$T_c$  : Température source chaude

Fig. III.2

La source chaude reçoit un flux  $\phi$  de la résistance chauffante. Une part de ce flux sert à chauffer le cuivre, le reste s'évacue soit à travers l'échantillon ( $\phi_e$ ) soit vers le milieu extérieur,

$$\phi = mC_p \frac{dT_c}{dt} + \phi_e + f \quad \text{III.4}$$

Nous considérerons que le flux de "fuites" est indépendant du temps. En fait nous verrons qu'il dépend principalement de l'écart entre la température de la source chaude et celle de l'écran.

3° Evolution de  $\Delta T$

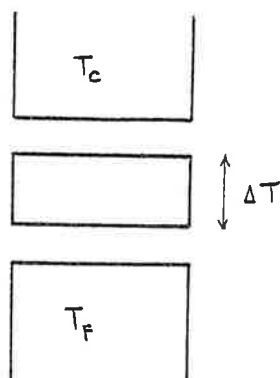


Fig. III.3

Grâce aux équations (III.3) et (III.4) nous pouvons écrire :

$$\phi = mC_p \frac{dT_c}{dt} + \chi s \frac{\Delta T}{e} + f \quad \text{III.5}$$

Dans un premier temps nous négligerons les résistances thermiques de contact entre l'échantillon et les blocs de cuivre. Nous aurons donc  $\Delta T = T_c - T_f$  et comme  $T_f$  est maintenu fixe, nous aurons  $d(T_c) = d(\Delta T)$ .

Dans ces conditions, il est possible de résoudre l'équation (III.5), et l'on obtient :

$$\Delta T = \frac{(\phi - f) e}{\chi s} - \left( \frac{(\phi - f) e}{\chi s} - \Delta T_0 \right) \exp \left( - \frac{\chi s t}{emC_p} \right) \quad \text{III.6}$$

$\Delta T_0$  représente l'écart de température entre les faces de l'échantillon à l'instant où l'on établit le flux  $\phi$ .

$\Delta T$  évolue asymptotiquement vers sa valeur stationnaire. La constante de temps de ce processus est :

$$\tau = \frac{e m C_p}{\chi s} \quad \text{III.7}$$

A l'état stationnaire nous avons :

$$\chi = \frac{(\phi - f) e}{s \Delta T} \quad \text{III.8}$$

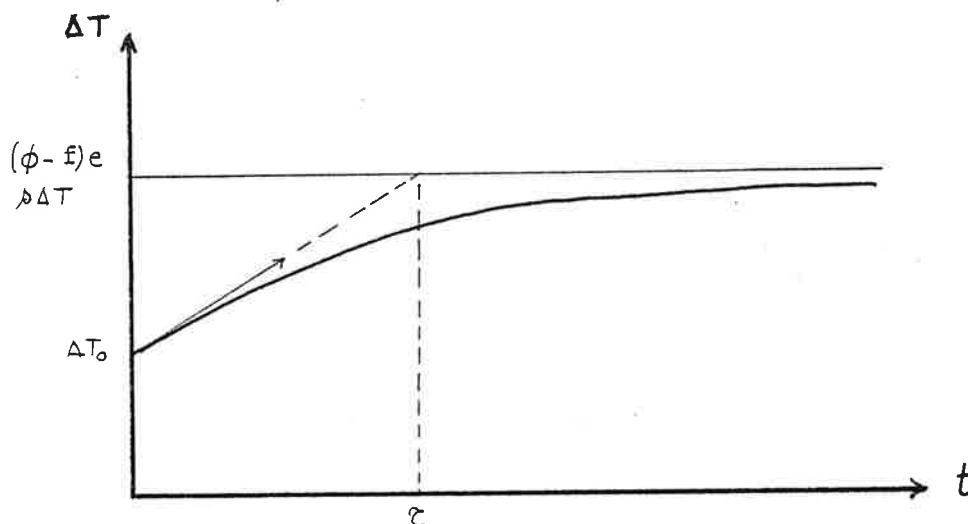


Fig. III.4 Etablissement du régime stationnaire

Nous avons mesuré  $e$  et  $s$ , les caractéristiques géométriques de notre échantillon, la manipulation nous permet d'évaluer  $\phi$  et  $T_c - T_F$ . Pour obtenir une mesure de la conductibilité thermique  $\chi$  de notre échantillon, il suffit maintenant d'évaluer le flux parasite  $f$  et de préciser l'influence des résistances thermiques de contact.

#### b- Evaluation des flux

##### 1° Au niveau de l'échantillon

- Nos échantillons se présentent en général sous forme de disques (voir 3ème partie) de très faibles dimensions (volume inférieur à  $80 \text{ mm}^3$ ). Ils possèdent donc une capacité calorifique très faible. Le terme  $\int_{(ech)} c_p(T_c) \frac{dT_e}{dT} dm_e$  sera

toujours inférieur à 4 mW soit moins de 1% du flux  $\phi_e$ , il s'annulera totalement à l'état stationnaire ( $\phi$  sera en général supérieur à 400 mW).

-  $f_e$  : Les seuls flux parasites possibles proviennent des échanges radiatifs entre les bords de l'échantillon et le milieu environnant :

$$f_e = \epsilon \sigma s_o (T_e^4 - T_o^4)$$

$\epsilon$  : émissivité de l'échantillon

$\sigma$  : constante de Stefan ( $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-12} \text{ W/cm}^2 \text{ K}^4$ )

$s_o$  : surface de la tranche de l'échantillon ( $< 30 \text{ mm}^2$ )

$T_e$  : température de l'échantillon

$T_o$  : température du milieu environnant.

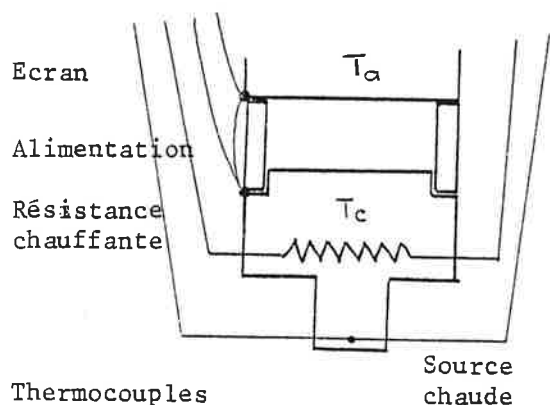
Pour un écart de  $5^\circ$  entre la température de l'échantillon et celle de son environnement, nous aurons :

$T_e$	200 K	300 K	400 K	500 K
$f_e$ (en mW)	0,3	1,0	2,2	4,3

$f_e$  est aussi inférieur à 1% de  $\phi_e$ .

2° Flux parasite au niveau de la source chaude :

. Flux de conduction



La source chaude n'est en contact thermique, échantillon mis à part, qu'avec le manchon de pyrex, les fils qui alimentent la résistance chauffante et les thermocouples.

Les thermocouples sont constitués de fils très fins et leur résistance thermique  $W_1$  est supérieure à  $50000^\circ \text{ C/Watt}$ . Les flux parasites à travers les thermocouples sont totalement négligeables. Les fils qui amènent le courant électrique à la résistance chauffante ne doivent pas être trop fins. Le choix de leur diamètre résulte d'un compro-

Fig. III.5

mis entre la volonté de diminuer les flux de conduction dans ces fils et celle d'y éviter une trop grande dissipation de chaleur par effet Joule. Les fils que nous avons montés possèdent une résistance thermique  $W_2$  supérieure à  $400^\circ\text{C/Watt}$ . La conductibilité thermique du pyrex étant de  $1,3 \text{ W/mK}$  notre manchon oppose à la chaleur une résistance de  $98^\circ \text{ C/Watt}$ .

La résistance thermique  $W$  de ces trois éléments placés en parallèle entre la source chaude et l'écran sera donnée par :

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{W_1} + \frac{1}{W_2} + \frac{1}{W_3} \quad W = 79^\circ \text{ C/Watt}$$

Nous avons aussi déterminé cette résistance thermique expérimentalement au cours d'une manipulation à basse température. Nous avons déjà vu que dans ce cas l'écran thermique reste plus chaud que la source chaude. Le flux  $f$  s'écrit :

$$f = \frac{T_c - T_a}{W} \quad (T_a \text{ température de l'écran}).$$

Lorsque la résistance chauffante fournit un flux  $\phi$  nous avons, conformément à l'équation (III.8) :

$$\phi = \frac{(T_c - T_a)_1}{W} = \chi^s \frac{\Delta T_1}{e}$$

Lorsque nous annulons le flux  $\phi$  ils subsiste un écart de température  $\Delta T_2$  entre les faces de l'échantillon, écart dû au flux parasite

$$- \frac{(T_c - T_a)_2}{W} = \chi^s \frac{\Delta T_2}{e}$$

De ces deux équations nous pouvons tirer la résistance thermique recherchée :  $W$

$$W = \frac{1}{\phi} \left[ (T_c - T_a)_1 - \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2} (T_c - T_a)_2 \right]$$

En procédant de cette façon nous avons obtenu à plusieurs reprises des valeurs qui confirment l'estimation théorique .

$$W = 80^\circ \text{ C/Watt } (\pm 10\%)$$

*Cette résistance thermique n'est pas très importante mais elle est bien connue et reproductible. Il est donc facile d'en tenir compte et l'incertitude qui en résulte est faible.*

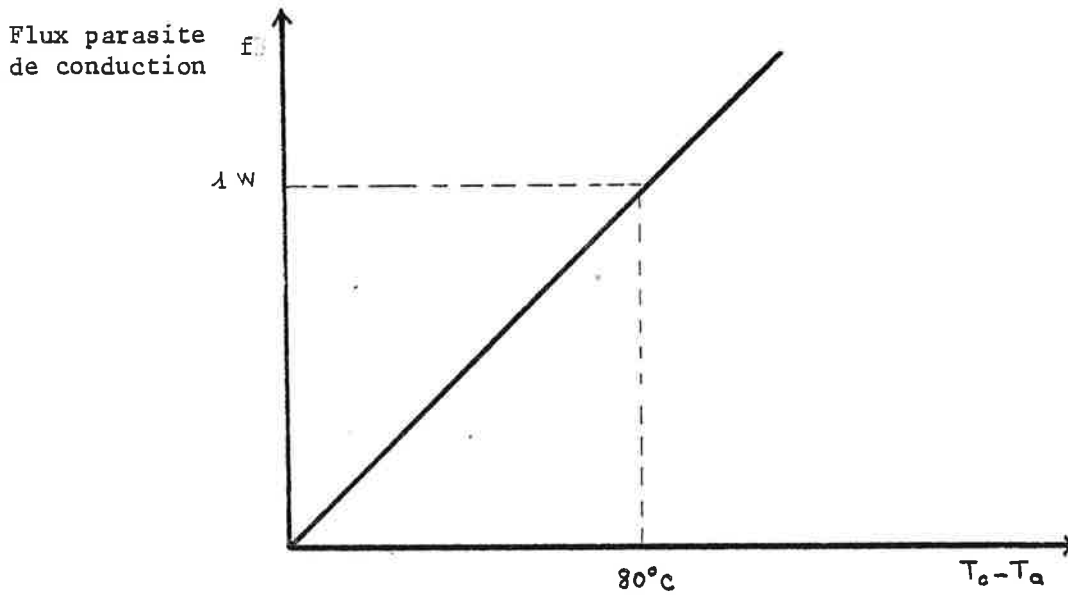


Fig. III.C Ecart entre température source chaude et température écran

Flux parasites rayonnés

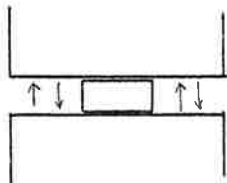
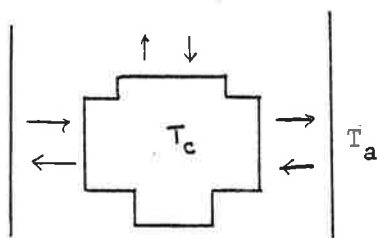


Fig. III.7

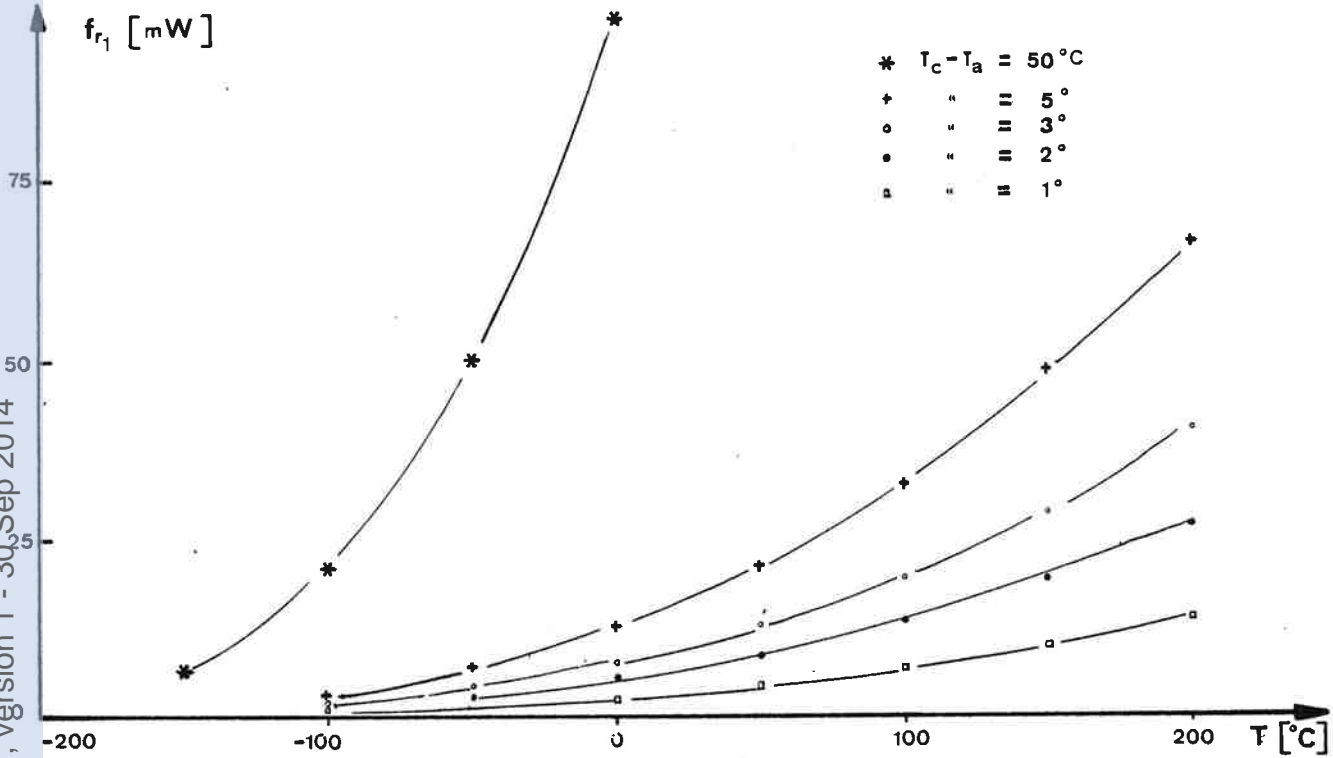
La source chaude peut rayonner :

- vers l'écran thermique
- vers le puits de chaleur, lorsque l'échantillon ne recouvre pas toute la surface en regard.

Le rôle de l'écran est précisément de compenser le rayonnement de la source chaude en en suivant la température. La régulation égalise ces deux températures à 1° C près. Toutefois le cache amovible peut présenter un écart de température de 3° C à 5° C. Les échanges radiatifs sont encore réduits en nickenant aussi bien la source chaude que l'écran, de façon à ramener le coefficient d'émissivité de  $\epsilon \sim 0,8$  à  $\epsilon \sim 0,4$  ou 0,5. La surface radiative est de 14 cm<sup>2</sup>.

Dans ces conditions, le flux parasite de rayonnement s'écrit :

$$f_{r2} = \epsilon s_1 \sigma (T_o^4 - T_a^4)$$



Nous aurons une idée du rayonnement direct  $f_{r2}$  entre les blocs de cuivre en considérant un échantillon dont la section est  $30 \text{ mm}^2$ . Il reste alors  $50 \text{ mm}^2$  en regard.

La figure III.9 indique le flux qui correspond.

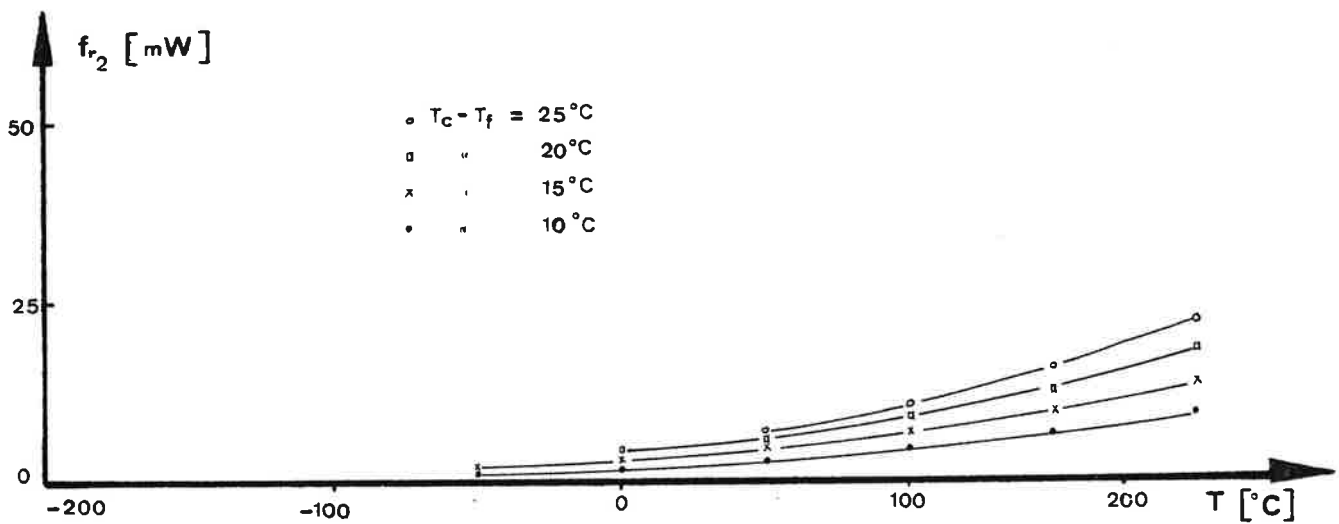


Figure III.9 : Rayonnement entre blocs

tel-01069887, version 1 - 30 Sep 2014



Ce phénomène sera d'autant mieux évité que l'échantillon aura une forme proche de celle des blocs de cuivre (cylindres de 1 cm de diamètre). Il ne faudra pas toutefois qu'il soit plus grand sinon il rayonnera lui même.

L'écran thermique à température régulée est le meilleur moyen de compenser le rayonnement de la source chaude dans la gamme de températures qui nous intéresse. Il y réussit à mieux que 4% près jusqu'à 100° C. Mais *l'incertitude sur la compensation croît rapidement (comme T<sup>4</sup>)*. Elle représente 9% du flux utile à 200° C et 25% à 400° C.

A l'inverse du flux de conduction *il n'est pas possible d'évaluer le flux de rayonnement résiduel* car il suffit d'une très faible variation de la température de l'écran pour inverser ce flux.

#### c- Evaluation des résistances thermiques de contact.

Au départ, nous pensions utiliser notre montage jusqu'à 350° C. Ceci nous a conduit à réaliser les contacts en intercalant une mince feuille d'indium (épaisseur inférieure à 3/100 mm) entre l'échantillon et les blocs de cuivre pour améliorer le contact thermique. En effet, l'indium peut être utilisé comme contact liquide et réalise encore un très bon contact lorsqu'il soude l'échantillon aux pièces de cuivres [1.a.] Cependant, vu la faible épaisseur de nos échantillons, l'indium en fondant réalisait fréquemment des courts-circuits par la tranche de l'échantillon. Nous avons donc été conduits à nous limiter aux températures inférieures à la température de fusion de l'indium (157° C).

Nous avons estimé la résistance thermique du contact obtenu en plaçant une feuille d'indium directement entre les blocs de cuivre, sans échantillon. De cette façon nous avons obtenu 0,3° C cm<sup>2</sup>/Watt. Ceci est nettement supérieur à la résistance thermique que l'on obtiendrait en faisant fondre l'indium, (0,05° cm<sup>2</sup>/Watt) mais reste légèrement meilleur que le contact obtenu avec des corps gras (0,5° cm<sup>2</sup>/Watt).

*Nous corrigerons donc l'influence des résistances thermiques de contact en diminuant  $\Delta T$  de  $2 \times 0,3^\circ \text{ cm}^2/\text{Watt}$ .*

III-5 CONDITIONS LIMITES D'UTILISATION DU MONTAGE  
PRECISION DES MESURES

La précision des mesures est liée à la conception du montage mais aussi aux caractéristiques de l'échantillon, principalement à ses dimensions et à sa résistance thermique. Nous allons estimer cette précision et fixer des limites aux caractéristiques de l'échantillon pour qu'elle reste suffisante.

La mesure de  $\chi$  est obtenue à partir de (III.8) :

$$\chi = \frac{(\phi - f)}{s} \frac{e}{\Delta T}$$

C'est la même équation qui permet de calculer l'incertitude sur cette mesure :

$$\frac{\Delta \chi}{\chi} = \frac{\Delta(\phi - f)}{\phi - f} + \frac{\Delta e}{e} + \frac{\Delta s}{s} + \frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T}$$

a- Evaluation de chaque incertitude

1° Nous mesurons l'épaisseur  $e$  de nos échantillons avec une précision satisfaisante :  $\frac{\Delta e}{e} < 0,5\%$

2° Par contre nous estimons leur section de façon assez approximative lorsque celle-ci n'a pas une forme régulière :

$$\Delta s = 2 \text{ mm}^2$$

Pour que l'incertitude relative ne dépasse pas 10% nous devons éliminer les échantillons dont la section est inférieure à  $20 \text{ mm}^2$ . De tels échantillons occasionneraient aussi des résistances thermiques de contact trop importantes.

Cependant la plupart des mesures qui sont rapportées dans ce travail (voir 3ème partie) ont été faites sur des échantillons frittés de grande dimension. L'incertitude est alors réduite à 2%. Si des mesures doivent être faites sur des échantillons de forme irrégulière, il faudra améliorer la mesure de leur section (agrandissement photographique par exemple).

3° La mesure de  $\Delta T$  doit d'abord être corrigée de l'influence des résistances thermiques de contact. La mesure de chacune des températures comporte elle-même une certaine incertitude. Nous estimons qu'au total, après correction, et sur l'ensemble de la plage 80 K - 450 K l'incertitude sur  $\Delta T$

est inférieure à 1° C. Elle sera meilleure au voisinage de la température ambiante ( $\sim 0,2^\circ$  C).

Pour limiter l'incertitude provenant de la mesure de  $\Delta T$  à 10% nous nous imposerons  $\Delta T > 10^\circ$  C. La puissance nominale de la résistance chauffante est de 5 Watts. Les échantillons devront donc posséder une résistance thermique  $W_e = \frac{e}{XS}$  supérieure à  $2^\circ$  C/Watt. Ceci est toujours vérifié par les échantillons qui nous intéressent.

$\Delta T$  est en général compris entre 10 et  $20^\circ$  C. L'incertitude résultante est donc comprise entre 5 et 10%.

Remarque : Pour ne pas nuire à leur contact thermique, nous n'avons pas isolé électriquement les thermocouples des blocs de cuivre. Mais cela nous interdit de faire des mesures différentielles. Des essais sont actuellement en cours pour mesurer  $\Delta T$  avec plus de précision.

4° Le flux  $\phi$  est mesuré à mieux que 1% près mais il est plus difficile de tenir compte du flux parasite  $f$ . Pour ce dernier, il faut distinguer entre les basses températures ( $< 250$  K) où il est essentiellement dû à la conduction, et les hautes températures ( $T > 300$  K) où le rayonnement prédomine.

. A basse température, on évalue  $f$  par :  $f = \frac{T_e - T_a}{W}$  mais il faut tenir compte de l'erreur sur cette évaluation ; nous l'estimons à 10%. Pour un flux utile de 400 mW on aura :  $\frac{\Delta f}{\phi - f} = 0,3 (T_a - T_c) \%$  soit une incertitude de 5% pour un écart  $T_a - T_c$  de  $20^\circ$  C.

. A haute température, c'est la figure III.8 qui permet de donner une limite supérieure à la valeur de  $f$ .

Pour un flux utile de 400 mW l'incertitude sur la détermination de  $\phi - f$  est de :

1,5% à 300 K

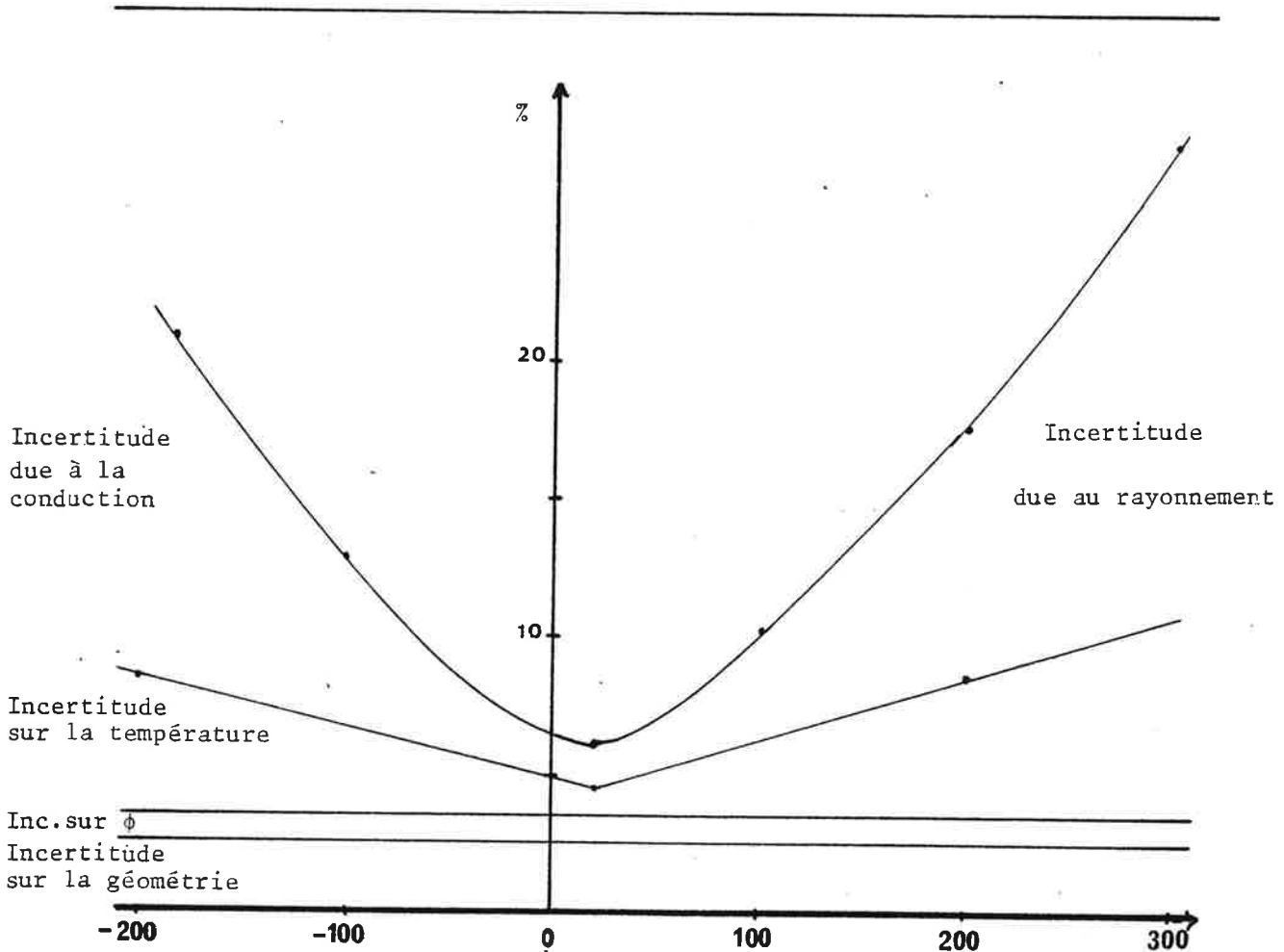
9% à 500 K

17% à 600 K

Plus un échantillon est thermiquement résistant et plus le flux a tendance à se disperser dans les résistances thermiques parasites de fuite. Nous avons choisi de nous limiter à des échantillons dont la résistance thermique est inférieure à  $80^\circ$  C/Watt. La constante de temps correspondante sera  $\tau = 80 \times 11 = 880$ s soit 15 minutes. C'est une raison supplémentaire pour ne pas tenter de mesures sur des échantillons plus résistants. Lorsque nous aurons affaire à des échantillons plus résistants, il suffira de diminuer leur épaisseur pour les ramener

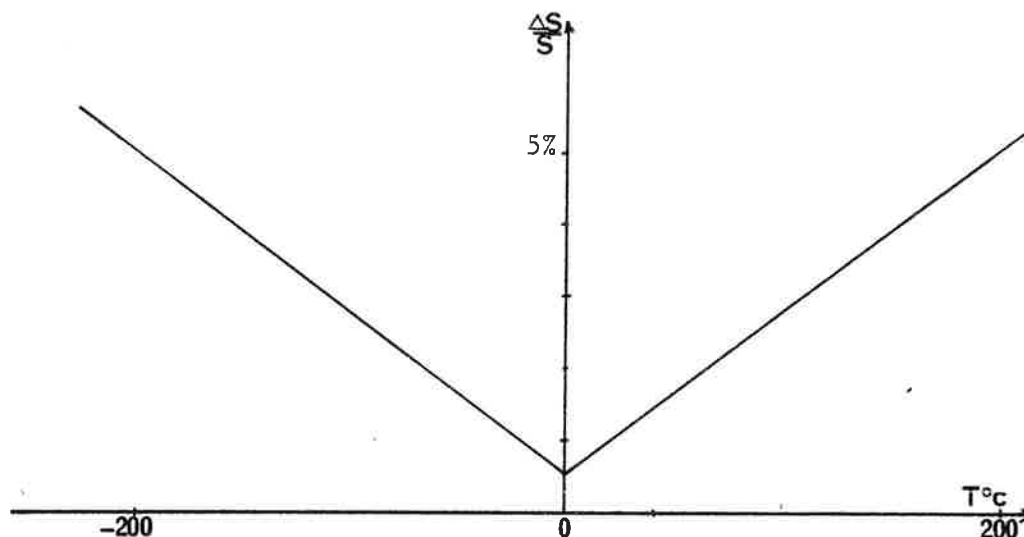
dans les limites convenables.

b- Incertitude globale sur la mesure de la conductibilité thermique dans le cas d'un échantillon de 1 cm de diamètre,  $\Delta T = 20^\circ \text{ C}$ ,  $\phi = 400 \text{ mW}$ ,  $T_c - T_a = 2^\circ \text{ C}$ .



c- Incertitude sur la mesure du coefficient de Seebeck

L'incertitude sur la mesure de  $S$  provient presque exclusivement de l'incertitude sur la mesure de  $\Delta T$ . En effet, nous mesurons la f.e.m. de Seebeck à 0,5% près.



Le puits de chaleur est électriquement relié à la masse. Les résistances d'isolement entre la source chaude et la masse sont légèrement supérieure à  $10^9 \Omega$ . L'impédance d'entrée du voltmètre est de  $10^{10} \Omega$  dans l'échelle utilisée. La résistance électrique des échantillons ne devra donc pas dépasser quelques mégohms.

### III-6 AUTOMATISATION

Le déroulement des manipulations a été entièrement automatisé au moyen d'un calculateur Hewlett Packard 9825 et d'une centrale de mesure H.P.

#### a- Intérêt de l'automatisation

1° La mesure de  $\chi$  nécessite la régulation simultanée de 3 températures et la mesure de deux autres. La consigne de température du puits de chaleur reste fixe au cours d'une mesure mais celle des deux autres régulations doit suivre la température de la source chaude.

2° L'état stationnaire est souvent très long à s'établir (jusqu'à ..

2 heures). Il est fastidieux, et c'est une perte de temps certaine, de surveiller le montage pendant ce temps.

3° Au contraire les mesures de S sont effectuées au cours d'un balayage en température. Il est alors important de faire l'ensemble des mesures rapidement, avant que la température moyenne ait eu le temps de varier sensiblement.

4° Le calculateur transforme presque instantanément les données brutes (f.e.m. de thermocouples, f.e.m. de Seebeck, tension aux bornes d'une sonde de platine ...) en données explicites : S,  $\chi$ , T. De plus il permet de tracer ces grandeurs au fur et à mesure de la manipulation. De cette façon toute anomalie peut être décelée immédiatement.

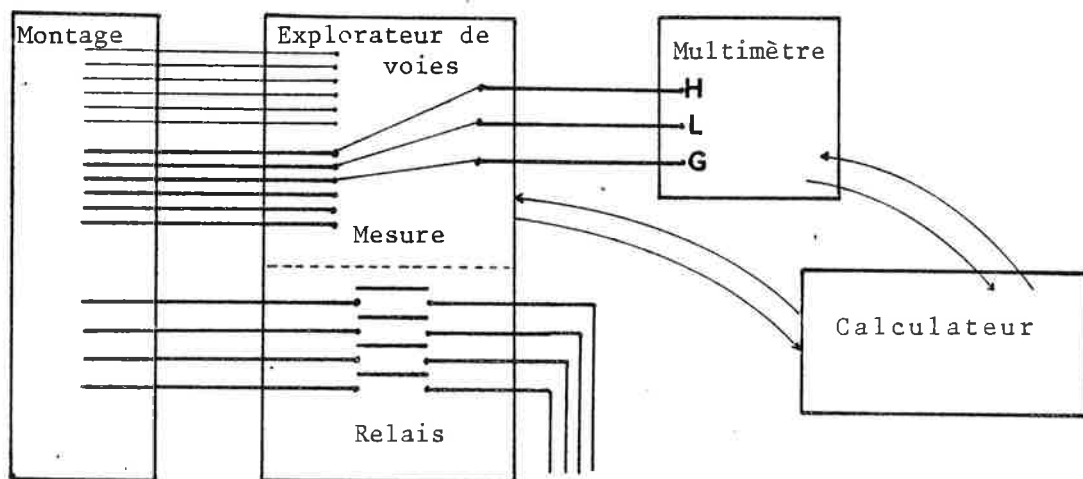
5° Si l'on s'intéresse en particulier à un domaine étroit de température où se produit un phénomène particulier, le calculateur permet de faire un ensemble de mesures très rapprochées (toutes les 5 secondes environ).

#### b- Principe

Le calculateur observe et contrôle la manipulation par l'intermédiaire d'un explorateur de voies (scanner HP 3495 A) et d'un multimètre programmable (HP 3490 A).

Pour effectuer une mesure, le calculateur commande à l'explorateur de voies de commuter la tension correspondante vers l'entrée du multimètre. Quand l'explorateur annonce que l'ordre est exécuté, le calculateur demande au voltmètre de faire une mesure et de la lui communiquer.

Pour agir sur la manipulation le calculateur dispose, dans une autre partie de l'explorateur de voies, d'un ensemble de relais de puissance qui lui permettent d'ouvrir ou de fermer des circuits, ceux des enroulement chauffants de régulation par exemple.



SCHEMA DE PRINCIPE

c- L'organigramme

Avant de commencer la manipulation le calculateur a besoin de certains renseignements : caractéristiques géométriques de l'échantillon, plage de température à étudier, intervalle de température entre deux mesures.

Ensuite commence véritablement la manipulation : le calculateur lit, par l'intermédiaire de l'explorateur de voies et du multimètre, l'ensemble des tensions qui lui permettent d'observer la manipulation. Certaines de ces tensions sont converties en températures. Ces températures sont comparées entre elles pour décider quels enroulements chauffants devront être alimentés pour réguler les trois températures pour lesquelles c'est utile.

L'étape suivante consiste à vérifier si les différentes régulations de température sont bien réalisées. Sinon le même processus recommence après avoir calculé  $S$  et mis sa valeur en mémoire si la température moyenne a augmenté de  $1^{\circ} C$  depuis la dernière valeur stockée. Si les régulations sont réalisées, commence l'enregistrement de 500 valeurs successives de  $\Delta T$ , grâce auxquelles on vérifie que

l'évolution a bien la forme prévue par l'équation (III.6).

Un calcul de régression linéaire permet de déterminer si le régime stationnaire est atteint. Lorsque c'est le cas la valeur de  $\chi$  est calculée et mise en mémoire. La température de consigne du puits de chaleur est alors modifiée, de façon à commencer une nouvelle mesure.

Une description plus détaillée des différents blocs-programmes se trouve en annexe.



BIBLIOGRAPHIE DE LA DEUXIEME PARTIE

- 1 R.R. HEIKES, R.W. URE Jr, *Thermoelectricity : Science and Engineering Interscience, New-York, 1961*
  - a- Chap. 10 : J.E. BAUERLE, P.H. SUTTER, R.W. URE Jr , *Measurements of properties of thermoelectric materials, p. 285-337*
- 2 H.J. GOLDSMID, *Thermoelectric refrigeration Heywood-Temple Press Book s., Londres, 1964*
- 3 P.H. EGLI, *Thermoelectricity, J. Wiley and Sons, New-York, 1960*
  - a- Chap. 14 : T.C. HARMAN, J.H. CAHN, M.J. LOGAN, *Measurement of thermoelectric properties by using Peltier heat, p. 235-255*
  - b- Chap. 16 : P.H. SIDLES, G.C. DANIELSON, *Thermal diffusivity measurements at high temperatures, p. 271-287*
  - c- Chap. 17 : G. ABELES, *Thermal conductivity of Germanium in the temperature range 300 K to 1080 K, p. 288-294*
  - d- M. BETTMAN, J.E. SCHNEIDER, *On the heat conductivity of indium antimonide and on the longitudinal flow method of measuring it, p. 295-306*
  - e- Chap. 20 : D.C. GINNINGS, *Standards of heat capacity and thermal conductivity, p. 320-41*
- 4 J.R. DRABBLE, H.J. GOLDSMID, *Thermal conductivity in semiconductors Pergamon Press*

- 5 J.P. BARDON, *La mesure des températures de surface par contact*  
*Rencontre annuelle de la S.T.F., La Baule, 1975, p. A1-A22*
- 6 Leo GIRAUDIER, *Contribution à l'étude d'une méthode de mesures simultanées et indépendantes de grandeurs thermiques et électriques*  
*Thèse d'Université, Paris, Juillet 1968 dans Entropie n° 24 (Nov. Dec.1968)*  
*n° 25 (Janv. Fev. 1969) n° 26 (Mars, Av. 1969)*
- 7 J.M. DAROLLES, *Etude de la conversion de l'énergie à partir de thermoéléments réfractaires Bore-Silicium*  
*Thèse de 3ème cycle, Montpellier, Déc. 1977*
- 8 G. WEILL, *Appareillages de mesure de la conductivité thermique des semi-conducteurs - I Généralités ; méthode des fluxmètres.*  
*J. Phys. Rad., Phys. Appl., 23, suppl. au n° 3, 15A-20A, 1962*
- 9 D. BIDEAU, J.P. TROADEC, J.L. MEURY, G. ROSSE, DANG TRAN QUAN,  
*Mesure simultanée du pouvoir thermoélectrique et de la conductivité thermique de petits échantillons de 100 à 300 K*  
*Rev. Phys. Appl., 13, 415-418 (1978)*
- 10 J. FRANCL, W.D. KINGERY, *J. Amer-Ceram. Soc. Part. II, 37, 80 (1954)*
- 11 W.D. KINGERY, *J. Amer. Ceram. Soc., Part. II, 37, 88 (1954)*
- 12 Z. MIHAILOVIC, G. NAUDET, *Méthode de mesure de la conductibilité thermique des matériaux réfractaires bons conducteurs électriques*  
*Rev. Phys. Appl. 5, 869-75 (1970)*
- 13 T.C. HARMAN, J.H. CAHN, M.J. LOGAN, *Measurement of thermal conductivity by utilisation of the Peltier effect*  
*J. Appl. Phys., Vol. 30, 1351-9 (1959)*  
*Repris de façon plus complète dans 3a*
- 14 R. SIMON, R.T. BATE, E.H. LO GHER, *Measurement of thermal conductivity by using the Peltier Effect. II Correction for wire radiation and determination of specimen radiation emissivity*  
*J. Appl. Phys., Vol. 31, 2160-4 (1960)*

- 15 R. SIMON, J.H. CAHN, J.C. BELL, *Uniformity of electrical current flow in cylindrical semiconductor specimens with cylindrical metallic end caps*  
*J. Appl. Phys.*, Vol. 32, 46-7 (1961)
- 16 S.V. AIRAPETYANTS, *Measurement of the thermoelectric properties of semiconductors at high temperatures by the Harman method*  
p. 28-31 dans *Thermoelectric properties of semiconductors* (V.A. KUTASOV)  
Consultants bureau, New-York 1964
- 17 G. PEGNA, A. CONGIU, *A new method of measuring the thermoelectric figure of merit*  
*Rev. Phys. Appl.*, 10, 177-8 (1975)
- 18 B. ABELES, G. D. CODY, D.S. BEERS, *Apparatus for the measurement of the thermal diffusivity of solids at high temperatures*  
*J. Appl. Phys.*, Vol. 31, 1585-92 (1960)
- 19 B. SUNDQVIST, G. BACKSTROM, *Thermal conduction of metals under pressure*  
*Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 47, 177-82 (1970)
- 20 J.L. JACQUEMIN, *Mesure de la conductivité thermique et du pouvoir thermoélectrique de GaSb entre 77 K et 900 K*  
*Thèse de 3ème cycle, Montpellier, Avril 1970*
- 21 W.J. PARKER, R.J. JENKINS, C.P. BUTLER, G.L. ABBOTT, *Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity*  
*J. Appl. Phys.*, Vol. 32, 1679-84 (1961)
- 22 R. BOWERS, R.W. URE, J.E. BAUERLE, A.J. CORNISH, *InAs and InSb as thermoelectric materials*  
*J. Appl. Phys.*, Vol. 30, 930-4 (1959).

T R O I S I E M E   P A R T I E

ETUDE DES PROPRIETES THERMOELECTRIQUES

DES COMPOSES  $\text{AgTTe}_{1-x}\text{Se}_x$

RAPPEL DES CARACTERISTIQUES  
DES THERMOELEMENTS EXISTANTS



## C H A P I T R E I

### ETUDE DES COMPOSES $\text{AgTlTe}_{1-x}\text{Se}_x$

Le laboratoire du Professeur PISTOULET s'intéresse depuis de nombreuses années aux possibilités de développement de la conversion thermoélectrique.

C'est ainsi que, à la suite des travaux de Golikova et al [1, 2], l'attention de ce laboratoire s'est portée sur les composés du bore. Une collaboration s'est établie avec le laboratoire des Ultraréfractaires d'Odeillo-Font Romeu pour étudier les borures de silicium riches en bore. Il a été montré [3] que ces composés permettent de réaliser de très bons thermoéléments de type p aux très hautes températures ( $ZT_c = 2,2$  à 1800 K). De plus, le rendement de Carnot d'un appareil fonctionnant entre 300 et 1800 K atteint 83%, par contre sa réalisation se heurte à de nombreux problèmes technologiques. Un autre obstacle s'est présenté : il n'a pas été possible de réaliser un élément qui reste de type n à haute température.

Par ailleurs, il semble que le besoin le plus marqué pour des thermoéléments plus performants se situe dans une gamme de températures beaucoup plus proches de la température ambiante. Nous avons donc été amenés à réorienter nos recherches dans ce sens.

Au voisinage de la température ambiante les meilleurs thermoéléments connus dérivent du tellure de Bismuth ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) alors qu'entre 300° C et 600° C ils dérivent du tellure de plomb (PbTe). Ces composés et leurs dérivés ont été

étudiés de façon systématique et toutes les recherches menées dans les années 1955 à 1962 n'ont pas permis d'améliorer beaucoup leurs propriétés. Pour que la thermoélectricité puisse faire un pas nouveau, il sera sans doute nécessaire d'explorer une autre gamme de matériaux.

Des études ont aussi été engagées sur certains composés ternaires et en particulier ceux de la forme  $ABX_2$  où A appartient au groupe I de la table périodique (Cu ...), B au groupe III ou au groupe V (In, Sb ...) et X au groupe VI (Te ...) (Cf. [6]). Parmi ceux-ci le composé  $AgSbTe_2$  s'est révélé intéressant aux températures moyennes bien qu'il n'ait pas été possible d'ajuster sa conductivité ni de préparer un élément de type n. Par ailleurs la société 3M a mis au point et commercialisé sous la dénomination TPM.217 un matériau dont la formule chimique est :  $Cu_{1,97}Ag_{0,03}Se_{1,008}$ . Tout ceci montre que les composés ternaires et en particulier ceux des types I-III-VI ou I-V-VI peuvent revêtir un certain intérêt. Il existe donc là un champ d'investigations large et prometteur.

Or le laboratoire du Professeur MAURIN (ERA314 Chimie Minérale) avait entrepris des études physicochimiques sur des chalcogénures ternaires appartenant aux systèmes :  $AgTlX$  et  $CuTlX$  ( $X = S, Se, Te$ ). Un travail bibliographique sur ces corps indiquait qu'un brevet avait été déposé à propos des propriétés thermoélectriques du composé  $AgTlS$  [5] et que le composé  $AgTlTe$  possédait un coefficient de Seebeck important [6]. Ces indices nous ont conduits à penser qu'un travail plus approfondi dans cette voie peut avoir quelques chances de succès.

Il était donc logique qu'une collaboration s'établisse pour étudier ces matériaux et essayer de les optimiser. La première phase de cette collaboration, objet de ce mémoire, a porté sur les composés du type  $AgTlTe_{1-x}Se_x$ . L'étape suivante portera sur les composés cuivrés. Dans ce cadre les échantillons que nous avons étudiés ont été préparés par Mlle Pradel, MM Brun et Tedenac, qui ont aussi effectué des mesures de conductivité.

#### I-1 PREPARATION DES ECHANTILLONS [7]

Les éléments, pesés au dixième de milligramme, sont placés dans un tube de silice qui est ensuite scellé sous un vide de  $10^{-3}$  Torr. Ce tube subit alors le cycle thermique suivant :

- chauffe et maintient 48 h à  $650^\circ C$
- refroidissement de  $16^\circ$ /heure



Cristaux de AgTe obtenus par la méthode de Bridgman (1 graduation = 1mm)

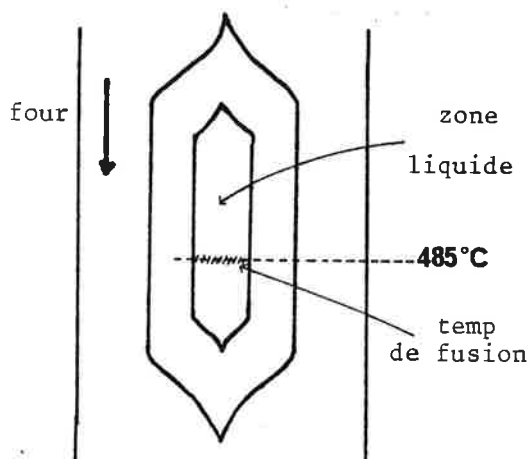




- recuit d'une semaine à 400° C.

On obtient ainsi un lingot constitué de petits cristaux. Leur taille n'est pas suffisante pour réaliser des mesures électriques ou thermiques, aussi faut-il un traitement complémentaire.

#### Préparation de monocristaux par la méthode de Bridgman



Le matériau obtenu précédemment est finement broyé puis placé dans un tube de silice scellé sous vide. Ce tube est lui-même placé dans un autre tube que l'on scelle aussi sous vide. L'ensemble est porté dans un four et l'on fait fondre le produit. On fait descendre lentement l'ensemble (0,35 ou 0,5 mm/heure). Au voisinage de la température de solidification, le four présente un gradient d'environ 0,5°/mm.

Cette méthode permet d'obtenir, dans la partie moyenne du tube, de gros cristaux dont certains sont séparés par des fissurations.

#### Préparation d'échantillons frittés

Le matériau obtenu lors de la première étape est finement broyé et la poudre est introduite dans un moule de frittage où elle subit une pression de 12 tonnes/cm<sup>2</sup> pendant quelques minutes. La pastille est alors introduite dans un tube de silice scellé sous vide et subit un recuit de un mois à 200° C.

### I-2 ETUDE DE AgTlSe

a- La conductivité  $\sigma$  de ce composé a été mesurée entre -60 et + 240° C sur un polycristal (figure 1). Sa valeur à température ambiante est faible :

$$\sigma = 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ (}\Omega\text{m)}^{-1} \quad \text{à } 25^\circ \text{ C}$$

Cette mesure fait apparaître deux zones :

- A basse température ( $T < - 10^\circ \text{ C}$ ) la conductivité reste pratiquement constante, ce qui correspond probablement à l'épuisement d'un niveau accepteur.

- A partir de la température ambiante  $\sigma$  croît selon une énergie d'activation

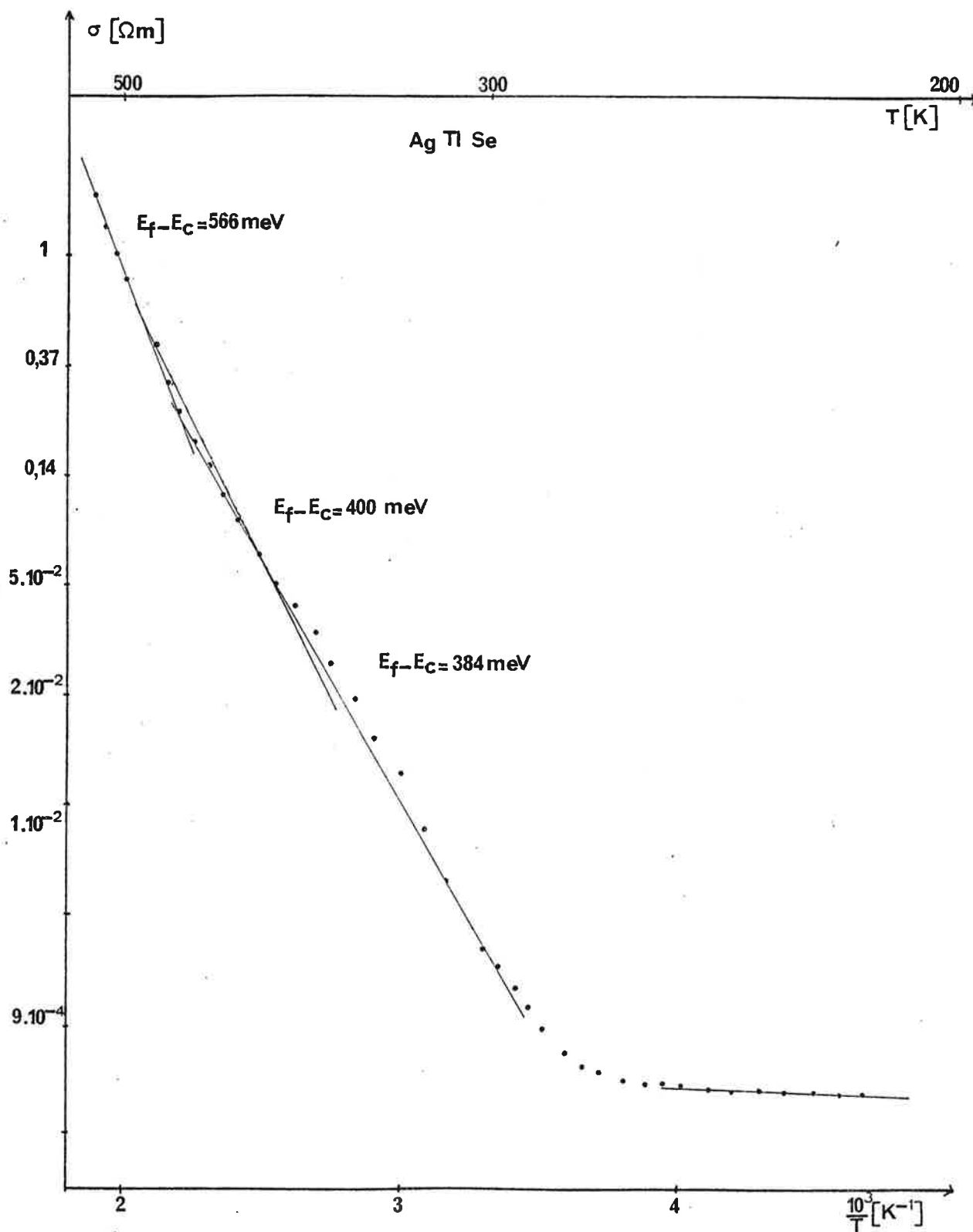


Figure 1 : Conductivité de AgTlSe

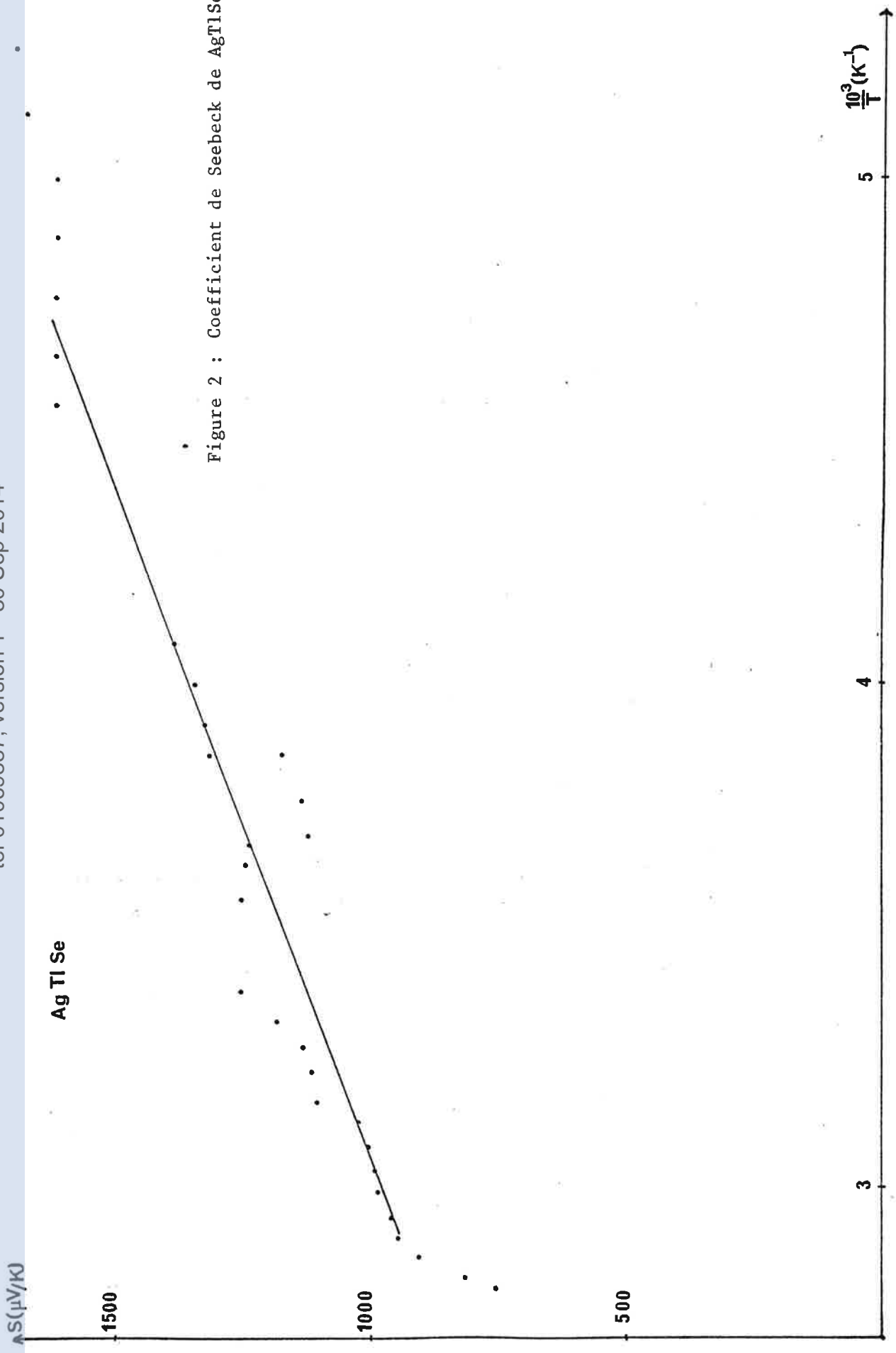


Figure 2 : Coefficient de Seebeck de AgTlSe

de 400 meV environ. Cela peut être dû soit à l'influence d'un niveau accepteur plus profond, soit à l'apparition du régime intrinsèque. Il est même possible que les deux régimes existent l'un après l'autre. On distingue en effet un léger coude vers 180° C. La partie inférieure (énergie d'activation 385 meV si  $\alpha = -1/2$ , 275 meV si  $\alpha = 3/2$ ) correspondrait à un niveau accepteur, tandis que la partie supérieure (énergie d'activation 570 meV) correspondrait au régime intrinsèque ou même à un second niveau d'impuretés plus profond.

b- En utilisant l'effet Hall nous avons déterminé la densité de porteurs à température ambiante sur un autre échantillon. L'échantillon étudié est de type p. Il s'agit donc de trous.

$$p = 1,1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3} \quad \text{à } 25^\circ \text{ C}$$

Cette faible densité contribue à expliquer la faible conductivité de ce composé.

La mobilité de Hall vaut :  $\mu_H = 56 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

Des mesures analogues à 77 K ont donné :

$$p = 1,2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$$
$$\mu_H = 22 \text{ cm}^2/\text{Vs}$$

c- Nous avons mesuré le coefficient de Seebeck S entre -80 et + 90° C (figure 2). Ses valeurs sont très élevées

$$S = + 1200 \text{ } \mu\text{V/K} \quad \text{à température ambiante}$$

et décroissent lentement avec la température. On peut en estimer l'"énergie d'activation" à environ 370 meV. La coïncidence entre cette valeur et celle issue de la conductivité nous incite à penser que l'on a affaire au remplissage d'un niveau accepteur plutôt qu'au régime intrinsèque. Toutefois cette mesure, effectuée avec le montage initial, comporte une incertitude importante.

d- La mesure de conductibilité thermique indique une valeur extrêmement faible, comparable à celle des meilleurs isolants thermiques (figure 3)

$$\chi \sim 0,25 \text{ W/mK} \quad \text{à température ambiante}$$

Toutefois la faible section du monocristal disponible ( $19 \text{ mm}^2$ ) et des perturbations au cours de la manipulation introduisent une incertitude importante ( $\pm 30\%$ ). Cette mesure a d'ailleurs aussi été effectuée avec le montage initial.

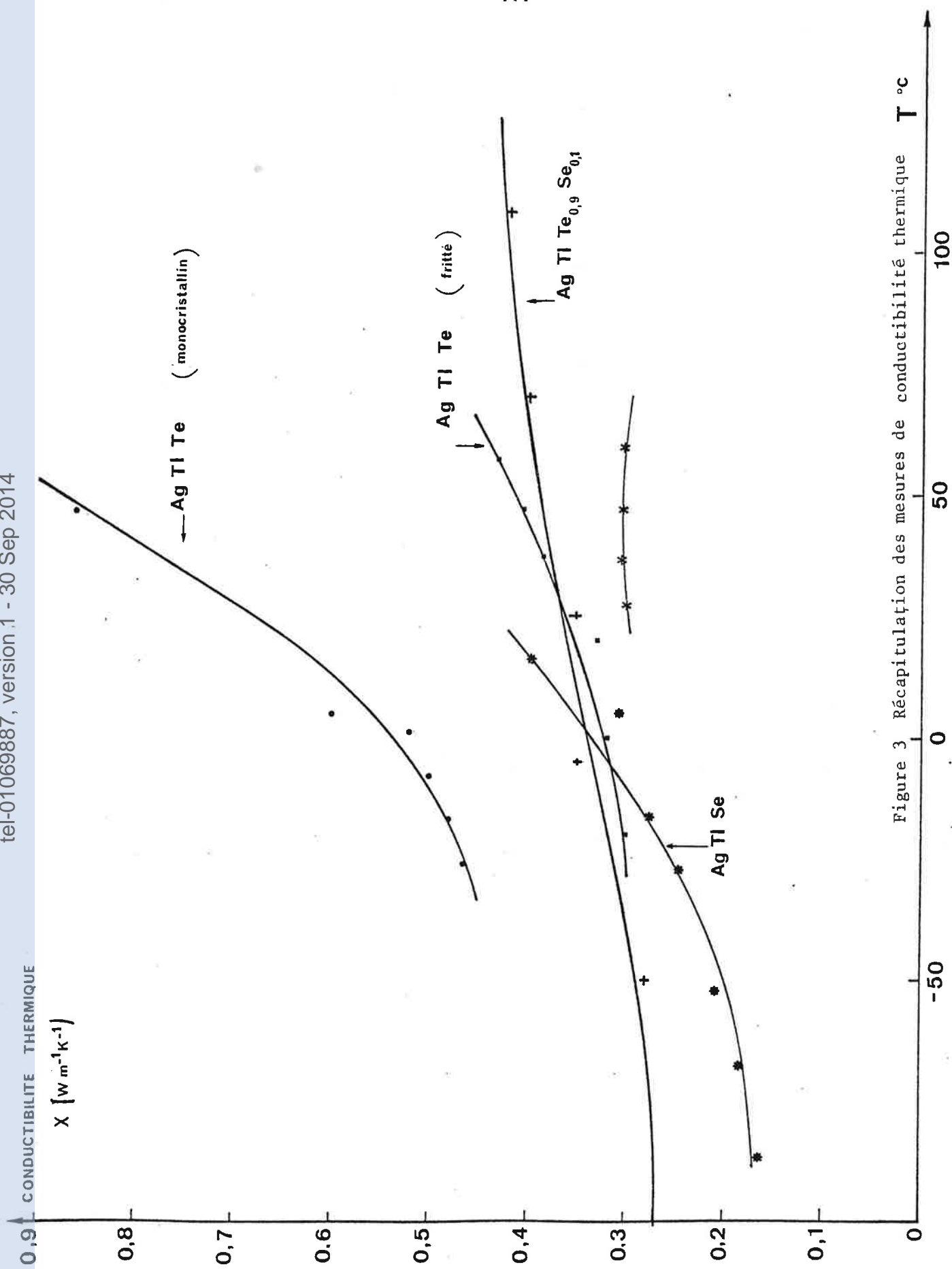


Figure 3 Récapitulation des mesures de conductibilité thermique T °C

e- Estimation du Facteur de Mérite Maximal  $(ZT)_{\max}$

A température ambiante les caractéristiques de l'échantillon étudié sont :

$$S = 1200 \mu\text{V/K}$$

$$\sigma = 1,24 / 10^{-3} (\Omega\text{m})^{-1}$$

$$\chi = 0,25 \text{ W/mK}$$

ce qui correspond à : 
$$\frac{Z}{ZT} = \frac{7,1 \cdot 10^{-9} \text{ K}^{-1}}{2,1 \cdot 10^{-6}}$$

La valeur du coefficient de Seebeck ainsi que la densité de porteurs indiquent que cet échantillon est largement sous-dopé. Estimons le facteur de mérite maximal que l'on obtiendrait en le dopant correctement.

- Dans un premier temps, nous avons fait ce calcul en nous appuyant sur les résultats théoriques de Ioffe :

Pour ramener le coefficient de Seebeck de  $\frac{1200}{86,25} \text{ k/q} = 13,9 \text{ k/q}$  à  $2 \text{ k/q}$ , il faut introduire suffisamment d'impuretés pour diminuer  $E_F - E_v$  de  $11,9 \text{ kT}$ . Cela aura pour effet de multiplier la conductivité par  $\frac{\exp(13,9)}{\exp(2)}$

$$Z_{\max} = Z \times \left( \frac{S_{\text{opt}}}{S} \right)^2 \times \frac{\sigma_{\text{opt}}}{\sigma} = Z \times \left( \frac{2}{13,9} \right)^2 \times \exp(11,9)$$

$$\frac{Z_{\max}}{Z} = \frac{2,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}}{6,5 \cdot 10^{-3}} \text{ à } 300 \text{ K}$$

- Nous avons ensuite voulu affiner cette estimation en utilisant les méthodes de Chasmar et Stratton et de Simon.

La formule de Wasscher nous donne directement

$$\beta \exp(\alpha) = \left( \frac{k}{q} \right)^2 \frac{\sigma T}{\chi_{\text{ph}}} \exp \left( \frac{|S|}{k/q} - \frac{5}{2} \right)$$

soit Soit  $\beta \exp(\alpha) = 10^{-3}$

Les courbes de Chasmar et Stratton n'ont pas été tracées pour d'aussi faibles valeurs de  $\beta \exp(\alpha)$ . Nous devons recourir à l'extrapolation pour obtenir :

$$\begin{aligned} \frac{(ZT)_{\max}}{Z} &= 5 \cdot 10^{-3} & \text{si } \alpha = -1/2 \\ \frac{(ZT)_{\max}}{Z} &= 40 \cdot 10^{-3} & \text{si } \alpha = +3/2 \end{aligned} \quad \text{à } 300 \text{ K}$$

Pour utiliser les courbes de Simon, il suffit de calculer le rapport :

$$\frac{\chi}{\sigma T} = \frac{0,25}{1,24 \cdot 10^{-3} \times 300} = 0,67 \text{ (V/K)}^2$$

Simon n'a tracé ses courbes que pour  $\frac{\chi}{\sigma T} = 10^{-5} \text{ (V/K)}^2$  et  $S < 1000 \text{ } \mu\text{V/K}$ . Le point qui représente notre échantillon sort donc largement de ce cadre.

Par une nouvelle extrapolation, nous avons :

$$(\underline{ZT})_{\text{max}} = 6 \cdot 10^{-3} \quad \text{si} \quad \alpha = -\frac{1}{2}$$

L'extrapolation est plus difficile pour  $\alpha = \frac{3}{2}$ . On peut tout de même estimer :

$$(\underline{ZT})_{\text{max}} \neq 40 \cdot 10^{-3} \quad \text{dans ce cas.}$$

Les calculs de Simon et ceux de Chasmar et Stratton ont les mêmes fondements. Il est donc logique qu'ils aboutissent aux mêmes résultats ! La différence avec les résultats du calcul selon Ioffe a pour origine la prise en compte de la dégénérescence et de la contribution électronique à la conductivité thermique lorsque l'on approche du dopage optimum.

Quelle que soit l'approche utilisée et le mode de diffusion supposé, le facteur de mérite maximal estimé ne dépasse pas  $4 \cdot 10^{-2}$  alors que celui des matériaux actuellement utilisés est compris entre 0,5 et 1. *Il semblerait donc que ce composé ne puisse pas présenter un grand intérêt du point de vue de la conversion thermoélectrique.* C'est d'ailleurs pour cela que le point représentatif de notre échantillon se trouvait à l'extérieur des courbes tracées par Simon ou par Chasmar et Stratton. *Remarquons toutefois que là valeur du coefficient de Seebeck a une forte influence et qu'il suffirait d'une erreur de 20% pour modifier l'estimation de  $(ZT)_{\text{max}}$  d'un facteur 15 !* Or les mesures sur AgTlSe ont été faites avec le montage primitif et pourraient comporter une telle incertitude. En particulier l'influence des résistances thermiques de contact peut conduire à sous-estimer S.

Nous avons aussi essayé d'estimer le facteur de mérite maximal à partir des mesures de densité de porteurs et de conductivité effectuées sur un autre échantillon. Sur le premier échantillon, nous avons déterminé qu'à température ambiante, nous avons affaire à un régime d'activation dû à un niveau accepteur situé à environ 370 meV de la bande de valence si  $\alpha = -1/2$  et à 275 meV si  $\alpha = 3/2$ . En supposant qu'il en est de même dans le deuxième échantillon, nous pourrions écrire :  $p = N_v \exp(\eta)$  et donc :

$$N_v = p \exp(-\eta) \quad \text{soit} \quad \underline{N_v} = 1,8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad \text{si} \quad \alpha = -1/2$$

Ce nombre équivalent d'états correspond à une masse effective de densité d'états pour les trous de :  $m_p^* = 0,8 m_0$ .



Si  $\alpha = 3/2$  nous aurons  $N_v = 4,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et  $m_p^* = 0,07 m_0$

Nous connaissons donc tous les facteurs de  $\beta$  :

$$\beta = (k/q)^2 \frac{N_v q \mu T}{\chi_{ph}}$$

Nous obtenons :

$$\beta = 0,14 \quad \text{si } \alpha = -\frac{1}{2}$$

$$\beta = 3,5 \cdot 10^{-3} \quad \text{si } \alpha = +\frac{3}{2}$$

En observant la courbe (II.5) de la première partie, nous en déduisons :

$$\underline{(ZT)_{max}} = 0,5 \quad \text{si } \alpha = -1/2$$

$$\underline{(ZT)_{max}} = 0,25 \quad \text{si } \alpha = 3/2$$

*Bien que les valeurs obtenues ainsi soient nettement plus optimistes que celles issues du premier échantillon et des mesures de S, il semble que le facteur de mérite maximal ne puisse dépasser  $(ZT)_{max} = 0,5$ . Même s'il est difficile de conclure définitivement AgTlSe paraît moins intéressant que les matériaux actuellement utilisés.*

### I-3 ETUDE DE AgTlTe

a- La conductivité  $\sigma$  de ce composé a été mesurée entre la température ambiante et 250° C sur deux échantillons monocristallins issus de lingots différents et sur un échantillon obtenu par frittage de poudres (figure 4).

Les valeurs de conductivité à température ambiante sont très nettement supérieures à celles observées sur AgTlSe (5 ordres de grandeur) :

monocristal 1	$\sigma = 128 (\Omega m)^{-1}$
monocristal 2	$\sigma = 96 (\Omega m)^{-1}$
fritté	$\sigma = 320 (\Omega m)^{-1}$

Comme cela a déjà été signalé par Black et Banks [6] ainsi que par Gardes [7] l'allure de variation s'apparente à celle des semiconducteurs.

Les trois courbes présentent une énergie d'activation très voisine :

monocristal 1	$E_F - E_v = 165 \text{ meV}$
monocristal 2	$E_F - E_v = 172 \text{ meV}$
fritté	$E_F - E_v = 167 \text{ meV}$

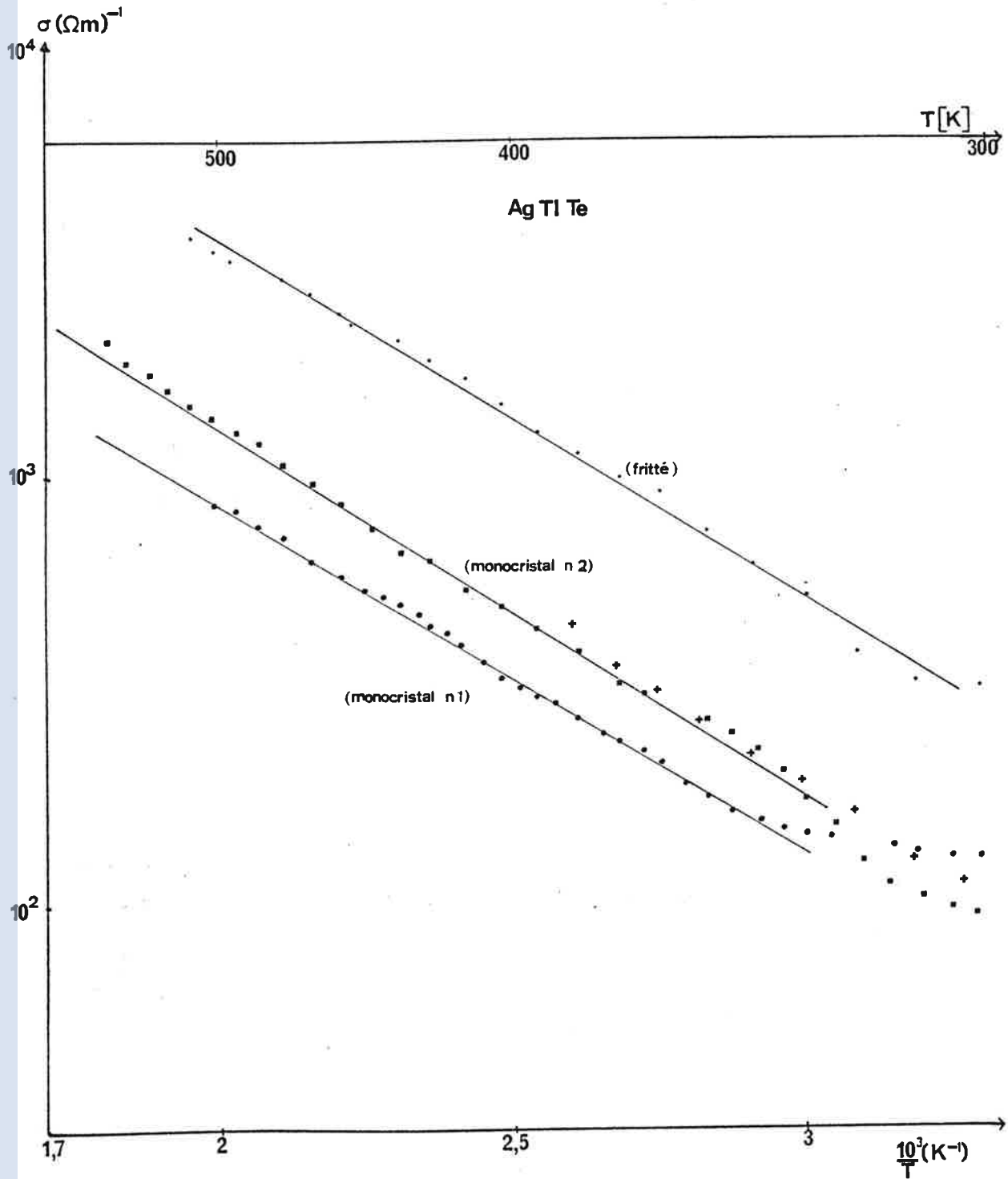


Figure 4 : Conductivité de AgTlTe

tel-01069887, version 1 - 30 Sep 2014

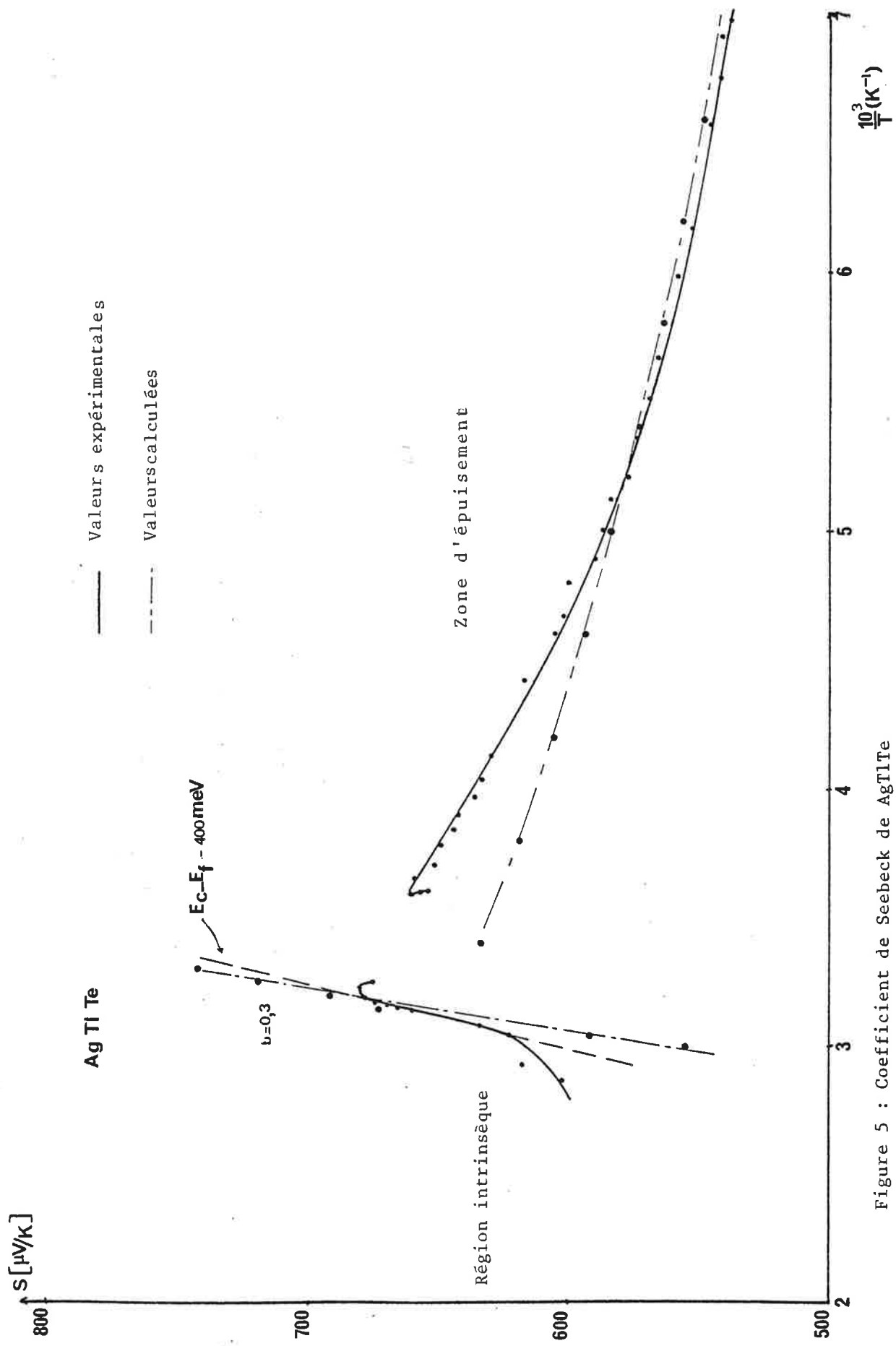


Figure 5 : Coefficient de Seebeck de AgTe

Cette énergie d'activation peut correspondre soit au remplissage d'un niveau accepteur situé à une profondeur de  $170 \pm 5$  meV, soit au régime intrinsèque. La bande interdite aurait alors une largeur voisine de 340 meV. L'observation de la seule conductivité ne permet pas de conclure.

Au voisinage de la température ambiante, on observe que  $\sigma$  présente un palier, aussi bien pour les monocristaux que pour l'échantillon fritté. Ceci peut correspondre à l'épuisement d'un niveau accepteur relativement proche de la bande de valence.

On constate que la conductivité de l'échantillon fritté est supérieure d'un facteur 3,5 à celle des monocristaux. Or on attend que les joints de grains constituent un obstacle pour les porteurs de charges et que leur mobilité en soit réduite. Plusieurs facteurs peuvent expliquer ce phénomène. Il est possible que des conditions de préparation légèrement différentes aient modifié la compensation d'un échantillon à l'autre, entraînant ainsi une différence de densité de porteurs. Il se peut aussi que le niveau accepteur qui s'épuise aux alentours de la température ambiante soit constitué par les défauts du cristal. Dans ce cas l'échantillon fritté comporterait une plus grande densité d'accepteurs. Il est encore possible que ces différences soient dues à une anisotropie des propriétés du cristal. La structure en tunnel déterminée dans [8] vient à l'appui de cette hypothèse.

b- Nous avons réalisé des mesures par effet Hall sur le monocristal n°1, sur un autre monocristal et sur un deuxième échantillon fritté.

monocristal 1	$p = 1,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$\mu = 55 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
monocristal 3	$p = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$\mu = 16 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
fritté 2	$p = 1,4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$\mu = 12,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

Il semble que la mobilité des porteurs diminue au fur et à mesure que la densité de trous ou, ce qui revient au même, la densité d'impuretés ionisées croît. On peut donc penser que la diffusion sur les impuretés ionisées est le mécanisme prépondérant.

c- Nous avons mesuré le coefficient de Seebeck S du monocristal n° 1 entre - 130 et + 75° C (figure 5). Ses valeurs sont élevées :

$$S = + 660 \mu\text{V} \quad \text{à température ambiante}$$

Quelques points nous ont montré que l'échantillon fritté avait un comportement voisin. La courbe obtenue présente deux régions bien distinctes :

c-1 Au-dessus de 35° C S décroît rapidement avec la température. Une partie linéaire apparaît sur le tracé de S en fonction de  $10^3/T$ . On pourrait donc penser que le niveau de Fermi s'est "fixé" sur un niveau accepteur et que S obéit à la loi classique :  $S = (k/q) \left( \frac{E_F - E_V}{kT} + \alpha + \frac{5}{2} \right)$ .

En faisant cette hypothèse, nous obtenons  $E_F - E_V = 400$  meV. Cette valeur est en nette contradiction avec celle que l'on obtient à partir de la conductivité :  $E_F - E_V = 170$  meV. Or la plage de température où S présente cette partie linéaire correspond à celle où  $\sigma$  marque un coude pour ensuite croître avec l'énergie d'activation de 170 meV. L'explication la plus simple et la plus probable est que le matériau tend vers l'état intrinsèque. La f.e.m. de Seebeck due aux électrons minoritaires commence à s'opposer à celle due aux trous. Le coefficient de Seebeck résultant est donné par :

$$S = \frac{\sigma_p \sigma_p + \sigma_n \sigma_n}{\sigma_p + \sigma_n}$$

Nous avons calculé le coefficient de Seebeck à partir des valeurs mesurées de la conductivité  $\sigma$  en supposant cette hypothèse vérifiée. En effet les variations de  $\sigma$  permettent de déterminer la position du niveau de Fermi. Nous reportons ensuite ce dernier dans les expressions de  $\sigma_n$ ,  $\sigma_p$ ,  $S_n$  et  $S_p$  pour en déduire S. Nous avons supposé qu'électrons et trous avaient le même temps de relaxation. Nous avons reporté sur la figure 4 les valeurs obtenues en considérant que le rapport des masses effectives vaut  $m_p^*/m_n^* = 0,3$  et que le paramètre de diffusion  $\alpha$  vaut 1,7 (valeur déterminée expérimentalement sur  $AgTl_{0,95}TeSn_{0,05}$ ).

La concordance entre les points obtenus par ce calcul et les points expérimentaux montre bien la validité de notre hypothèse : au-dessus de 35° C l'échantillon étudié tend vers l'état intrinsèque.

c-2 En-dessous de 35° C le coefficient de Seebeck croît lentement avec la température. Toutefois un "accident" apparaît entre 5 et 35° C associé à une modification rapide de la conductibilité thermique.

En-dessous de la température ambiante, la conductivité présente un palier caractéristique d'une zone d'épuisement. A basse température, l'allure du coefficient de Seebeck correspond aussi au régime d'épuisement. En effet dans une telle région on a :

tel-01069887, version 1 - 30 Sep 2014

$$p = N_v e^{\eta} = N_a \quad \text{où } N_a \text{ est la densité d'accepteurs}$$

$$\text{d'où } \eta = \text{Ln} \left( \frac{N_a}{N_v} \right)$$

$$\text{et } S = \frac{k}{q} \left( \text{Ln} \left( \frac{N_v}{N_a} \right) + \alpha + \frac{5}{2} \right)$$

La variation de S avec la température est alors essentiellement liée à celle de  $N_v$ , nombre équivalent d'états dans la bande de valence

$$N_v = \frac{2 (2 \pi m_o^* kT)^{3/2}}{h^3}$$

Sur la figure 4 nous avons reporté la variation du coefficient de Seebeck que l'on peut ainsi prévoir. Au-dessous de  $-75^\circ \text{C}$  la courbe calculée et la courbe expérimentale se confondent pratiquement.

c-3 Entre  $-75^\circ \text{C}$  et  $35^\circ \text{C}$  le coefficient de Seebeck augmente légèrement plus que prévu par le calcul précédent. De plus le passage de cette zone à la zone où les porteurs minoritaires commencent à agir est extrêmement brutal, alors qu'il devrait être beaucoup plus progressif.

On peut donc penser que dans cette plage de température il se superpose un autre phénomène, dont nous n'avons pas encore déterminé la nature avec précision.

d- Nous avons mesuré la conductibilité thermique du monocristal n° 1 et de l'échantillon fritté (figure 6).

d- En ce qui concerne le monocristal la courbe présente nettement deux régions : jusqu'à  $0^\circ \text{C}$  la conductibilité thermique croît lentement avec la température. Il se produit ensuite un "accident" localisé à  $T = 5^\circ \text{C}$ . Cet "accident" vient appuyer l'hypothèse d'une transformation supplémentaire qui était déjà apparue dans l'étude de S. Les valeurs de la conductibilité thermique sont ensuite nettement plus importantes et croissent rapidement. A température ambiante elles atteignent environ  $0,8 \text{ W/mK}$ .

Remarque : Cette valeur comporte une assez forte incertitude ( $\pm 30\%$  car le monocristal avait une faible section :  $14 \text{ mm}^2$ ).

d-2 L'échantillon fritté : L'allure générale de la courbe est beaucoup plus régulière. L'"accident" est très atténué et ne se traduit que par un coude situé au voisinage de la température ambiante. A cette température la conducti-

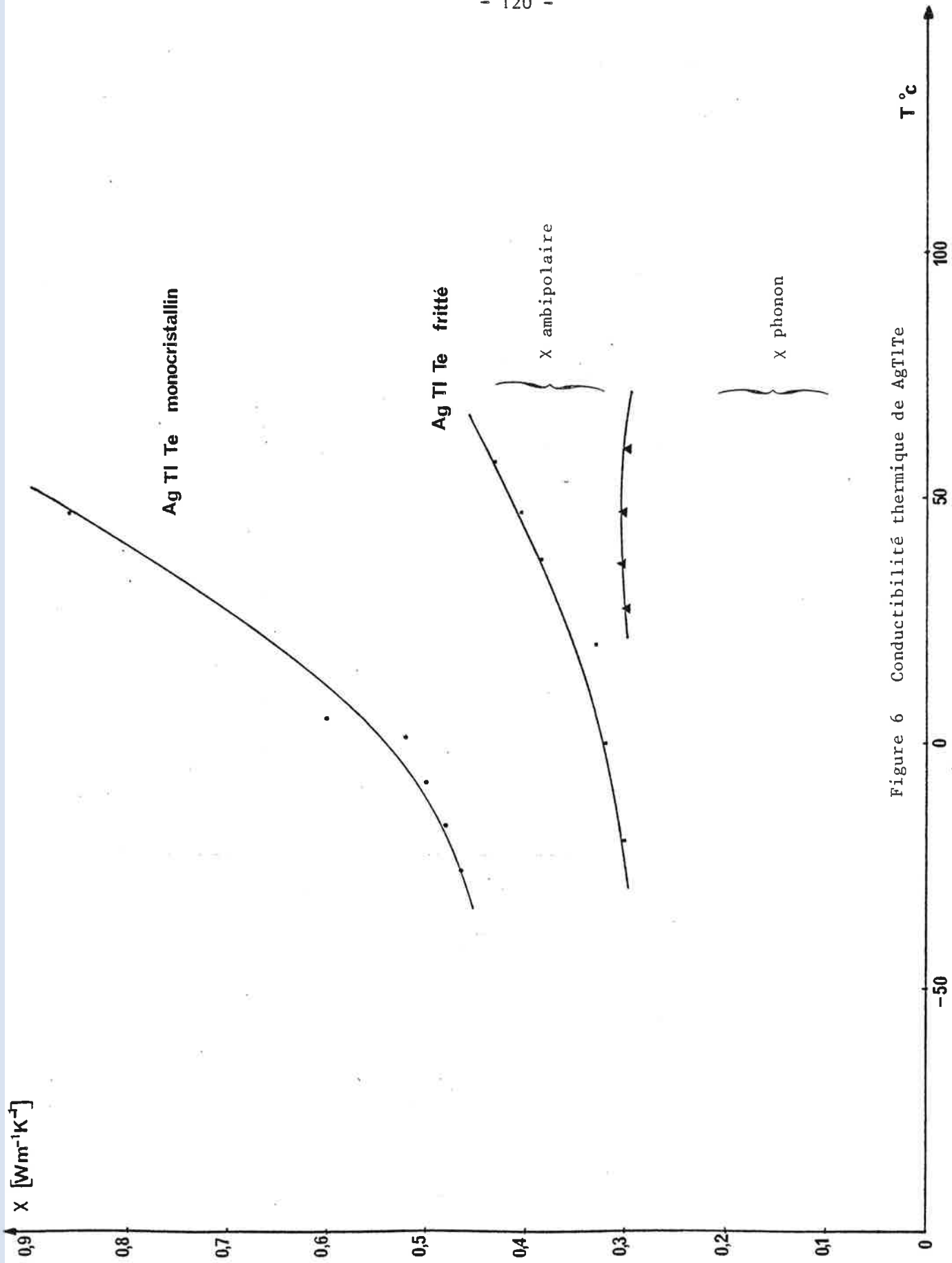


Figure 6 Conductivité thermique de AgTe

bilité thermique de l'échantillon fritté n'est que de 0,35 W/K (cet échantillon était de dimension convenable et cette mesure est donc plus précise que la précédente).

La préparation du matériau par frittage permet donc de réduire la conductibilité thermique d'un facteur 2 et de l'amener à une valeur très basse.

d-3 Influence de la conductibilité thermique ambipolaire : Nous avons vu que, au voisinage de la température ambiante, les échantillons étudiés entrent dans l'état intrinsèque. Or lorsque la densité de porteurs minoritaires n'est pas négligeable trous et électrons peuvent se déplacer par paires. Il apparait alors dans  $\chi$  le terme dû à cette contribution ambipolaire, dont l'expression est :

$$\chi_{amb} = \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma} T (S_p - S_n)^2$$

Nous allons estimer l'importance de cette contribution pour voir si elle permet d'expliquer l'allure des courbes expérimentales. Ce calcul a été fait à partir de l'échantillon fritté. Nous cherchons avant tout à déterminer un ordre de grandeur aussi nous supposons que les trous et les électrons ont la même mobilité, la même masse effective de densité d'état et le même paramètre de diffusion :  $\alpha = 3/2$ .

Dans ces conditions nous aurons :

$$\sigma_n \sigma_p = np q^2 \mu^2 = n_i^2 q^2 \mu^2 \quad \text{où}$$

$n_i$  est la densité commune de trous et d'électrons du matériau intrinsèque.

Nous aurons aussi :

$$\sigma = nq\mu + pq\mu = (n + p) q\mu$$

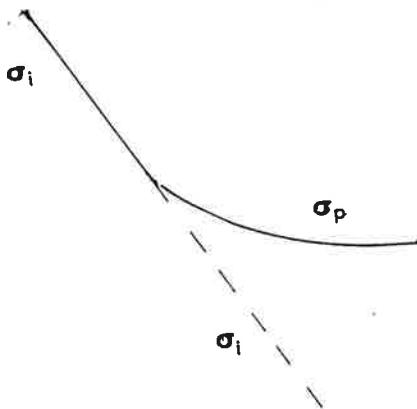
et donc :

$$\sigma_i = 2n_i q \mu \quad (\sigma_i : \text{conductivité du matériau intrinsèque})$$

$$\sigma_n \sigma_p = \sigma_i^2 / 4$$

Nous pouvons estimer  $\sigma_i$  en prolongeant la partie linéaire de la conductivité.

Nous calculons  $S_p - S_n$  par :



tel-01069887, version 1 - 30 Sep 2014



$$S_p - S_n = \frac{k}{q} \left( \frac{E_F - E_V}{kT} + \alpha + \frac{5}{2} + \frac{E_C - E_F}{kT} + \alpha + \frac{5}{2} \right)$$

$$= \frac{k}{q} \left( \frac{E_G}{kT} + 2\alpha + 5 \right)$$

En prenant  $E_G = 2 \times 170$  meV nous obtenons :

T (°C)	27	37	47	60
$\chi_{amb}$ (W/mK)	0,06	0,08	0,10	0,13

Nous avons reporté ces valeurs sur la figure 6. La différence  $\chi - \chi_{amb}$  représente la contribution du réseau à la conductibilité thermique. Nous observons que cette contribution reste très constante à la valeur de :

$$\chi_{ph} = 0,3 \text{ W/mK}$$

N.B. La préparation des échantillons par frittage nous rapproche des corps amorphes ou désordonnés, dont la conductibilité thermique présente fréquemment une telle stabilité.

e- Evaluation du facteur de mérite maximal

A température ambiante les caractéristiques du monocristal n° 1 et de l'échantillon fritté sont :

	Monocristal n° 1	Fritté
S (V/K)	660	640
$\sigma$ (m) <sup>-1</sup>	128	320
$\chi$ (W/mK)	0,8	0,35
ce qui donne :		
Z	0,97 $10^{-3}$	0,37 $10^{-3}$
ZT	0,02	0,11

Il semble que le mode de préparation des échantillons par frittage permette d'améliorer les propriétés thermiques de AgTlTe d'un facteur 2, sans nuire aux propriétés électriques (elles sont même améliorées !). C'est la raison pour laquelle les préparations suivantes ont toutes été réalisées selon cette méthode.

On remarquera que l'échantillon fritté tel qu'il a été préparé, c'est à dire sans optimisation du dopage, possède déjà un facteur de mérite assez élevé.

Pour estimer le facteur de mérite maximal il est assurément plus facile d'avoir affaire à un matériau strictement extrinsèque, c'est pourquoi nous avons estimé celui de AgTlTe à 0° C. Nous pouvons utiliser la formule de Wasscher ou les courbes de Simon.

D'après Wasscher :

$$\beta \exp(\alpha) = \left(\frac{k}{q}\right)^2 \frac{\sigma T}{\chi_{ph}} \cdot \exp\left(\frac{S}{k/q} - \frac{5}{2}\right)$$

soit  $\beta \exp(\alpha) = 0,3$ , d'où en utilisant la courbe ( II-6 première partie) on déduit :

$$\underline{(ZT)_{\max} = 1,2}$$

Pour Simon il suffit de regarder où se place le point de coordonnées :

$$\frac{X}{\sigma T} = 3,43 \cdot 10^{-6} (V/k)^2$$

$$S = 640 \mu V/K$$

Nous obtenons

$(ZT)_{\max} = 1,4$	si $\alpha = -1/2$
$(ZT)_{\max} = 1,2$	si $\alpha = 3/2$

Nous avons remarqué que la mobilité des porteurs décroissait lorsqu'augmentait la densité d'impuretés. Il est donc probable que  $\alpha$  possède une valeur voisine de 3/2.

Remarque : En utilisant les calculs de Ioffe nous aurions obtenu  $(ZT)_{\max} = 2$ . Ceci est donc un exemple concret de l'imprécision de ces calculs lorsqu'on approche de l'état optimum, et donc de la dégénérescence.

Nous analyserons l'estimation très élevée que nous venons de réaliser dans le chapitre de conclusion.

#### I-4 ETUDE DE $AgTlTe_{1-x}Se_x$ ( $x = 0,1 ; 0,2 ; 0,3$ )

a- Des mesures de conductivité ont effectuées sur des échantillons frittés de ces trois composés (figure 7). Les courbes obtenues présentent entre elles une certaine analogie. Ainsi comportent-elles chacune trois régions :

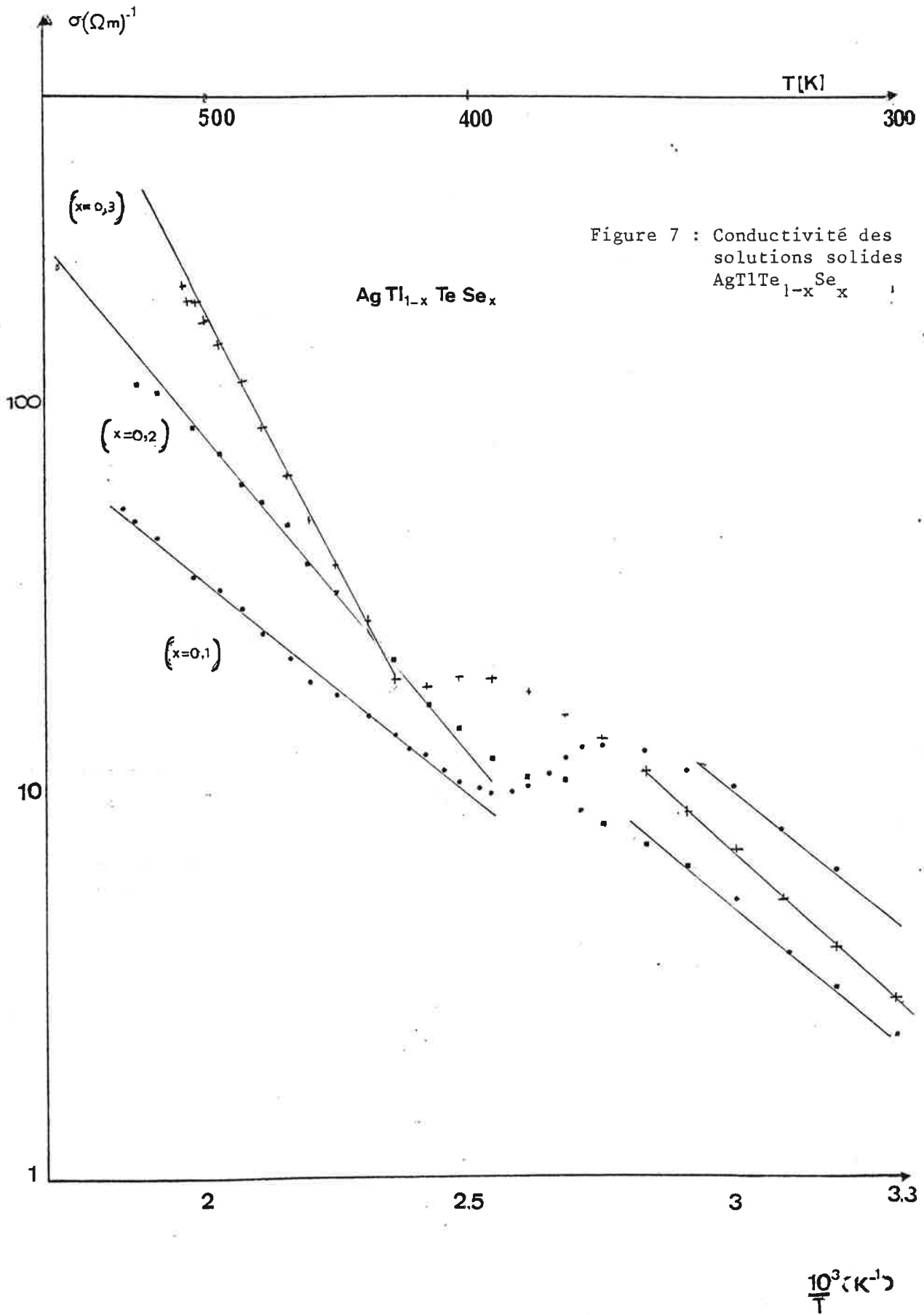


Figure 7 : Conductivité des solutions solides  $AgTlTe_{1-x}Se_x$

tel-01069887, version 1 - 30 Sep 2014

a-1 En-dessous de 80° C environ la conductivité croît avec une énergie d'activation comparable d'un composé à l'autre

	$E_F - E_V$
10% Se	232 meV
20% Se	223 meV
30% Se	248 meV

Il semble donc qu'existe un niveau accepteur peu sensible à la quantité de Sélénium. Les valeurs de la conductivité à température ambiante ne sont d'ailleurs pas très éloignées les unes des autres. Peut-être le niveau considéré n'est-il pas lié au Sélénium.

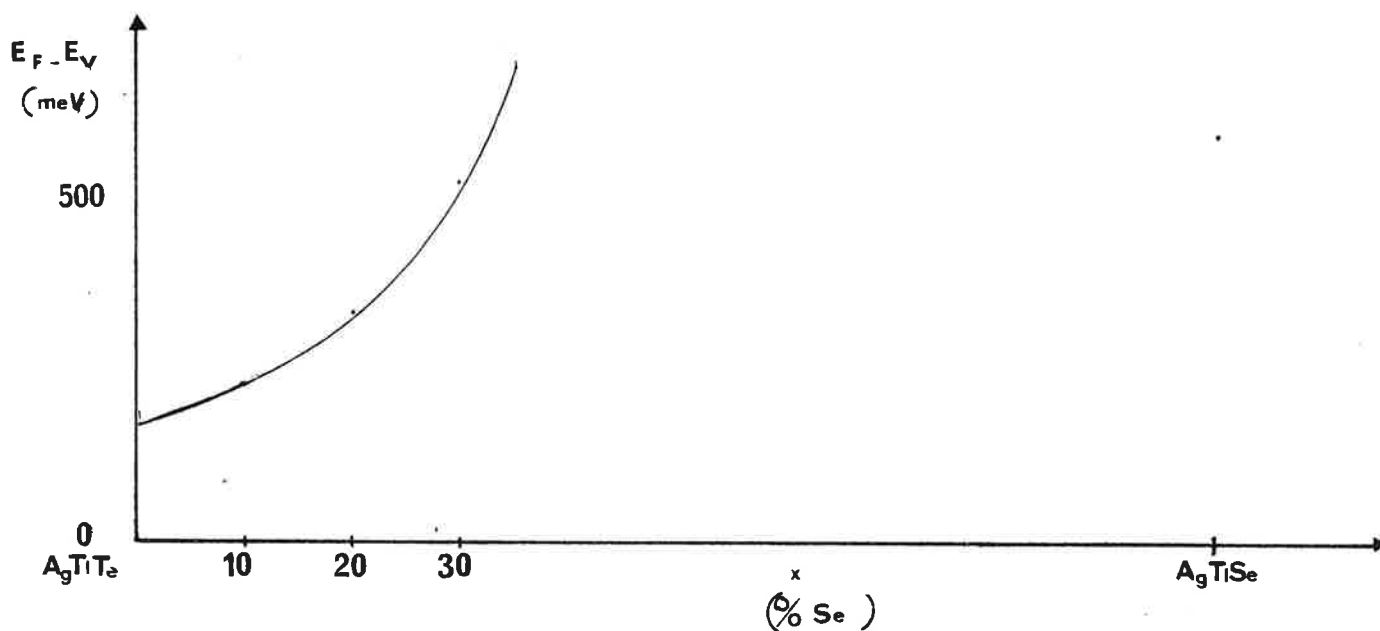
	$\sigma$
AgTlTe	320
x = 10% Se	4,5
x = 20% Se	2,4
x = 30% Se	2,9
AgTlSe	0,001

Le passage de AgTlTe à AgTlSe ne se fait donc pas de façon monotone.

a-2 Entre 80 et 150° C les courbes de conductivité présentent l'allure d'un S. Ce phénomène, moins marqué pour le composé à 20% de Sélénium, se déplace vers les hautes températures lorsque la proportion de Sélénium augmente. Il peut s'agir d'un phénomène analogue à celui que nous avons déjà observé sur AgTlTe entre 5 et 35° C.

a-3 Au-dessus de 150° C la conductivité retrouve un régime d'activation, mais l'énergie d'activation varie maintenant d'un composé à l'autre.

	$E_F - E_V$
AgTlTe	170
10% Se	218
20% Se	322
30% Se	504
AgTlSe	570



Variation de  $E_F - E_V$  avec la proportion de Se

La variation continue de l'énergie d'activation de  $\sigma$  depuis AgTlTe jusqu'à  $\text{AgTlTe}_{0,7}\text{Se}_{0,3}$  nous incite à penser que l'on a toujours affaire au régime intrinsèque. La largeur de la bande interdite augmenterait donc avec la proportion de Sélénium, ce qui s'explique par le caractère fortement ionique des liaisons du Sélénium.

b- Nous avons mesuré à plusieurs reprises le coefficient de Seebeck de trois échantillons de  $\text{AgTlTe}_{0,9}\text{Se}_{0,1}$  (figure 8).

b-1 En-dessous de la température ambiante il n'a pas été possible de faire des mesures reproductibles. Le passé thermique de l'échantillon paraît jouer un grand rôle. Il semble qu'à ces températures  $\text{AgTlTe}_{0,9}\text{Se}_{0,1}$ , évolue très lentement entre deux états.

Un autre phénomène est venu confirmer cette hypothèse : nous avons constaté que, lorsque nous établissions le vide dans l'enceinte d'expérience la résistance de l'échantillon variait. Nous avons enregistré ces variations :

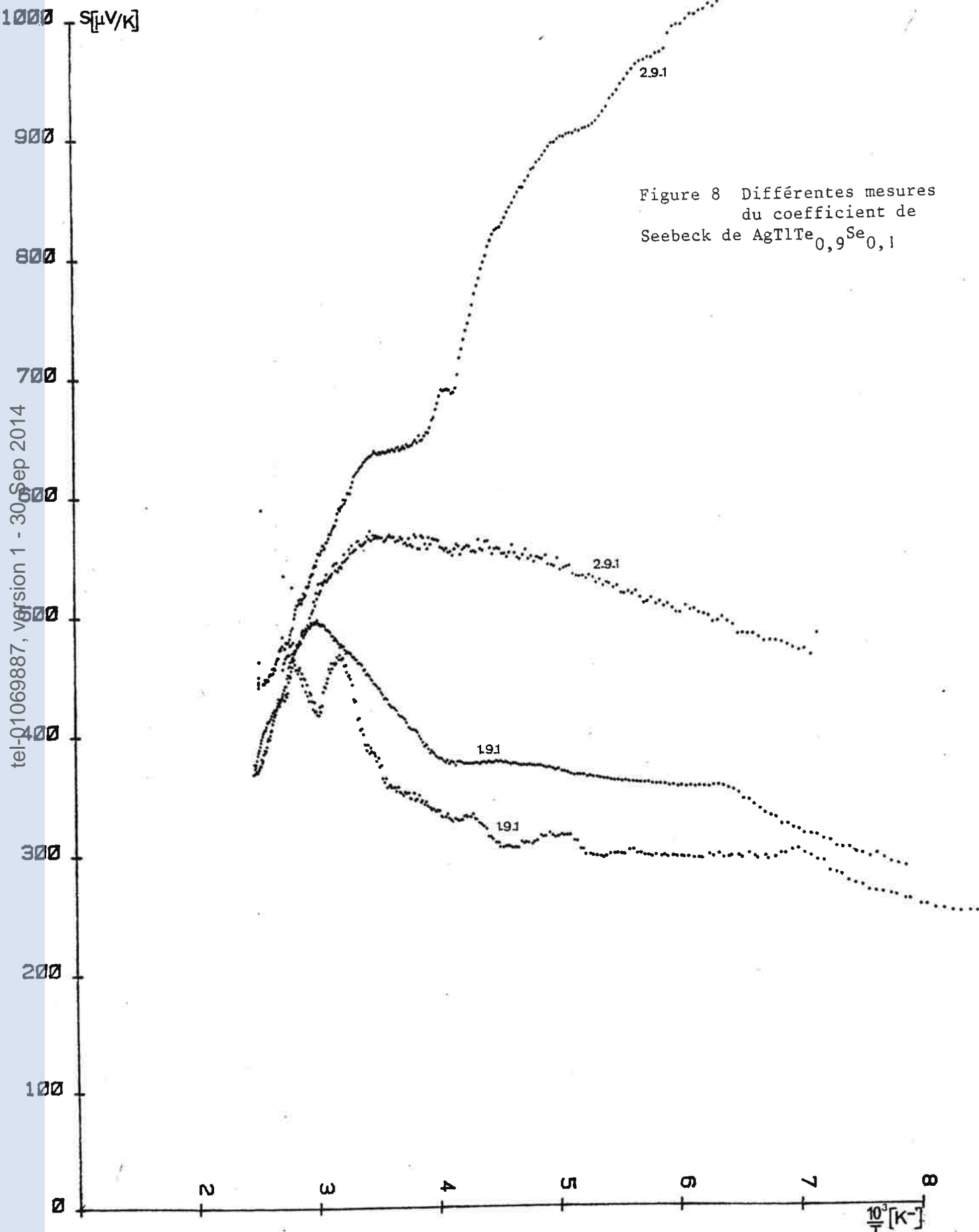
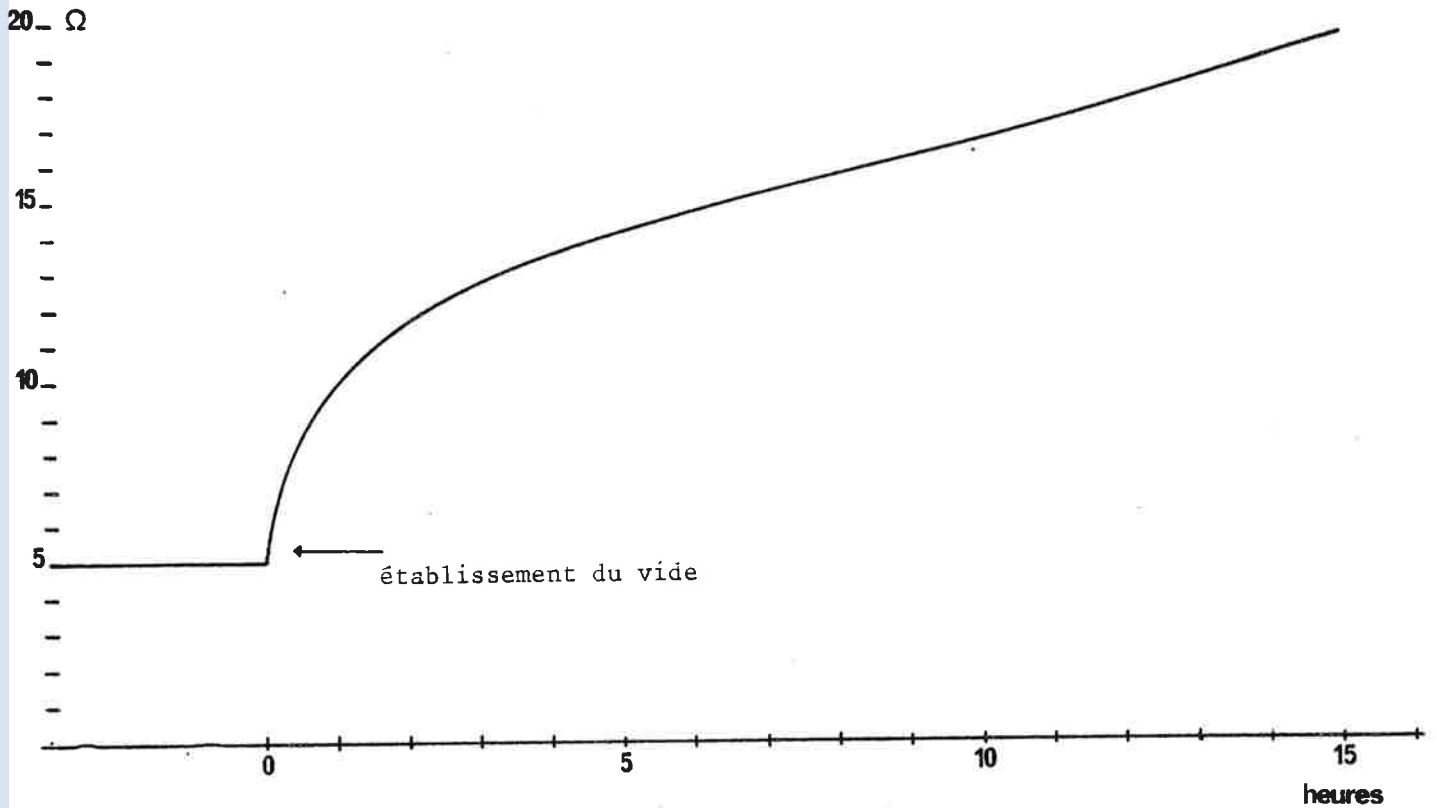


Figure 8 Différentes mesures  
du coefficient de  
Seebeck de  $\text{AgTlTe}_{0,9}\text{Se}_{0,1}$

tel-01069887, version 1 - 30 Sep 2014

Variations de la résistance de  $\text{AgTlTe}_{0,5}\text{Se}_{0,1}$  lors de la mise sous vide de l'enceinte d'expérience.



La même manipulation à  $90^{\circ}\text{C}$  permettait d'observer une variation beaucoup plus rapide et limitée : de 1,84 à 2,26 Ω.

Notre montage est conçu de telle façon que, lorsque l'on établit le vide dans la chambre d'expérience, la pression subie par l'échantillon entre les blocs de cuivre augmente de la valeur de la pression atmosphérique. Nous pensons que c'est sous l'influence de cette pression supplémentaire que l'échantillon se transforme.

Nous voyons donc que, sous l'action soit de la température, soit de la pression  $\text{AgTlTe}_{0,9}\text{Se}_{0,1}$  subit une transformation lente. Cette lenteur exclut qu'il s'agisse d'un phénomène de nature exclusivement électrique. L'équipe du Pr Maurin en a entrepris l'étude physicochimique, et a déjà déterminé par diffraction X qu'il ne s'agissait pas d'un changement de structure cristalline. Il pourrait s'agir d'une transformation de 2ème ordre.

L'existence de cette transformation perturbe nos mesures en se superposant aux phénomènes thermoélectriques, elle rend donc difficile l'estimation du facteur de mérite maximal dans cette région.

b-2 Au-dessus de la température ambiante les allures du coefficient de Seebeck sont beaucoup plus comparables d'une manipulation à l'autre et d'un

échantillon à l'autre. Ce coefficient décroît assez linéairement avec la température. De sa pente nous tirons :

$$E_F - E_V = 270 \text{ meV} \quad (\text{échantillon n}^\circ 1)$$

$$E_F - E_V = 230 \text{ meV} \quad (\text{échantillon n}^\circ 2)$$

$$E_F - E_V = 206 \text{ meV} \quad (\text{échantillon n}^\circ 3)$$

Ces "énergies d'activations" sont voisines de celle de la conductivité :

$E_F - E_V = 230 \text{ meV}$ . Il sera donc possible d'estimer le facteur de mérite maximal dans cette zone.

c- Nous avons aussi mesuré la conductibilité thermique de  $\text{AgTlTe}_{0,9}\text{Se}_{0,1}$  (échantillon n° 1 fritté). La valeur obtenue est comparable à celle de  $\text{AgTlTe}$  :

$$\chi = 0,35 \text{ W/mK} \quad \text{à } 20^\circ \text{ C}$$

Le composé  $\text{AgTlTe}_{0,9}\text{Se}_{0,1}$  est une solution solide des ternaires  $\text{AgTlTe}$  et  $\text{AgTlSe}$ . Les solutions solides sont souvent utilisées pour obtenir des valeurs de conductibilité thermiques plus faibles que celles de chacun des composants. Mais il faut remarquer que  $\text{AgTlTe}$  et  $\text{AgTlSe}$  possèdent déjà des conductibilités thermiques extrêmement faibles, proches de celles des meilleurs isolants thermiques connus.

#### d- Estimation du facteur de mérite maximal

Pour estimer  $(ZT)_{\text{max}}$  il est préférable de se placer dans la zone de températures où ses valeurs de  $S$  sont les plus reproductibles.

$$\begin{aligned} \text{A } 60^\circ \text{ C nous avons :} \quad S &= 480 \text{ } \mu\text{V/K} \\ \sigma &= 10 \text{ } (\Omega\text{m})^{-1} \\ \chi &= 0,35 \text{ W/mK} \end{aligned}$$

La formule de Wasscher nous donne :

$$\beta \exp(\alpha) = \left(\frac{k}{q}\right)^2 \frac{\sigma T}{\chi_{\text{ph}}} \exp\left[\frac{S}{k/q} - \frac{5}{2}\right]$$

$$\beta \exp(\alpha) = 1,5 \cdot 10^{-3}$$

D'après l'expression de Ioffe ceci correspond à :

$$Z_{\text{-mx}} T = 10^{-2}$$

Cette valeur est trop faible pour pouvoir utiliser les courbes de Chasmar et Stratton ou celles de Simon.



I.5 ETUDE DE  $\text{AgTl}_{0,95}\text{TeSn}_{0,05}$

a- Nous avons mesuré le coefficient de Seebeck de ce composé entre  $-130^{\circ}\text{C}$  et  $+130^{\circ}\text{C}$  (figure 9)

$$S = 700 \text{ } \mu\text{V/K} \quad \text{à température ambiante}$$

L'allure de la courbe obtenue est très voisine de celle obtenue pour  $\text{AgTlTe}$ , ce qui nous incite à penser que les mêmes phénomènes entrent en jeu. A basse température  $S$  augmente lentement, conformément à ce qu'on peut attendre dans une zone d'épuisement. A partir de 250 K les porteurs minoritaires deviennent suffisamment nombreux pour commencer à diminuer le coefficient de Seebeck.

b- Par effet Hall nous avons déterminé la densité de porteurs  $p$  entre 77 K et 300 K (figure 10). Nous avons toutefois remarqué une évolution des mesures avec le temps.

- En-dessous de 100 K s'amorce un palier probablement dû à l'épuisement d'un niveau accepteur proche de la bande de valence. Sa population est voisine de  $p = 3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  ;

- Entre 100 et 125 K la densité de porteurs croît avec une énergie d'activation de 107 meV. En écrivant que la densité des porteurs vérifie  $p = N_v e^{\eta}$  nous avons estimé la densité équivalente d'états dans la bande de valence à  $2,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  à 110 K ce qui paraît une très forte valeur puisqu'elle correspond à une masse effective de trous de  $m_p^* = 2,6 m_0$  à la même température ! Mais cette estimation est très sensible à la valeur déterminée pour  $E_F - E_v$ . De plus l'évolution de l'échantillon dans le temps pourrait aussi contribuer à rendre l'estimation erronée.

- Vers 125 K et jusqu'à 250 K le niveau situé à 107 meV s'épuise avec une population de  $2,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Nous avons donc là une confirmation de ce que nous avons supposé en analysant les variations du coefficient de Seebeck.

- Au-dessus de 250 K commence la région intrinsèque. La tension de Hall due aux électrons minoritaires s'oppose à celle due aux trous et il devient difficile d'estimer la densité de porteurs, qui n'est plus donnée de manière simple par le coefficient de Hall.

c- Nous avons aussi mesuré la conductivité entre 77 K et 300 K (figure 11) et obtenu :

$$\sigma = 15 \text{ } (\Omega\text{m})^{-1} \quad \text{à température ambiante}$$

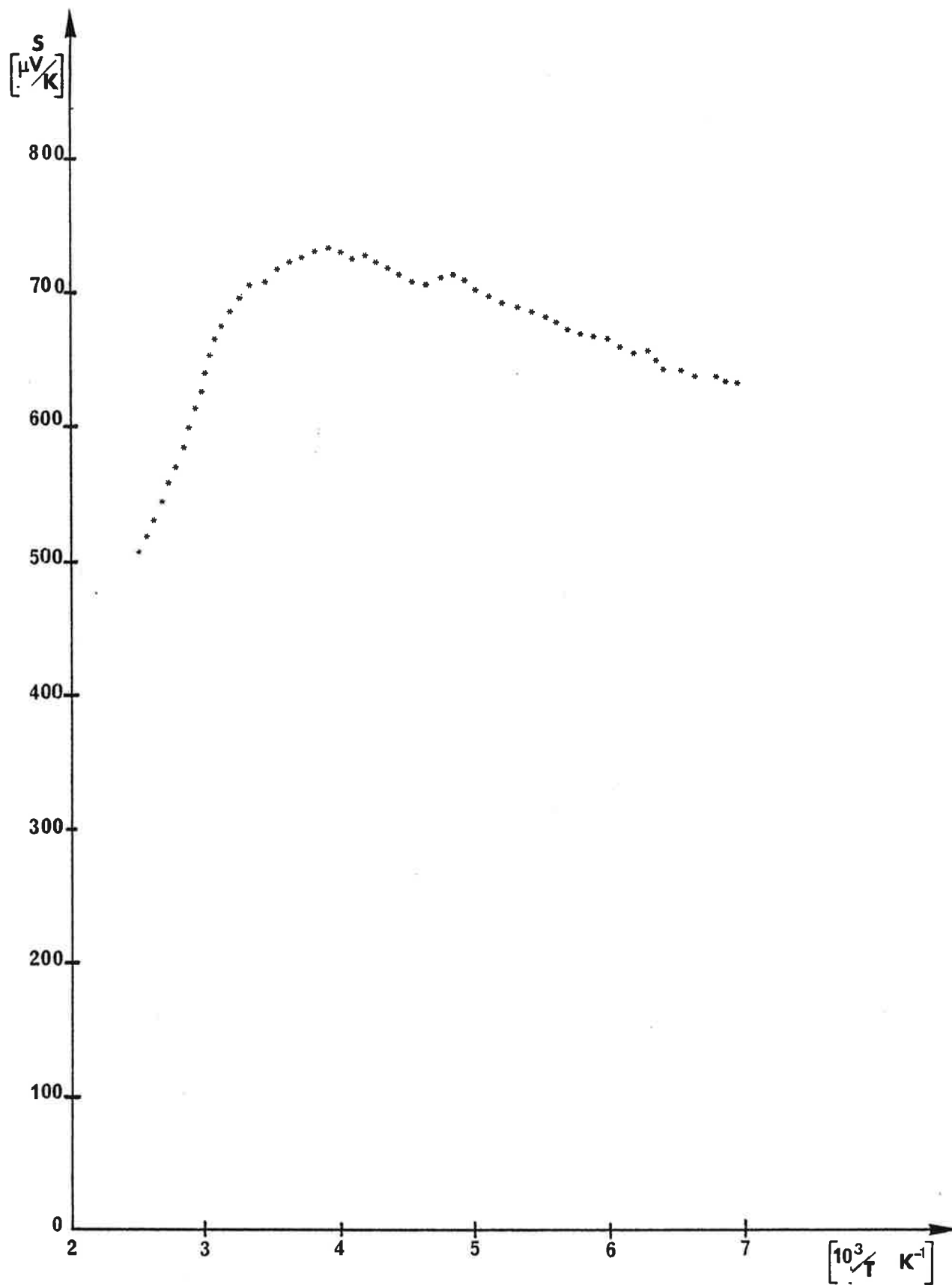
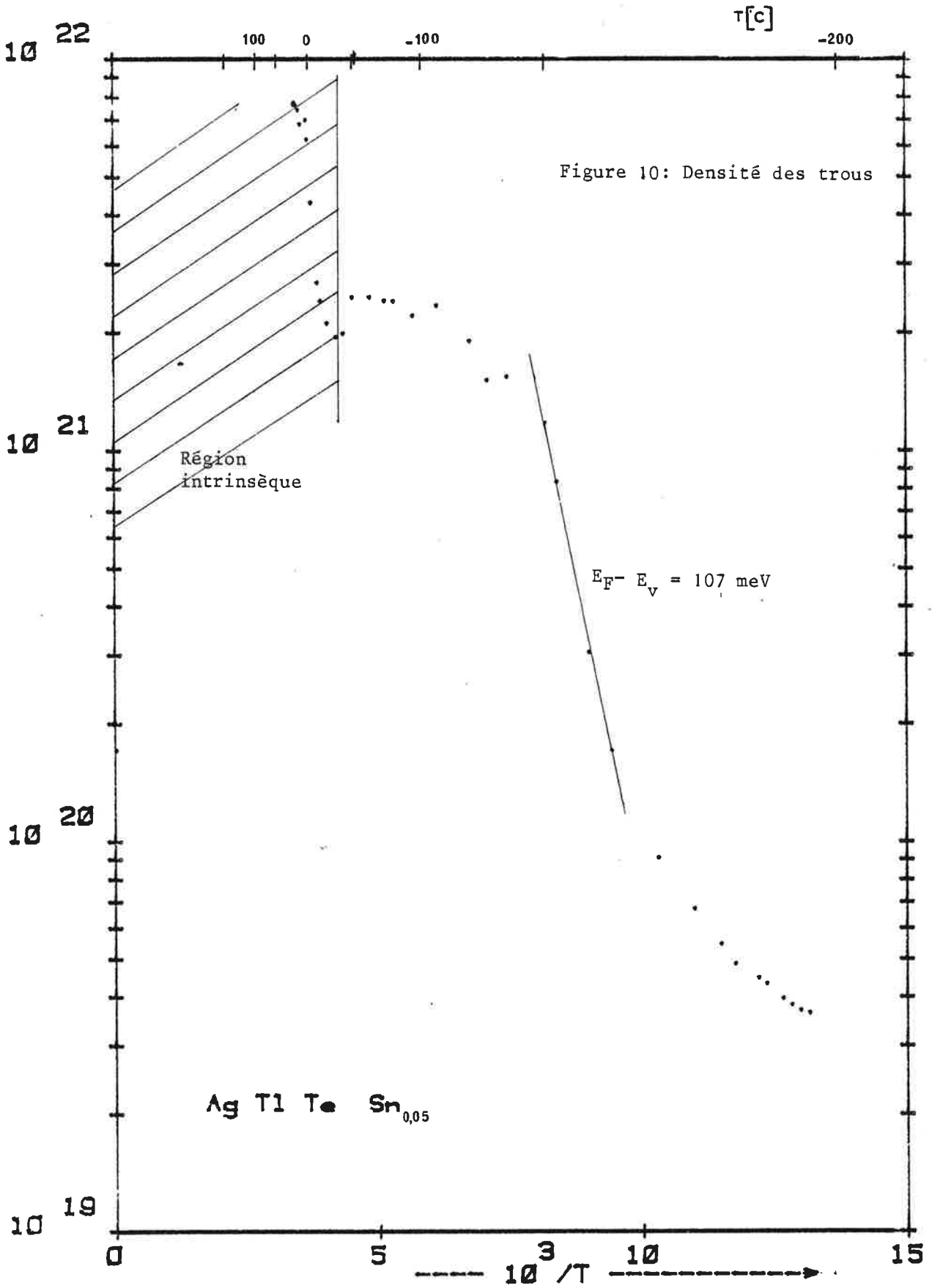


Figure 9 : Coefficient de Seebeck de  $\text{AgTl}_{0.95}\text{TeSn}_{0.05}$



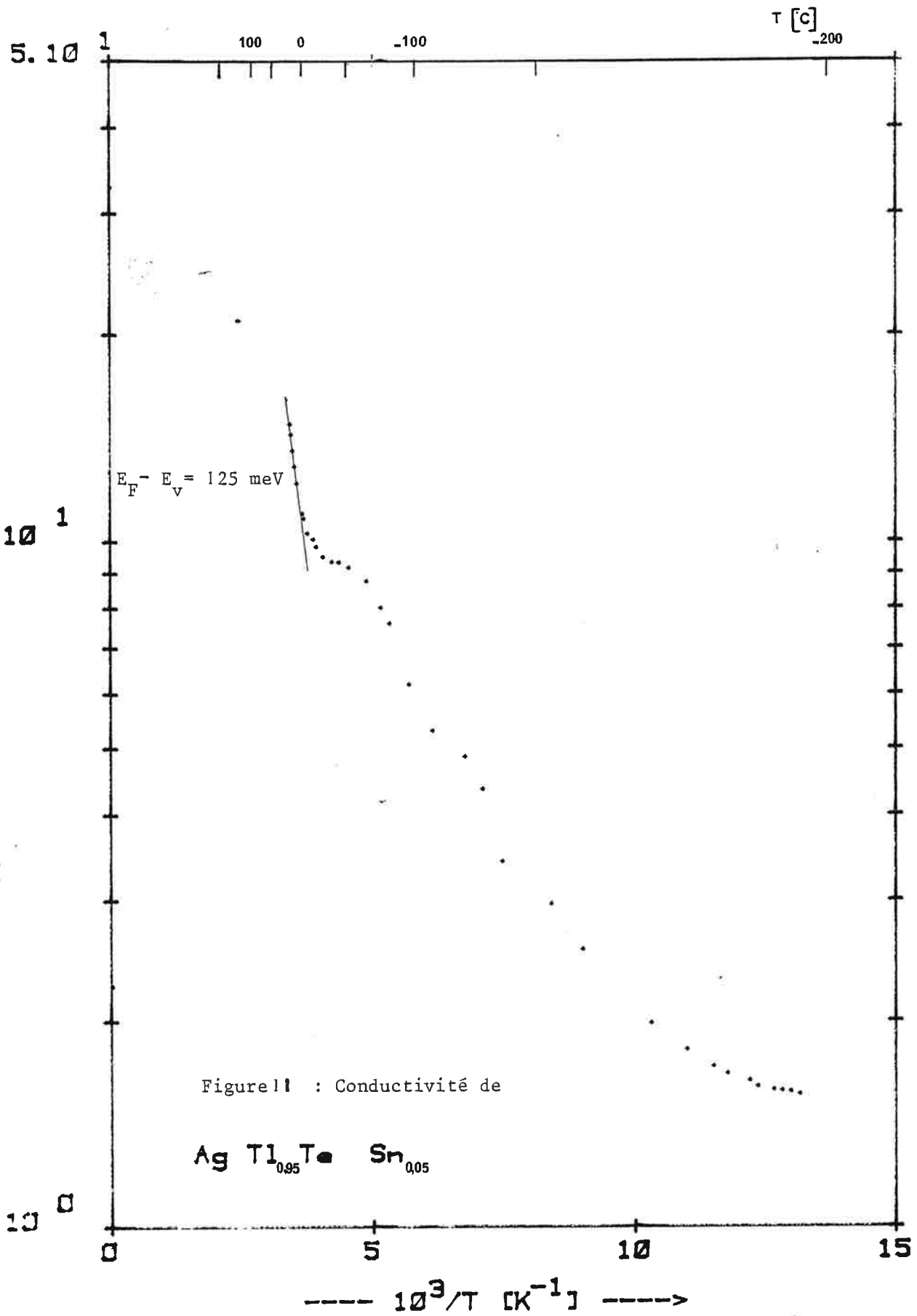
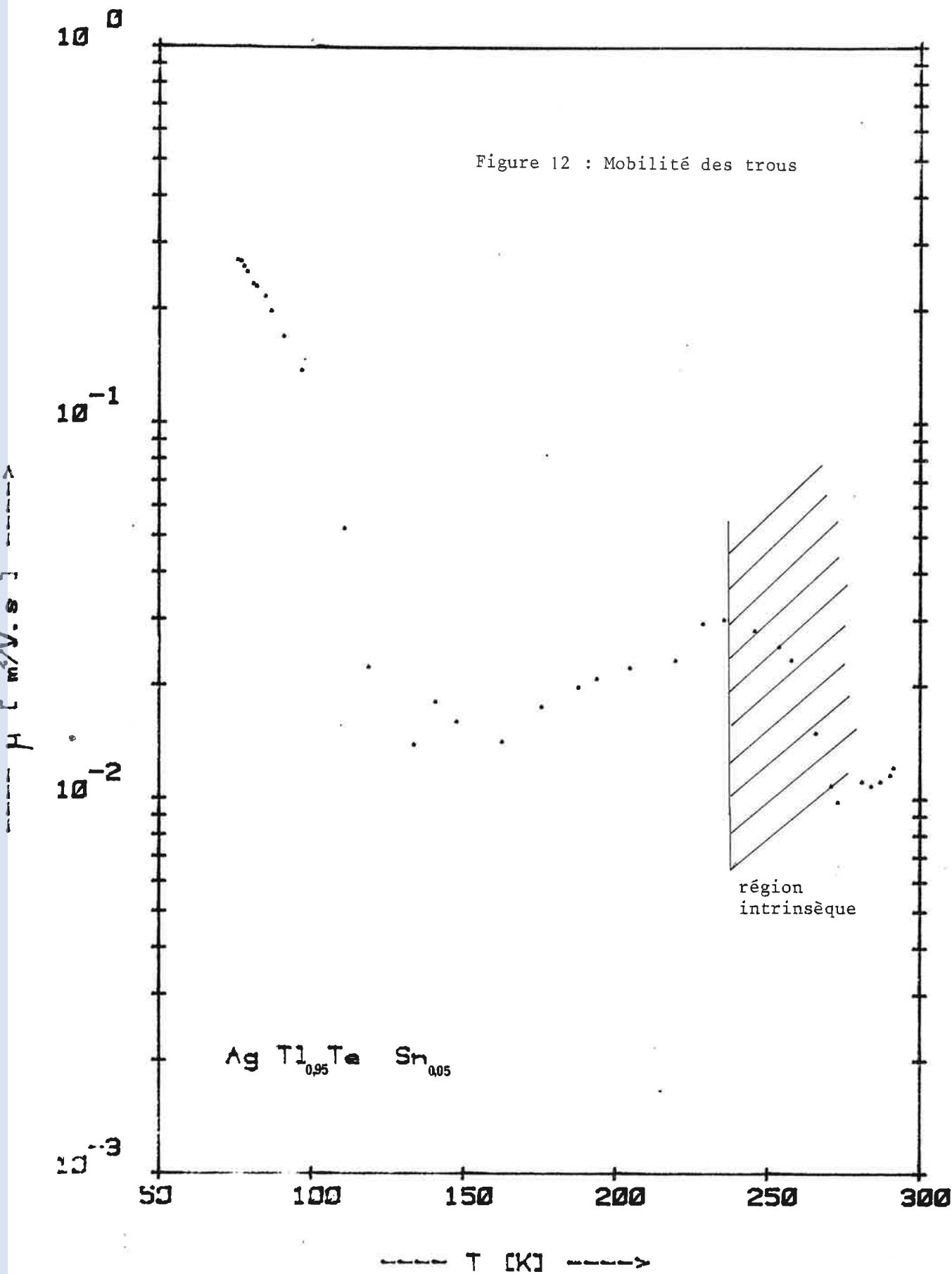


Figure 11 : Conductivité de



tel-01069887, version 1 - 30 Sep 2014

Figure 12 : Mobilité des trous



tel-01069887, version 1 - 30 Sep 2014

Les variations de la conductivité sont semblables à celles de la densité de porteurs.

- En-dessous de 100 K on retrouve le palier observé sur p.
- Entre 100 K et 200 K  $\sigma$  croît, mais moins vite que p. Ceci s'explique comme nous allons le voir, par la décroissance de la mobilité des trous.
- Entre 200 K et 250 K la conductivité marque un léger palier à :  
 $\sigma = 9(\Omega\text{m})^{-1}$ .
- Au-dessus de 250 K la conductivité augmente avec une énergie d'activation de 125 meV qui indique, par comparaison avec les variations du coefficient de Seebeck, qu'il s'agit bien de la région intrinsèque. La bande interdite de ce composé est donc voisine de 250 meV.

d- Le produit du coefficient de Hall  $R_H$  par la conductivité, nous donne la mobilité de Hall (figure 12).

- Entre 125 et 240 K cette mobilité croît proportionnellement à  $T^{1,7}$ , ce qui indique qu'à ces températures les porteurs sont principalement diffusés par les impuretés ionisées. Dans cette région  $\mu_H$  varie de 150 à 300  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . Remarquons que ces valeurs sont nettement supérieures à celles rencontrées dans les autres composés.

- En-dessous de 150 K la mobilité des trous est probablement encore régie par la diffusion sur les impuretés ionisées. La décroissance rapide de  $\mu_H$  avec la température serait alors due à l'augmentation du nombre de ces dernières.

Au-dessus de 250 K les variations du produit  $R_H\sigma$  ne représentent plus la mobilité puisque l'on atteint la région intrinsèque.

#### e- Estimation du Facteur de Mérite Maximal

Nous venons de voir que le matériau étudié n'est plus strictement extrinsèque dès 250 K. Nous devons donc estimer  $(ZT)_{\text{max}}$  à une température encore plus basse.

A  $-50^\circ\text{C}$  (223 K) nous avons :

$$S = 712 \text{ V/K}$$

$$\sigma = 9,5 (\Omega\text{m})^{-1}$$

$\chi$  n'a pas été mesuré sur ce matériau mais il est probable que sa valeur serait voisine de celle obtenue avec  $\text{AgTlTe}$  ou  $\text{AgTlTe}_{0,9}\text{Se}_{0,1}$ . Pour les calculs nous prendrons  $\bar{\chi} = 0,35 \text{ W/mK}$ .

La formule de Wascher nous donne :

$$\beta \exp(\alpha) = \left(\frac{k}{q}\right)^2 \frac{\alpha T}{\chi_{ph}} \exp\left\{\frac{S}{k/q} - \frac{5}{2}\right\}$$

soit :

$$\beta \exp(\alpha) = 1,4 \cdot 10^{-2}$$

D'après l'expression de Ioffe ceci correspond à  $Z_{\max} T = 0,1$ . Cette valeur est trop faible pour pouvoir utiliser les courbes de Chasmar et Stratton ou celles de Simon.

Par ailleurs, puisque nous avons mesuré la mobilité des trous et estimé la densité équivalente d'états dans la bande de valence, nous pouvons aussi calculer  $\beta$  par :

$$\beta = \left(\frac{k}{q}\right)^2 \frac{N_v q\mu}{\chi_{ph}} T$$

A 110 K nous obtenons  $\beta = 0,47$

Comme dans le cas de AgTlSe nous obtenons de cette façon une valeur très nettement supérieure à la valeur obtenue par la formule de Wasscher. Il apparaît que cette différence peut s'expliquer par la surestimation de  $N_v$  que nous avons évoquée précédemment. L'estimation obtenue par la formule de Wasscher semble donc la plus juste.

C H A P I T R E   I I

RAPPEL DES CARACTERISTIQUES DES THERMOELEMENTS EXISTANTS

Il existe trois grandes familles de thermoéléments déterminées par leur température de fonctionnement :

- au voisinage de la température ambiante, il s'agit presque exclusivement de solutions solides à base de Tellure de Bismuth ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) ;
- entre 250 et 550° C prédominent les alliages du Tellure de Plomb pour le type n et ceux de  $\text{AgSbTe}_2$  pour le type p ;
- au-dessus de 500° C et jusqu'à 1000° C les solutions solides Germanium-Silicium prennent le relai.

Signalons aux très hautes températures l'intérêt que pourraient revêtir les borures de silicium riches en bore si l'on réussissait à obtenir un élément qui reste de type n à toutes températures.

Pour permettre les comparaisons, nous avons rassemblé dans le tableau suivant quelques propriétés des éléments de base à température ambiante.

	$E_G$ (meV)	$\chi_{ph}$ (W/mK)	$\mu_n$ cm <sup>2</sup> /Vs	$\mu_p$ cm <sup>2</sup> /Vs	$\mu_n \propto T^x$	$\mu_p \propto T^x$	$m_n$	$m_p$
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	130	0,7 à 1,5	1200	510	$x = -1,68$	$x = -1,95$	$0,58 m_0$	$1,07 m_0$
PbTe	~300	2,15	1620	750				
$\text{AgSbTe}_2$	~300			140				$0,88 m_0$



Nous avons, dans les tableaux suivants, rassemblé de manière non exhaustive, les principaux thermoéléments selon leur température d'utilisation en indiquant leur facteur de mérite ainsi que leur conductibilité thermique.

Thermoéléments utilisés au voisinage de la température ambiante (Propriétés à 20°C)

MATERIAU	TYPE	Z	$\chi$
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	p	0,66	1,4
$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{30}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{70}$	p	3,1	0,9
$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{75}$	p	3,3	
$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{90}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_5(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_5$	p	3,4	1,3
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	n	0,84	1,4
$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{80}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{20}$	n	2,5	
$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{90}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{10}$	n	3	
$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{90}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_5(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_5$	n	3,3	

Thermoéléments utilisés entre 250° C et 550° C (propriétés à 400° C)

MATERIAU	TYPE	Z	$\chi$
PbTe SnTe	p	1,3	
$(\text{GeTe})_{75}(\text{AgSbTe}_2)_{25}$	p	1,3	
$(\text{GeTe})_{90}(\text{AgSbTe}_2)_{10}$	p	1,4	
$(\text{GeTe})_{95}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_5$	p	1,4	
PbTe	p	1,5	0,8 à 1,6
$(\text{AgSbTe}_2)$	p	1,8	
$(\text{InAs})_{0,5}(\text{GaAs})_{0,5}$	n	0,9	3
$(\text{GaSb})_{35}(\text{InSb})_{65}$	n	1,1	3,7
PbTe	n	1,3	0,8 à 1,6
GeTe	n	1,4	
$(\text{PbTe})_{75}(\text{SnTe})_{25}$	n	1,5	

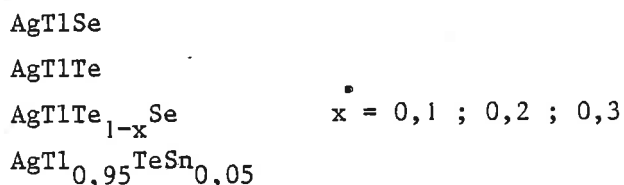
Thermoéléments utilisés au-dessus de 500° C (propriétés à 800° C)

MATERIAU	TYPE	Z	X	TEMPERATURE LIMITE D'UTILISATION	
$\text{Ge}_{0,3} \text{Si}_{0,7}$	p	0,7	3,5		900° C
$\text{B}_{14} \text{Si}$	p	2,2	2	à 1500° C	1800° C
$\text{Ge}_{0,3} \text{Si}_{0,7}$	n	1	3,5		1000° C
$\text{InAs}_{0,9} \text{P}_{0,1}$	n	0,66	6		820° C



C O N C L U S I O N

Au cours de cette étude, nous avons fait la synthèse des théories qui ont pour objet d'améliorer les thermoéléments. Nous avons ensuite étudié les propriétés thermoélectriques des composés ternaires :



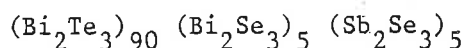
Ces composés ont une température de fusion voisine de 500° C. C'est donc dans la même zone de température que les alliages à base de Tellure de Bismuth qu'ils pourraient être utilisés comme thermoéléments.

Tous les échantillons étudiés étaient de type p.

Les propriétés que nous avons déterminées nous ont permis d'estimer le facteur de mérite thermoélectrique maximal que l'on peut obtenir avec chacun de ces matériaux en le dopant convenablement. Les valeurs obtenues à la température ambiante sont :

AgTlSe	$Z < 1,7 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$	ZT < 0,5
AgTlTe	$Z = 4 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$	ZT = 1,2
AgTlTe <sub>0,9</sub> Se <sub>0,1</sub>	$Z = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$	ZT = 0,01
AgTl <sub>0,95</sub> TeSn <sub>0,05</sub>	$Z = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$	ZT = 0,1

Il ressort immédiatement que AgTlTe est le composé le plus intéressant, ou plutôt celui qui permet les plus grands espoirs. L'estimation que nous avons obtenue pour son facteur de mérite maximal est en effet très élevée : elle se situe à température ambiante 20% au-dessus du facteur de mérite du meilleur élément de type p que nous connaissions :



Par rapport à ce dernier les propriétés électriques ne sont pas très favorables mais par contre la conductibilité thermique de AgTlTe est 4 fois plus faible. Notre estimation est une indication fort encourageante pour la poursuite de cette étude. Toutefois elle ne permet pas encore d'affirmer que l'on pourra, avec AgTlTe, améliorer le rendement des dispositifs thermoélectriques existants. En effet, il suffirait d'une erreur de 10% sur la mesure du coefficient de Seebeck pour modifier l'estimation d'un facteur 2. Une telle sensibilité doit nous inciter à la plus grande prudence dans nos affirmations (voir en Annexe I le commentaire sur un article de Sotirova et al).

De plus, en s'approchant du dopage optimum plusieurs facteurs peuvent aussi bien améliorer que détériorer les propriétés du matériau (changement de mode de diffusion des porteurs ...). Ainsi notre estimation suppose que l'on puisse ajuster le dopage, ce qui nécessite de trouver des impuretés dont la solubilité dans AgTlTe soit suffisante. Pour AgSbTe<sub>2</sub> par exemple, cela n'a pas été possible alors que ce composé était très prometteur. Un programme actuellement en cours pour étudier l'influence d'une quinzaine d'impuretés différentes devrait permettre d'élucider ce point.

Le principe de notre estimation est d'évaluer le rôle du dopage sur le facteur de mérite. Mais il existe d'autres facteurs sur lesquels on peut agir pour l'améliorer. Ainsi a-t-on souvent recours aux solutions solides pour diminuer la conductibilité thermique. Par exemple Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> optimisé possède à température ambiante un facteur de mérite Z de  $0,66 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  alors que par l'adjonction de 5% de Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> et 5% de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> il atteint  $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ K}$ . En ce qui concerne AgTlTe cette voie ne semble pas prometteuse car sa conductibilité thermique est déjà extrêmement faible et ne pourra sans doute pas être beaucoup diminuée. Par contre d'autres alliages pourraient permettre d'augmenter la mobilité des porteurs, qui dans AgTlTe est assez faible.

Ces indications pourront servir de ligne directrice pour la poursuite de cette étude qui comprendra donc deux volets :

- recherche de dopants et optimisation du dopage de AgTlTe
- recherche de matériaux voisins de AgTlTe possédant de meilleures propriétés électriques. Ces matériaux pourraient être recherchés parmi les solutions solides comportant CuTlTe.

Par ailleurs, il sera utile de préciser la nature de la transformation que nous avons rencontrée à plusieurs reprises.

Enfin, nous avons montré que le composé AgTlTe serait susceptible de remplacer les alliages à base de Tellure de Bismuth. Le travail qui reste à accomplir est important mais nous pouvons espérer qu'il débouchera sur un élargissement de l'utilisation des thermoéléments.

.....  
.....  
...  
.

BIBLIOGRAPHIE DE LA TROISIEME PARTIE

- 1 O.A.GOLIKOVA, V.K. ZAITSEV, A.V. PETROV, L.L. STIL'BANS, E.N. TKALENKO, *Thermoelectric properties of semiconducting materials with a nonstandard conduction mechanism*  
*Sov. Phys. Semicond.*, Vol. 6n° 9, 1488-91 (1973)
- 2 O.A. GOLIKOVA, *Thermoelectric properties of materials with nonstandard conduction mechanisms*  
*Vol. 8 n° 12, 1543-5 (1975)*
- 3 B. PISTOULET, J.L.ROBERT, J.M.DUSSEAU, J.M. DAROLLES, B.ARMAS,C.COMBESCURE  
*Conversion thermoélectrique de l'énergie solaire au moyen de composés réfractaires B<sub>14</sub>Si*  
*Colloque International de l'énergie solaire, Toulouse, p. 887-92 (mars 1975)*
- 4 F.D. ROSI, E.F. HOCKINGS, N.E. LINDENBLAD, *Semiconducting materials for thermoelectric power generation, RCA Rev.*, 23, 82-12 (1961)
- 5 *Brevet US 3397043 (Cl. 23-315) 13 Aug. 1968 sur AgTlS, par Spitzer, American Cyanamid Company*
- 6 J. BLACK, E. BANKS, *The preparation and properties of AgTlTe : A new semiconductor, Proc. Conf. Semicond. Phys.*, Vol.64, 1007-9 (1960)
- 7 B.GARDES, *Etude des chalcogénures ternaires isolés dans les systèmes CuTlX, AgTlX (X = S, Se, Te). Propriétés Electriques.*  
*Thèse de 3ème cycle, USTL Montpellier, juillet 1978*
- 8 J.C. TEDENAC, B. GARDES, G. BRUN, E. PHILIPPOT, M. MAURIN, *The crystal structure of AgTlX phases (X = S, Se, Te), J. Solid St.Chem.*, 34,n°3 (à paraître)
- 9 W.M. YIM, F.D. ROSI, *Compound tellurides and their alloys for Peltier cooling. A Review, Solid St. Elect.*, 1S, 1121- 40 (1972)

- 10 S. GELLER, J.H. WERNICK, Ternary semiconducting compounds with sodium chloride like structure :  $\text{AgSbSe}_2$ ,  $\text{AgSbTe}_2$ ,  $\text{AgBiSe}_2$ , *Acta Cryst.*, 46-54(1958)
- 11 R. WOLFE, J.H. WERNICK, S.E. HASZKO, Anomalous Hall Effect in  $\text{AgSbTe}_2$ , *J. Appl. Phys.*, Vol. 31, 1959-64 (1950)
- 12 F.D. ROSI, *Thermoelectricity and thermoelectric power generation, solid St. Elect.*, Vol. 11, 833-68 (1968)
- 13 R. BOWERS, R.W. URE Jr, J.E. BAUERLE, A.J. CORNISH, In As and InSb as thermoelectric materials, *J. App. Phys.*, Vol. 30, 930-4 (1959)
- 14 R. BOWERS, J.R. BAUERLE, A.J. CORNISH,  $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$  as a thermoelectric material, *J. App. Phys.*, Vol. 30, 1050-4 (1959)
- 15 E.F. HOCKINGS, I. KUDMAN, T.E. SEIDEL, C.M. SCHMELZ, E.F. STEIGMEIER, Thermal and Electrical transport in As-GaAs alloys, *J. Appl. Phys.*, Vol. 37, 2879-87 (1966)
- 16 I. KUDMAN, L. EKSTROM, T. SEIDEL, High temperature thermal and electrical properties of GaSb-InSb alloys, *J. Appl. Phys.*, Vol. 38, 4641-7 (1967)
- 17 B. ABELES, D.S. BEERS, G.D. CODY, J.P. DISMUKES, Thermal conductivity of Ge-Si alloys at high temperatures, *Phys. Rev.*, Vol. 125, 44-6 (1962)
- 18 J.P. DISMUKES, L. EKSTROM, E.F. STEIGMEIER, I. KUDMAN, D.S. BEERS, Thermal and electrical properties of heavily doped Ge-Si alloys up to 1300 K *J. Appl. Phys.*, Vol. 35, 2899-2907 (1964).
- 19 A. AMITH, Seebeck coefficient in N-type germanium-silicon alloys : "Competition" region, *Phys. Rev.*, 139, A 1624-7 (1965)
- 20 D.M. ROWE, R.W. BUNCE, The thermoelectric properties of heavily doped hot pressed germanium-silicon alloys. *Br. J. Appl. Phys. (J. Phys. D)*, Ser. 2, Vol. 2, 1497-1502 (1969)
- 21 D.M. ROWE, Temperature variation of carrier concentration and conductivity mobility in heavily doped hot-pressed germanium-silicon alloys, *J. Phys. D Appl. Phys.* Vol. 4, 1816-19 (1971)
- 22 D.M. ROWE, Theoretical optimization of the thermoelectric figure of merit of heavily hot pressed germanium-silicon alloys, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, Vol. 7, 1843-46 (1974)





A N N E X E 1

COMMENTAIRES SUR UN ARTICLE PUBLIE PAR :  
M. SOTIROVA, ST. SOTIROV et A. ANDREEV, Sofia  
dans Freiberg Forschung, Vol. B 175, 245-57 (1975)

Il s'agit d'un article dans lequel les auteurs prétendent avoir mesuré des valeurs du facteur de mérite  $Z$  supérieures à  $4,6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  à température ambiante sur une solution solide  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{95} (\text{Bi}_2\text{Se}_3)_5$ . Ces résultats paraissent tellement sensationnels qu'il nous a semblé utile de les analyser en détail.

Nous donnons une traduction des principaux passages de l'article, qui est reproduit ci-après et ensuite nous le commentons.

Herstellung und Eigenschaften thermoelektrischer Substanzen  
auf der Basis von dotierten  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Verbindungen

Von M. SOTIROVA, ST. SOTIROV und A. ANDREEV, Sofia

Die am häufigsten in der Praxis benutzten thermoelektrischen Materialien sind feste Lösungen auf der Basis von Wismuttellurid. Eine optimale Konzentration der Ladungsträger in den Legierungen erreicht man durch Einbringen von geeigneten legierenden Zusätzen. Wie aus der Literatur folgt, werden vorwiegend Verbindungen benutzt, die einen Donator-Effekt bewirken:  $\text{AgJ}$  /1/,  $\text{CuBr}$  /2/,  $\text{CdCl}_2$  /3/,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  /4/.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß einiger Halogenide auf die thermoelektrischen Eigenschaften von Legierungen aus dem System  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  betrachtet. Ein Versuch wird gemacht, die Effektivität der benutzten legierenden Verbindungen von Platz ihrer Komponenten im periodischen System her zu vergleichen. Als legierende Zusätze wurden die an Luft beständigen Halogenide der II. Gruppe (Untergruppe von Zn) und der V. Gruppe (Untergruppe von As) des periodischen Systems verwendet. Die Menge der verschiedenen Zusätze, mit der die Grundlegierung (Zusammensetzung: 95 Masse-%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  - 5 Masse-%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) legiert wurde, war in allen Fällen 0,1 Masse-%.

Unsere Untersuchungen wurden an Proben durchgeführt, die durch eine gerichtete Kristallisation bei folgenden technologischen Bedingungen erhalten wurden:

- Ziehggeschwindigkeit 10 mm/h und 15 mm/h,
- Temperaturgradient in der Kristallisationszone  $25^\circ/\text{cm}$ ,
- Durchmesser der polykristallinen Stäbe 7 mm,
- Länge der polykristallinen Stäbe etwa 100 mm.

Die thermoelektrischen Eigenschaften der legierten Legierungen wurden durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma/\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , des Koeffizienten der thermoelektrischen Kraft  $\alpha/\mu\text{V}\text{grd}^{-1}$ , der totalen Wärmeleitfähigkeit  $\chi/\text{cal} \cdot 10^{-3}\text{cm}^{-1}\text{grd}^{-1}\text{s}^{-1}$  bestimmt.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde nach der Zweisonden-Kompensationsmethode gemessen, der Koeffizient der thermoelektrischen Kraft nach der klassischen Methode, die Wärmeleitfähigkeit nach der dynamischen Methode von JOFFE.

Im System  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  werden feste Lösungen in einer ununterbrochenen Reihe mit einem Anteilkoeffizienten nahe bis 1 gebildet. Die Grundlegierung mit einer Zusammensetzung von 95 Masse-%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und 5 Masse-%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  wurde im Hinblick auf eine gerichtete Überkristallisation bei einer Ziehgeschwindigkeit von 10 mm/h ausgewählt. Die Daten aus den Messungen der thermoelektrischen Parameter zeigen eine schwache Änderung mit der Stablänge. Mittlere Werte sind  $\sigma = 450 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  und  $\alpha = 250 \mu\text{V} \text{grd}^{-1}$ .

Neben der beschriebenen Methode wurden noch Proben auf pulvermetallurgischem Wege durch Kaltsintern hergestellt.

Für das Legieren der Grundlegierung wurden folgende Halogenide verwendet:  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{SbBr}_3$ ,  $\text{CaJ}_2$ ,  $\text{SbJ}_3$  und  $\text{BiJ}_3$ .

a) Thermoelektrische Eigenschaften der Legierungen, die mit  $\text{ZnCl}_2$  legiert wurden:

$\text{ZnCl}_2$  ist ein hocheffektiver Zusatz zur Herstellung von thermoelektrischen Materialien mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit. Das Legieren mit 0,1 Masse-%  $\text{ZnCl}_2$  ruft eine Erhöhung der Werte von  $\sigma$  um etwa  $2500 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  hervor. Der Koeffizient der thermoelektrischen Kraft  $\alpha$  nimmt im Mittel um  $100 \mu\text{V} \text{grd}^{-1}$  ab. Die Änderungen von  $\sigma$  und  $\alpha$  mit der Stablänge werden im Bild 1 gezeigt. Bei den zwei Ziehgeschwindigkeiten 10 mm/h (o im Dia) und 15 mm/h (x im Dia) ist die Verteilung der Werte der thermoelektrischen Kraft über die Stablänge sehr gleichmäßig und variiert um den Mittelwert  $130 \mu\text{V} \text{grd}^{-1}$ . Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit bei der Ziehgeschwindigkeit 15 mm/h ist geringer als bei 10 mm/h. Bei der Benutzung von  $\text{ZnCl}_2$  als Donatorzusatz ist die Ausnutzung der Methode fast 100%ig möglich.

Material, das nach der pulvermetallurgischen Methode erhalten

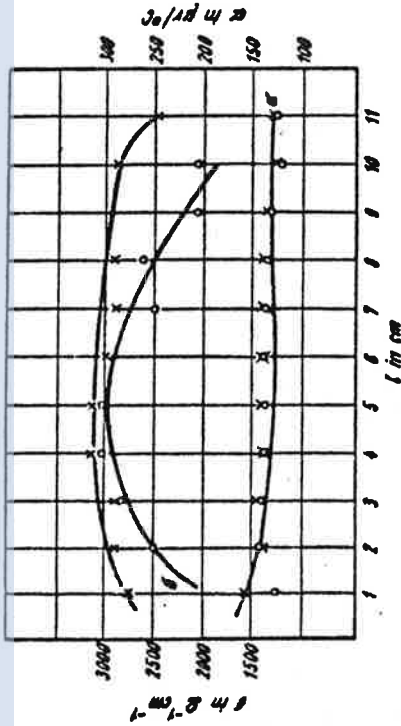


Bild 1. Abhängigkeit der thermoelektrischen Eigenschaften von der Barrenlänge für Legierungen mit  $\text{ZnCl}_2$

wurde, zeigt die folgenden Werte der thermoelektrischen Parameter:

$\sigma = 130 \mu\text{V} \text{grd}^{-1}$ ,  $\alpha = 2500 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , Koeffizient der Effektivität  $z = 2,62 \cdot 10^{-3} \text{grd}^{-1}$ .

b) Thermoelektrische Eigenschaften der Legierungen, die mit  $\text{CdCl}_2$  legiert wurden:

Der Zusatz von  $\text{CdCl}_2$  ist einer von den am häufigsten benutzten Zusätzen zum Legieren von thermoelektrischen Materialien. 0,1 %  $\text{CdCl}_2$  erhöht die Werte der elektrischen Leitfähigkeit um etwa  $1000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , wobei der Koeffizient der thermoelektrischen Kraft um etwa  $50 \mu\text{V} \text{grd}^{-1}$  abnimmt.

Im Bild 2 ist die Änderung der thermoelektrischen Parameter der Materialien, die mit  $\text{CdCl}_2$  legiert sind, gezeigt. Der Koeffizient der thermoelektrischen Kraft verändert sich bei den beiden Ziehgeschwindigkeiten unbedeutend, und die Absolutwerte sind genügend hoch (etwa  $200 \mu\text{V} \text{grd}^{-1}$ ). Bei einer Ziehgeschwindigkeit von 10 mm/h werden Stäbe mit einer gleichmäßigeren Verteilung der Werte der elektrischen Leitfähigkeit im Vergleich

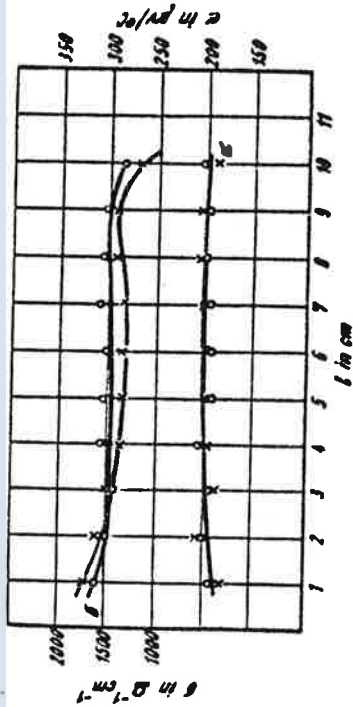


Bild 2. Abhängigkeit der thermoelektrischen Eigenschaften von der Barrenlänge für Legierungen mit  $\text{CdCl}_2$

mit denen bei 15 mm/h erhalten. Das nutzbare Längestück der polykristallinen Stäbe beträgt in diesem Fall etwa 90 %.

Für Material, das nach der pulvermetallurgischen Methode erhalten wurde, ist  $\alpha = 145 \mu\text{V grd}^{-1}$ ,  $\sigma = 1400 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ,  $z = 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ grd}^{-1}$ .

c) Thermoelektrische Eigenschaften der Legierungen, die mit  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  legiert wurden:

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  wird zum Legieren der thermoelektrischen Materialien sowohl allein als auch in einer Kombination mit den anderen Halogeniden benutzt. 0,1 Masse-%  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  erhöht die Werte der elektrischen Leitfähigkeit um etwa  $400 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  und des Koeffizienten der thermoelektrischen Kraft um 10 bis  $20 \mu\text{V grd}^{-1}$ . Die Änderung der Werte der thermoelektrischen Parameter mit der Stablänge wird im Bild 3 gezeigt. Die Verteilung von  $\alpha$  und  $\sigma$  ist bei den beiden Ziehggeschwindigkeiten sehr gleichmäßig. Der hohe nutzbare Längenteil bei Materialien, die mit  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  legiert sind, sowie die erhöhte Effektivität der thermoelektrischen Parameter macht diesen Zusatz sehr geeignet für Materialien, bei denen eine schwache Korrektur in den Werten der elektrischen Leitfähigkeit nötig ist.

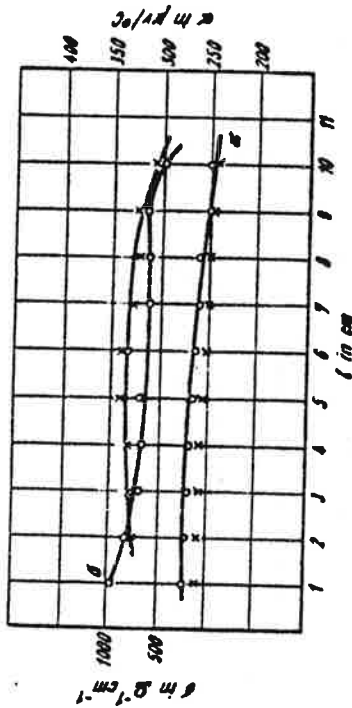


Bild 3. Abhängigkeit der thermoelektrischen Eigenschaften von der Barrenlänge für Legierungen mit  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$

Die Legierung, die nach der pulvermetallurgischen Methode erhalten wurde, zeigt folgende Werte:  $\alpha = 145 \mu\text{V grd}^{-1}$  und  $\sigma = 1100 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ,  $z = 1,22 \cdot 10^{-3} \text{ grd}^{-1}$ .

d) Thermoelektrische Eigenschaften der Legierungen, die mit  $\text{CdBr}_2$  legiert wurden:

Der Zusatz von  $\text{CdBr}_2$  führt zu Materialien mit einer höheren Effektivität der thermoelektrischen Parameter im Vergleich mit den schon besprochenen Zusätzen.

Im Bild 4 wird die Änderung von  $\alpha$  und  $\sigma$  mit der Stablänge gezeigt. Der Verlauf der Kurven zeigt eine bedeutende Ungleichmäßigkeit in der Verteilung der Werte der Koeffizienten der thermoelektrischen Kraft und der elektrischen Leitfähigkeit. Bei Verringerung der Ziehggeschwindigkeit von 15 auf 10 mm/h erhöht sich der nutzbare Längenteil der Stäbe, aber dennoch bleibt dieser sehr niedrig - etwa 60 %.

Die Proben, die nach der pulvermetallurgischen Methode erhalten wurden, zeigen folgende Werte der thermoelektrischen Parameter:  $\alpha = 167 \mu\text{V grd}^{-1}$ ,  $\sigma = 1240 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ,  $z = 2,18 \cdot 10^{-3} \text{ grd}^{-1}$ .

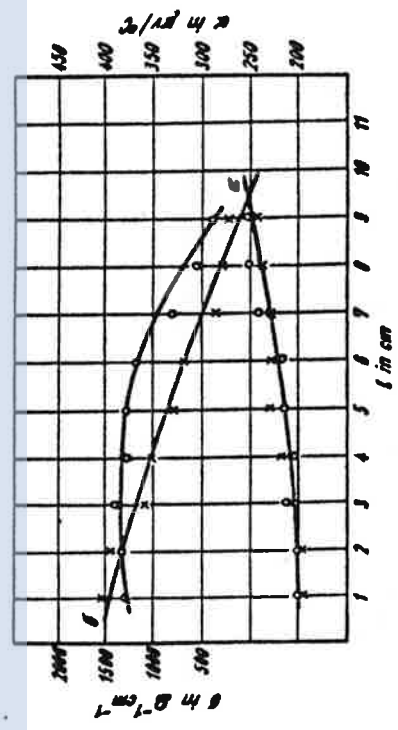


Bild 4. Abhängigkeit der thermoelektrischen Eigenschaften von der Barrenlänge für Legierungen mit CdBr<sub>2</sub>

e) Thermoelektrische Eigenschaften der Legierungen, die mit SbBr<sub>3</sub> legiert wurden:

Der Zusatz von SbBr<sub>3</sub> führt im Vergleich mit den anderen Zusätzen zu höchst effektiven Parametern des thermoelektrischen Materials; so ist  $z = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ grad}^{-1}$ . 0,1 Masse-% SbBr<sub>3</sub> steigert die Werte der elektrischen Leitfähigkeit um rund  $1200 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und verringert  $\alpha$  um rund  $20 \text{ } \mu\text{V grad}^{-1}$ .

Die Änderung des Koeffizienten der thermoelektrischen Kraft mit der Stablänge ist sehr geringfügig bei den beiden Ziehgeschwindigkeiten (Bild 5). Dem Absolutwert nach ist  $\alpha$  größer für die Proben, die mit der Geschwindigkeit 10 mm/h gewachsen sind. Die gleiche Geschwindigkeit erweist sich als günstiger für eine gleichmäßige Verteilung der elektrischen Leitfähigkeit mit der Stablänge. Die nutzbare Stablänge beträgt in diesem Fall 80 %.

Für die Proben, die nach der pulvermetallurgischen Methode erhalten wurden, sind  $z = 136 \text{ } \mu\text{V grad}^{-1}$ ,  $\sigma = 1500 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $z = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ grad}^{-1}$ .

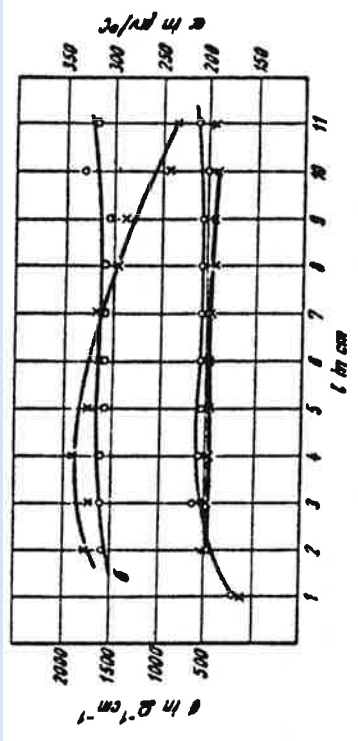


Bild 5. Abhängigkeit der thermoelektrischen Eigenschaften von der Barrenlänge für Legierungen mit SbBr<sub>3</sub>

f) Thermoelektrische Eigenschaften der Legierungen, die mit BiBr<sub>3</sub> legiert wurden:

Der Zusatz von BiBr<sub>3</sub> ist hocheffektiv für die Schaffung von thermoelektrischen Materialien mit Optimalwerten von  $\sigma$  und  $\alpha$ . Die Gewichtsmenge 0,1 Masse-% sichert sehr hohe Werte für  $z$ . Man erhält  $z = 4,65 \cdot 10^{-3} \text{ grad}^{-1}$ . Die Änderung von  $\alpha$  und  $\sigma$  mit der

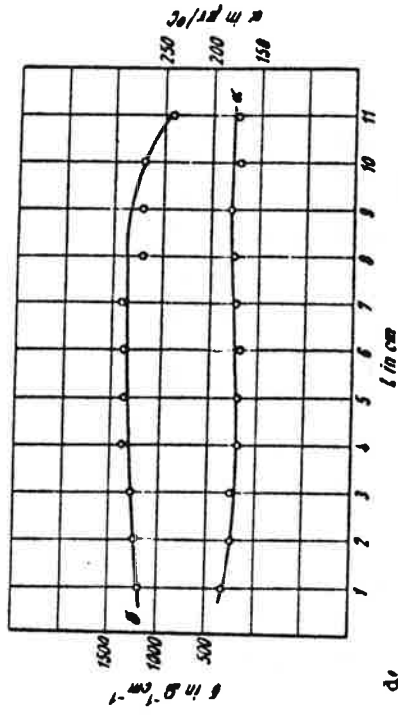


Bild 6. Abhängigkeit der thermoelektrischen Eigenschaften von der Barrenlänge für Legierungen mit BiBr<sub>3</sub>



Stablänge wird im Bild 6 gezeigt. Bei der Ziegeschwindigkeit von 10 mm/h ist die Verteilung des Koeffizienten der thermoelektrischen Kraft über die Länge sehr gleichmäßig. Die Verteilung der elektrischen Leitfähigkeit erlaubt eine 90%ige Ausnutzung der Stablänge.

Proben, die nach der pulvermetallurgischen Methode erhalten wurden, besitzen folgende Werte der thermoelektrischen Parameter:  $\alpha = 145 \mu\text{V grad}^{-1}$ ,  $\rho = 1670 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $z = 2,05 \cdot 10^{-3} \text{ grad}^{-1}$ .

g) Thermoelektrische Eigenschaften der Legierungen, die mit CdJ<sub>2</sub> legiert wurden:

CdJ<sub>2</sub> ist ein Zusatz, der die Werte des Koeffizienten der thermoelektrischen Kraft und der elektrischen Leitfähigkeit in der benutzten Konzentration gleichzeitig erhöht; 0,1 Masse-% CdJ<sub>2</sub> verbessert  $\alpha$  um 10 bis 20  $\mu\text{V grad}^{-1}$  und  $\rho$  um 300 bis 400  $\Omega\text{cm}^{-1}$ .

Die Stäbe, die mit 10 mm/h gezogen sind, besitzen eine etwas gleichmäßigere Verteilung des Koeffizienten der thermoelektrischen Kraft und der elektrischen Leitfähigkeit als die, welche bei einer Geschwindigkeit von 15 mm/h gezogen wurden (Bild 7). Der nutzbare Teil der Stablänge beträgt etwa 80 %.

Für die kaltesinterten Proben ergeben sich:  $\alpha = 150 \mu\text{V grad}^{-1}$ ,  $\rho = 1300 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $z = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ grad}^{-1}$ .

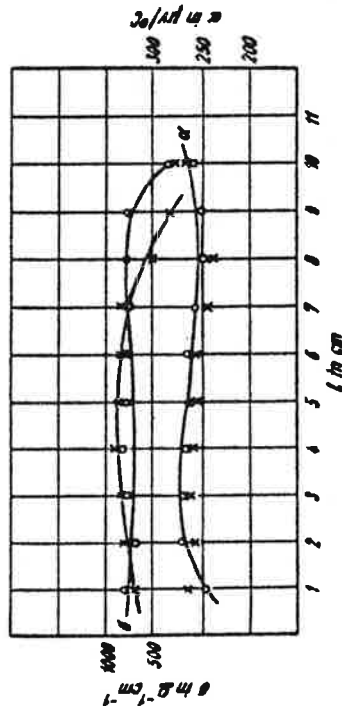


Bild 7. Abhängigkeit der thermoelektrischen Eigenschaften der Legierungen CdJ<sub>2</sub>

b) Thermoelektrische Eigenschaften der Legierungen, die mit SbJ<sub>3</sub> legiert wurden:

Der Zusatz von SbJ<sub>3</sub> erhöht wesentlich die Werte der thermoelektrischen Parameter der Materialien, die durch eine gerichtete Kristallisation erhalten wurden. Die elektrische Leitfähigkeit nimmt um etwa  $800 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  zu, der Koeffizient der thermoelektrischen Kraft nimmt um 20 bis 30  $\mu\text{V grad}^{-1}$  ab. Der Verlauf der Kurven (Bild 8) zeigt eine sehr große Ungleichmäßigkeit von  $\alpha$  und  $\rho$  mit der Stablänge, die bei der Ziegeschwindigkeit von 10 mm/h größer ist. Der nutzbare Teil der Stablänge ist kleiner als 60 %.

Für die gesinterten Proben betragen  $\alpha = 130 \mu\text{V grad}^{-1}$ ,  $\rho = 1900 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $z = 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ grad}^{-1}$ .

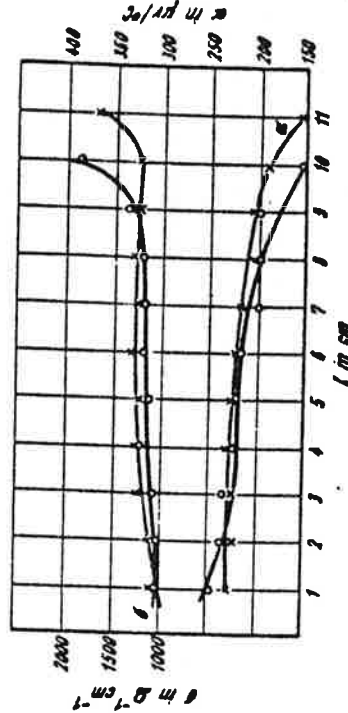


Bild 8. Abhängigkeit der thermoelektrischen Eigenschaften von der Barrenlänge für Legierungen mit SbJ<sub>3</sub>

i) Thermoelektrische Eigenschaften der Legierungen, die mit BiJ<sub>3</sub> legiert wurden:

Der Zusatz von BiJ<sub>3</sub> erhöht die thermoelektrische Effektivität der legierten Legierungen wesentlich. Bei unseren Bedingungen des Ziehvorgangs (Bild 9) werden Stäbe mit sehr ungleichmäßiger Verteilung der Werte der thermoelektrischen Parameter und mit sehr niedrigem nutzbarem Längenteil der Stäbe erhalten.

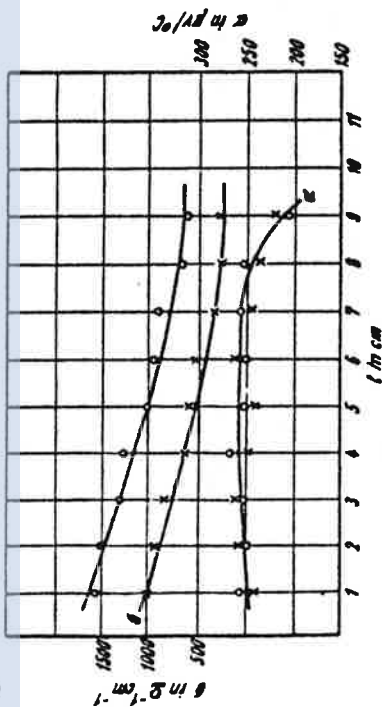


Bild 9. Abhängigkeit der thermoelektrischen Eigenschaften von der Barrenlänge für Legierungen mit BiJ<sub>3</sub>

Die Stäbe, die mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/h gezogen wurden, sind im Vergleich homogener als jene, die bei der Geschwindigkeit 15 mm/h gewachsen sind. Dieser Umstand weist darauf hin, daß ein homogeneres Material bei niedrigeren Ziegeschwindigkeiten erhalten werden kann.

Für die gesinterten Proben betragen  $\alpha = 150 \mu V \text{ grad}^{-1}$ ,  $\rho = 1250 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $z = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ grad}^{-1}$ .

Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Versuchsergebnisse bezüglich der thermoelektrischen Parameter der legierten Legierungen erlauben, einige allgemeine Gesetzmäßigkeiten für die Änderung der Legierungseigenschaften in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Zusätze festzustellen.

In der Tabelle 1 sind  $\alpha$ ,  $\rho$ ,  $r$  und  $z$  der mit den verschiedenen Zusätzen legierten Legierungen aufgeführt. Die legierenden Halogenide sind in der Tabelle nach zwei Merkmalen gruppiert:

Tabelle 1.  $\alpha$ ,  $\rho$ ,  $r$  und  $z$  der mit den verschiedenen Zusätzen legierten Werkstoffe

Zusammensetzung	$\alpha$ in $\mu V \text{ grad}^{-1}$	$\rho$ in $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$r$ in $\text{sal} \cdot 10^{-3}$ $\text{cm} \text{ grad}^{-1}$	$z$ in $10^{-3} \text{ grad}^{-1}$
ZnCl <sub>2</sub>	- 138	2650 3,774	4,48	1,875 2,7
CdCl <sub>2</sub>	- 195	1500 6,667	3,64	1,524 3,8
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	- 264	720 13,888	3,38	1,445 3,6
CdBr <sub>2</sub>	- 216	1300 7,692	3,56	1,490 4,07
SbBr <sub>3</sub>	- 211	1640 6,098	3,72	1,551 4,70
BiBr <sub>3</sub>	- 215	1410 7,092	3,33	1,354 4,65
CdJ <sub>2</sub>	- 271	770 12,987	3,40	1,423 3,95
SbJ <sub>3</sub>	- 210	1270 7,874	3,5	1,465 3,8
BiJ <sub>3</sub>	- 250	880 11,364	3,5	1,465 3,75
CdCl <sub>2</sub>	- 195	1500 6,667	3,64	1,524 3,8
CdBr <sub>2</sub>	- 216	1300 7,692	3,56	1,490 4,07
CdJ <sub>2</sub>	- 271	770 12,987	3,40	1,423 3,95
SbBr <sub>3</sub>	- 211	1640 6,098	3,72	1,551 4,70
SbJ <sub>3</sub>	- 210	1270 7,874	3,5	1,465 3,8
BiBr <sub>3</sub>	- 215	1410 7,092	3,33	1,394 4,65
BiJ <sub>3</sub>	- 250	880 11,364	3,5	1,465 3,75

$\mu V / \text{cm} \cdot \text{K}$

- Verschiedene Kationen (aus derselben Gruppe des periodischen Systems) und gleiche Anionen,
- Gleiche Kationen und verschiedene Anionen (aus der VII. Gruppe des periodischen Systems).

Im ersten Fall wird die Änderung in der Effektivität der Zusätze beim Ersetzen des Kations in der Verbindung (also von Zn über Cd zu Hg hin) ausgedrückt. Bei der gewählten Anordnung nimmt die elektrische Leitfähigkeit der Materialien von 2560 bis auf  $720 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  stark ab. Der Koeffizient der ther-



moelektrischen Kraft nimmt von 138 bis  $260 \mu V \text{ grad}^{-1}$  zu. Die gleiche Abhängigkeit ergibt sich auch für die Bromide und Jodide der Elemente der V. Gruppe des periodischen Systems.

Der Ersatz des Kations in den Verbindungen mit schwerem Atom führt zu einer wesentlichen, aber dennoch sich schwächer ausdrückenden Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit, als sie bei den Kationen der II. Gruppe des Periodensystems beobachtet wurde. Der Koeffizient der thermoelektrischen Kraft erhöht sich ebenfalls.

Aus der Änderung des Koeffizienten der Effektivität  $\alpha$  lassen sich nur schwer zusammenfassende Schlussfolgerungen ziehen, weil für einige der Zusätze bei den gewählten Gewichtsmengen  $\alpha$  und  $\rho$  nicht innerhalb der Grenzen ihrer Optimalwerte liegen. Unabhängig davon können gemeinsame Tendenzen in der Änderung von  $\alpha$  in Abhängigkeit von den Komponenten der Zusätze aufgezeigt werden.

Der Koeffizient der Effektivität ist bei Benutzung von Kationen der V. Gruppe des Periodensystems wesentlich höher als bei Kationen aus der II. Gruppe.

Bei den Elementen der II. und V. Gruppe des periodischen Systems zeigt sich beim Ersetzen des Kations durch ein schwereres Atom folgende gemeinsame Tendenz:

Die elektrische Leitfähigkeit nimmt ab, aber der Koeffizient der thermoelektrischen Kraft sowie der Koeffizient der Effektivität erhöhen sich.

Im unteren Teil der Tabelle 1 sind die Verbindungen so angeordnet, daß sie gleiche Kationen und verschiedene Anionen besitzen.

Beim Ersetzen der Anionen in den Verbindungen von Cl über Br zu J hin nimmt die elektrische Leitfähigkeit ab, aber der Koeffizient der thermoelektrischen Kraft nimmt zu.

Bei der von uns benutzten Grundzusammensetzung der Legierung und unter den Bedingungen der gerichteten Kristallisation zeigen die Zusätze aus der Gruppe der Bromide die höchste Effektivität.

Bedeutend niedrigere Werte für den Koeffizienten der Effektivität

vißt wurden bei der Benutzung der Jodide und der Chloride erhalten.

Bei der Benutzung der Gruppe der Halogenide als legierende Verbindungen wird eine höhere Brauchbarkeit der gezogenen Materialien erreicht. Sie ist noch genügend hoch für  $\text{SbBr}_3$  und  $\text{BiBr}_3$ . Jedoch wesentlich niedriger für  $\text{SbJ}_3$  und  $\text{BiJ}_3$ . Die hohen Werte des Koeffizienten der Effektivität und die gleichmäßige Verteilung der thermoelektrischen Parameter auf die Stablänge weisen darauf hin, daß  $\text{SbBr}_3$  und  $\text{BiBr}_3$  viel effektivere Zusätze für die thermoelektrischen Materialien sind.

#### Literatur

- /1/ BORLE, W. N.: *Scient Instrum*, 42 (1965) 1, S. 55
- /2/ CHAMPNESS, C. A.; W. B. MULZ u. P. G. CHIANG: *Canadian J. Physics* (1967) 12, S. 3611
- /3/ GUCHMANN, G., u. M. KOSTOVA: *Trudove na filial "Metalokera, specialni splevi i kontaktni materialii" pri NITIM*, tom II 1968 - 1969 S. 6
- /4/ LAJNER, D. I., u. a.: *Termoelektricescia vojstva poluprovodnikov A. N. SSSR* 130 (1963)

## T R A D U C T I O N

Dans le travail qui suit, on observera l'influence de quelques halogénures sur les propriétés thermoélectriques d'alliages du système  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)(\text{Bi}_2\text{Se}_3)$ . Une tentative sera faite pour comparer l'efficacité des composés d'alliages utilisés selon la place de leurs composants dans la table périodique. Les additifs d'alliage utilisés sont les halogénures stables à l'air des groupes III (sous-groupe de Zn) et V (sous-groupe de As). La quantité des divers additifs qui ont été alliés au matériau de base  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{95}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_5$  (en masse) était de 0,1% en masse dans tous les cas.

Nos recherches ont été menées sur des échantillons obtenus par cristallisation dirigée dans les conditions expérimentales suivantes :

Vitesse de tirage : 10 mm et 15 mm/h

Gradient de température dans la zone de cristallisation : 25° C/cm

Diamètre des échantillons polycristallins : 7 mm

Longueur des échantillons : 100 mm

Les propriétés électriques ont été mesurées par la méthode de compensation à deux électrodes, le pouvoir thermoélectrique par la méthode usuelle et la conductibilité thermique par la méthode de loffe.

Dans le système  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)(\text{Bi}_2\text{Se}_3)$  il a été préparé une série continue de solutions solides, avec un coefficient de ségrégation proche de 1. L'alliage de base de composition 95% en masse  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , 5% en masse  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  a été choisi en vue d'une recristallisation avec une vitesse de tirage de 10 mm/h.

( ... vient ensuite un commentaire sur chacun des alliages réalisés ... )

### Résumé des résultats

Les résultats de l'étude relative aux paramètres thermoélectriques des alliages alliés permettent d'établir quelques lois générales pour la variation des propriétés de l'alliage en fonction de la composition chimique des additifs.

Le tableau 1 rassemble les valeurs de  $S$ ,  $\sigma$ ,  $\chi$  et  $Z$  pour les alliages alliés avec les différents additifs. Les halogénures alliés sont groupés de deux manières :

- cations différents (du même groupe de la table périodique) et anions identiques,

- Cations identiques et anions différents (du groupe VII de la table périodique).

Dans le premier cas la variation de l'efficacité de l'additif s'expliquera par le remplacement du cation dans le composé (Zn, puis Cd, puis Hg) Dans l'ordre indiqué la conductivité des matériaux décroît de 2560 à 720 ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup>. Le pouvoir thermoélectrique croît de 138 à 260  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ . On obtient la même dépendance avec les bromures et les iodures des éléments du groupe V de la table périodique. Le pouvoir thermoélectrique s'accroît également.

Des variations du facteur de mérite Z on ne peut tirer que des conclusions succinctes car S et  $\sigma$ , pour quelques uns des additifs (à cause du poids choisi) ne se situent pas dans le domaine de leurs valeurs optimales. Cependant on peut mettre en lumière des tendances communes en ce qui concerne les variations de Z avec la composition des additifs.

Le facteur de mérite obtenu en utilisant les cations du groupe V du tableau périodique est sensiblement plus élevé qu'avec les cations du groupe II.

Dans les deux groupes II et V si on remplace un cation par un autre plus lourd on observe que  $\sigma$  décroît alors que S et Z augmentent.

Dans la partie inférieure du tableau 1 les composés sont classés de telle façon qu'ils possèdent les mêmes cations et des anions différents. Si on remplace Cl par Br puis par I dans les composés,  $\sigma$  décroît tandis que S croît.

Pour la composition de l'alliage de base que nous avons utilisée et dans les conditions de la cristallisation dirigée, les additifs du groupe des bromures sont les plus efficaces. On obtiendrait des valeurs nettement plus faibles du facteur de mérite en employant des iodures ou des Chlorures.

En utilisant le groupe des halogénures comme composés d'alliage on obtiendra des matériaux étirés du plus grand intérêt. Cet intérêt sera encore suffisamment grand avec  $\text{SbBr}_3$  et  $\text{BiBr}_3$ , mais sensiblement plus faible avec  $\text{SbI}_3$  et  $\text{BiI}_3$ . Les fortes valeurs du facteur de mérite et la répartition uniforme des valeurs des paramètres thermoélectriques au long des barreaux indiquent que  $\text{SbBr}_3$  et  $\text{BiBr}_3$  sont des additifs très efficaces pour les matériaux thermoélectriques.

COMMENTAIRE

Dès l'abord la démarche qui consiste à comparer l'efficacité de diverses impuretés surprend. L'effet des impuretés ne dépend en effet que de la position du niveau de Fermi qu'elles fixent indirectement, et pas de leur nature, du moins tant que la structure de bande du matériau n'est pas modifiée. Or on peut penser qu'ajouter 1% d'impuretés ne va guère modifier cette structure et donc les résultats obtenus avec une impureté ou l'autre ne devraient différer que de quelques pourcents.

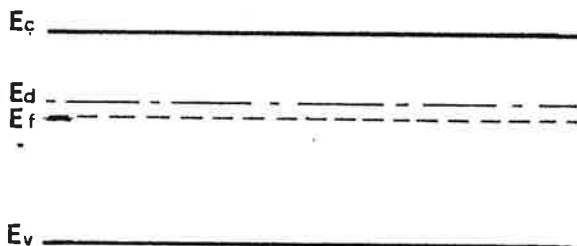
Et si le but est vraiment d'étudier ces petites différences liées à la nature des impuretés alors pourquoi en introduire toujours la même masse et non la même densité (nombre d'impuretés au  $\text{cm}^3$ ) ? Plus la masse moléculaire d'une impureté est importante, plus la densité introduite est faible. La démarche la plus logique consisterait à déterminer le *dopage optimum* qui correspond à chaque impureté avant de comparer les valeurs du facteur de mérite.

Par ailleurs il semble fort curieux que M. SOTIROVA et ses collègues obtiennent un matériau dont le facteur de mérite ( $Z = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) est le double de celui cité par Rosi Abeles et Jensen [1] pour l'alliage  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{75}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{25}$  ( $Z = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) et encore 40% supérieur à celui de  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{90}$ ,  $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_5(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_5$  ( $Z = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) [2], alliages qui semblent résulter de recherches plus systématiques que celles de M. SOTIROVA.

Nous allons maintenant étudier les résultats de l'équipe bulgare de plus près pour étayer ces doutes.

Etude de la courbe :  $S = f(\text{Ln } \sigma)$

Les expressions classiques du coefficient de Seebeck (S)



et de la conductivité ( $\sigma$ ) sont (voir 1ère partie) :

$$S = - \frac{k}{q} \left( \frac{E_c - E_F}{kT} + \alpha + \frac{5}{2} \right)$$

$$\sigma = nq\mu_n = N_c q \mu_n \exp \left( - \frac{E_c - E_F}{kT} \right)$$

En éliminant  $\frac{E_c - E_F}{kT}$ , entre ces deux expressions on observe que si  $N_c \mu_n$  reste constant il existe une relation linéaire entre  $S$  et  $\sigma$ .

Nous avons reporté les résultats de l'équipe bulgare sur la figure 1. Nous constatons bien que les points expérimentaux sont alignés, ce qui indique que la seule grandeur qui varie d'un échantillon à l'autre est la position du niveau de Fermi, et que la nature des impuretés n'a quasiment pas d'influence.

Remarque : Le matériau préparé sans impuretés intentionnelles semble assez pur pour que les porteurs minoritaires (trous) diminuent la valeur du coefficient de Seebeck.

La droite obtenue est assez voisine de celle que nous avons relevée pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  dans [3]. La pente est identique, mais pour une même valeur de  $\sigma$ , le coefficient de Seebeck de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 5\% \text{Bi}_2\text{Se}_3$  est environ 12% supérieur, ce qui créera un écart de 25% sur le produit  $S^2\sigma$

Remarque : Il existe à plusieurs reprises des différences notables entre les valeurs données à plusieurs endroits de l'article (courbes, tableau, texte) qui laissent à penser qu'il n'a peut-être pas été rédigé avec tout le soin souhaitable.

#### Influence de la masse moléculaire des impuretés

SOTIROVA et al introduisent systématiquement 1% en masse de chacune des impuretés, c'est à dire qu'ils introduisent une moins grande densité (nombre de molécules/cm<sup>3</sup>) des molécules les plus lourdes.

Comparons les masses des molécules :

Bi I <sub>3</sub>	590 g	3
Sb I <sub>3</sub>	503 g	4
Hgr Cl <sub>2</sub>	472 g	1
Bi Br <sub>3</sub>	449 g	6
Cd I <sub>2</sub>	366 g	2
Sb Br <sub>3</sub>	362 g	8
Cd Br <sub>2</sub>	272 g	5
Cd Cl <sub>2</sub>	183 g	7
Zn Cl <sub>2</sub>	136 g	9

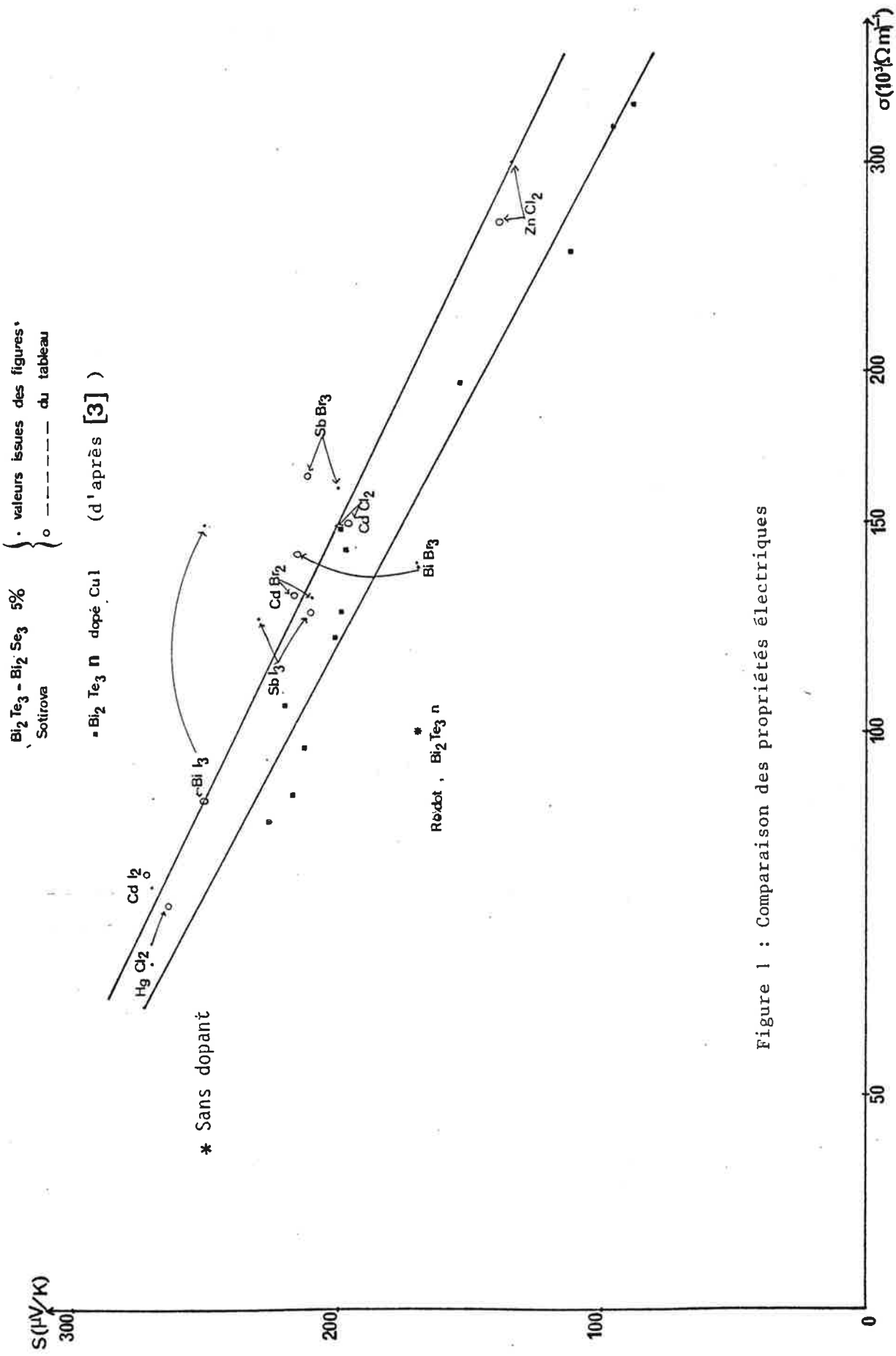


Figure 1 : Comparaison des propriétés électriques

A droite nous indiquons l'ordre dans lequel apparaissent les échantillons correspondants sur le graphe de la figure 1, c'est à dire que nous les classons par conductivité croissante. Nous constatons qu'il se forme deux groupes : celui des molécules qui comportent deux halogènes et celui des molécules qui en comportent trois. A l'intérieur de chacun de ces groupes nous vérifions bien que les molécules les plus lourdes sont celles qui agissent le moins ou, pour parler plus clairement, que la conductivité croît avec la quantité d'impuretés introduite. Par contre, il semble que les molécules qui comportent trois halogènes sont plus "efficaces" que celles qui n'en comportent que deux. Cela s'explique probablement par le fait que le niveau donneur est dans ce cas plus proche de la bande de conduction et qu'un plus grand nombre d'électrons se trouve libéré.

En tout cas, nous avons là une nouvelle confirmation que *les différences d'un échantillon à l'autre ne sont pas dues à la nature des impuretés mais au nombre différent des électrons introduits dans la bande de conduction.*

#### La conductibilité thermique $\chi$

La mesure de cette grandeur est particulièrement difficile, ce qui explique en grande partie la forte dispersion des valeurs disponibles dans la littérature (de 1,1 à 3/W (mK pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )).

Ainsi ROSI [3] et RODOT [4] donnent-ils des valeurs voisines du facteur de mérite Z, mais avec des valeurs nettement différentes de la conductibilité thermique.

$$\text{Rosi} : \chi = 2 \text{ W/mK}$$

$$\text{Rodot} : \chi = 1,1 \text{ W/mK}$$

Une erreur sur la mesure de  $\chi$  suffirait à expliquer les fortes valeurs du facteur de mérite obtenues par l'équipe bulgare. Or *cette mesure a été effectuée selon la méthode de Ioffe, qui a l'avantage d'être rapide, mais me paraît peu précise* (Ioffe annonce toutefois une précision meilleure que 5%).

Nous avons reporté les résultats de ROSI et al [1 - 3] et ceux de l'équipe bulgare dans un plan ( $\chi, \sigma$ ) pour les comparer (Cf. figure 2). Les valeurs de SOTIROVA et al sont inférieures d'un tiers environ à celles de ROSI. Nous observons pourtant que la contribution du réseau est à peu près la même dans les deux cas : 1,25 W/mK. Par contre, la contribution électronique apparaît beaucoup plus faible pour SOTIROVA que pour ROSI.

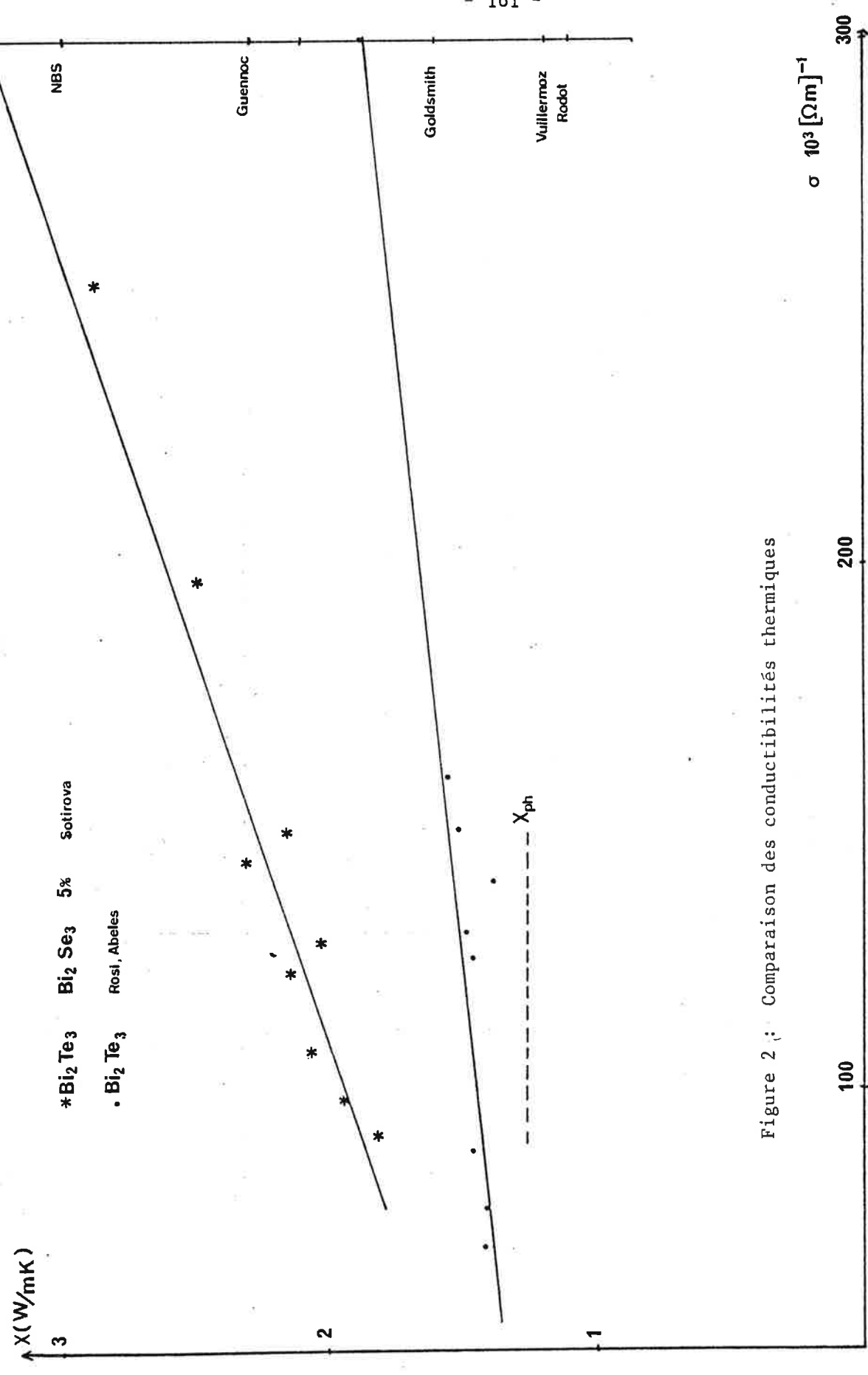


Figure 2 : Comparaison des conductibilités thermiques



Or la contribution électronique est régie par la loi de WIEDEMANN-FRANZ :

$\chi_{el} = (k/q)^2 L \sigma T$  où  $L$  est le nombre de Lorenz. Selon le degré de dégénérescence du gaz électronique et le mode de diffusion des porteurs ce nombre peut prendre des valeurs comprises entre 2 et 4.

Les valeurs citées par ROSI correspondent à  $L = 3$ . Par contre les résultats de l'équipe bulgare nécessitent de considérer  $L = 0,9$ . Il paraît extrêmement peu probable que cette valeur puisse correspondre à la réalité. *Il semble plutôt que les mesures de Sotirova et al sont entachées d'une erreur non négligeable. Cette erreur pourrait être responsable d'une grande part de l'écart entre les mesures de Rosi et de Sotirova.*

### CONCLUSION

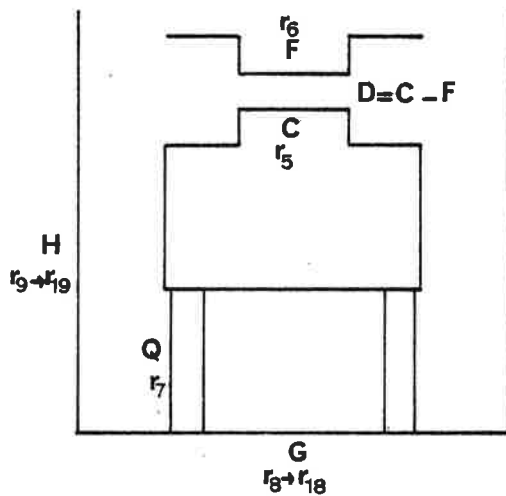
*Nous avons montré d'une part que la démarche de recherche de l'équipe bulgare et ses conclusions semblent manquer de logique et d'autre part que les mesures de conductibilité thermique sont probablement entachées d'une erreur qui suffit en grande partie à expliquer les valeurs sensationnelles du facteur de mérite annoncées.*

- (1) F.D. ROSI, B. ABELES, R.V. JENSEN, *Materials for thermoelectric refrigeration* J. Phys. Chem. Solids, 10, 191-200 (1959)
- (2) N.M. YIM, F.D. ROSI, *Compound Tellurides and their alloys for Peltier Cooling - A review*, Solid St. Elect. (6B) 15, 1121-40 (1972)
- (3) F.D. ROSI, E.G. RAMBERG, *Evaluation and properties of materials for thermoelectric applications*, p. 121-55 dans *thermoelectricity* Paul H. Egli, Wiley, New-York, 1960
- (4) M. RODOT, *Les effets thermoélectriques et leurs applications*, L'onde Electrique, Vol. XLII p. 507-16 (1962)

A N N E X E 2

PROGRAMME DE PILOTAGE DE LA MANIPULATION

- Schéma indiquant les principales variables utilisées



- Utilisation des voies de l'explorateur de voies

Mesures

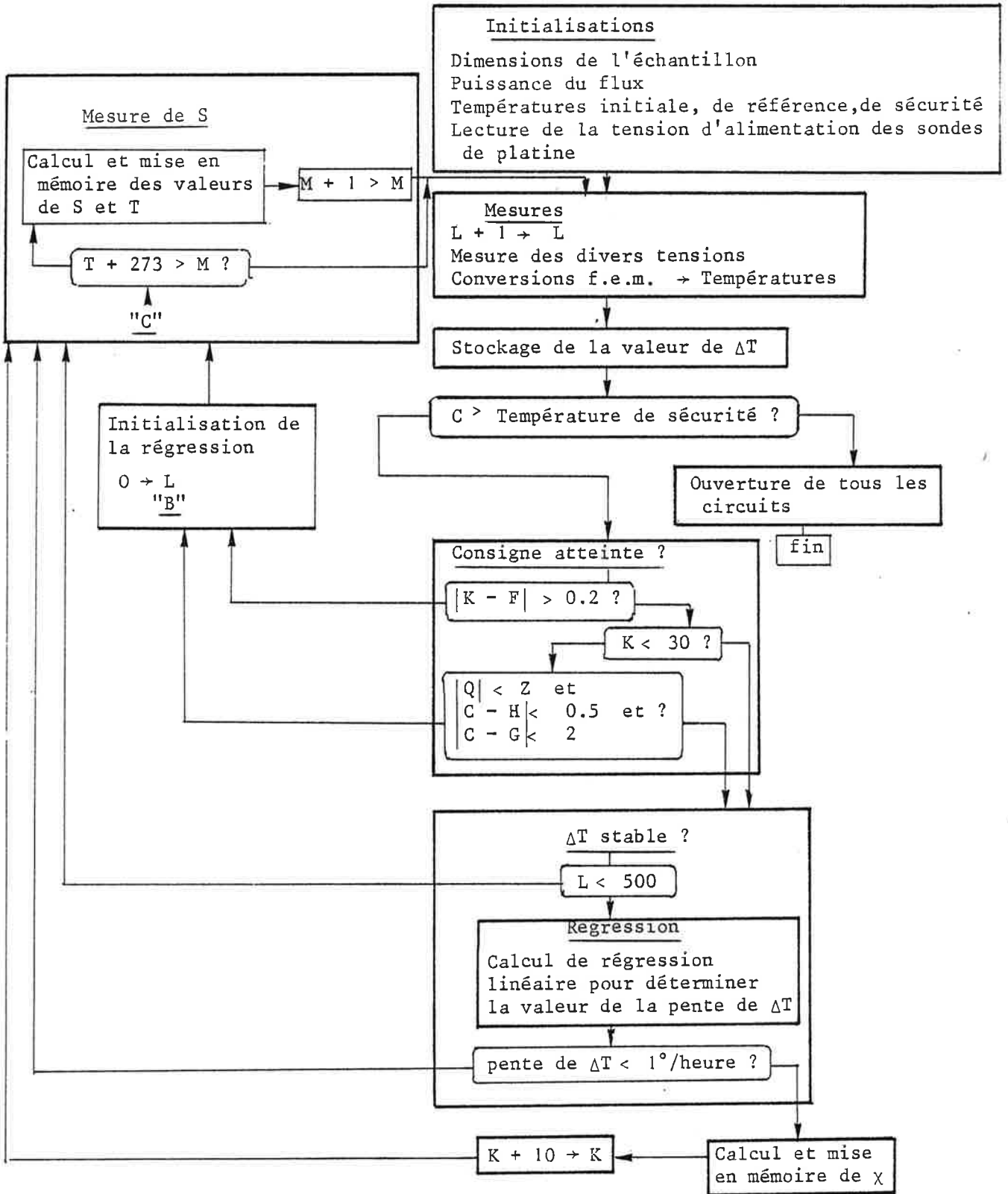
- 00 Température de la partie inférieure de l'écran →  $r_8$  (en V) →  $r_{18}$  (en  $\Omega$ )  
→ G (en °C)
- 01 Température de la partie supérieure de l'écran →  $r_9$  (en V) →  $r_{19}$  (en  $\Omega$ )  
→ H (en °C)

- 02 Mesure de la tension d'alimentation des sondes de platine →  $r_2$  (en V)
- 03 Zéro du Voltmètre en court-circuit →  $r_3$  (en V)
- 04 f.e.m. de Seebeck aux bornes de l'échantillon → V (en V)
- 05 Température de la source chaude →  $r_5$  (en V) → C(en °C)
- 06 Température du puits de chaleur → -  $r_6$  (en V) → F (en ° C)
- 07 Ecart de température aux extrémités du manchon de Pyrex  
→ -  $r_7$  (en V) → Q (en ° C)

Commandes

- 15 Alimentation de la sonde de platine qui mesure H
- 16 Alimentation de la sonde de platine qui mesure G
- 17 Alimentation de l'enroulement chauffant inférieur de l'écran
- 18 Alimentation de l'enroulement chauffant supérieur de l'écran
- 19 Alimentation de l'enroulement chauffant du puits de chaleur

ORGANIGRAMME



tel-01069887, version 1 - 30 Sep 2014

LISTE DES VARIABLES UTILISEES

A	Section de l'échantillon (en mm <sup>2</sup> )
A \$	Variable contenant le nom de l'échantillon
A(2,2), B(2,1), C(2,1), H(3), O(3)	: Variables intermédiaires utilisées dans le calcul de régression linéaire
C	Température de la source chaude (en ° C)
D	$\Delta T = C - F$ (en °C)
D(700)	Tableau de stockage des valeurs de D
E	Epaisseur de l'échantillon (en mm)
F	Température du puits de chaleur (en °C)
G	Température de la partie inférieure de l'écran (en °C)
H	Température de la partie supérieure de l'écran (en °C)
I	Intensité d'alimentation de la résistance (en mA)
J	Indice des tableaux T(J), $\chi$ (J)
K	Température de consigne du puits de chaleur en °C)
L	Indice de la durée de la stabilisation de température
M	Indice des tableaux P(M), U(M) (correspond à des K)
N	Indice du tableau D(N) dans un calcul intermédiaire
P(500)	Tableau des valeurs de S
Q	Ecart de température entre source chaude et écran au niveau du manchon de pyrex (en °C)
R	Température de référence des thermocouples (en °C)
S	Coefficient de Seebeck (en $\mu V/K$ )
T	Température moyenne de l'échantillon
T(50)	Tableau des températures correspondant aux valeurs de $\chi$ (50)
U(500)	Tableau des températures correspondant aux valeurs de P(500)
V	f.e.m. de Seebeck (en volts)
X	Conductibilité thermique de l'échantillon (en W/mK)
$\chi$ (50)	Tableau des valeurs de
Z	Résistance source du flux (en $\Omega$ )
$r_2$	Tension d'alimentation des sondes de platine
$r_3$	Zero du voltmètre
$r_{20}$	Température de sécurité
709	Adresse de l'explorateur de voies
722	Adresse du voltmètre

LISTING DU PROGRAMME

```
"PILOTAGE NEW MANIP":
dim TC50],SE50],XE50],A#[30],PE500],UE500]
dim AC2,2],BE2,1],CE2,1],DE700],HE3],OE3]
wrt 722,"FOR7TIM3"ifxd 1
enr "Echantillon:",A#
enr "Epaisseur (mm):",E,"Section (mm2):",A,"Int. de chauff.(mA):",I,spec 2
ent "Temp. de demarrage",K,"Temp. max. de securite",r20,"Temp. de ref.",R
472}Z;I^2ZE/(1000*A)}Y
wrt 709,"03"iwrt 722:red 722,r3
wrt 709,"1,02"iwrt 722:red 722,r2;r2-r3)r2}wrt 709,"1516"
1}J;273+K}M
"Mesures":L+1}L
wrt 709,"04"iwrt 722:red 722,U;U-r3}U
wrt 709,"05"iwrt 722:red 722,r5;r5-r3}r5
wrt 709,"07"iwrt 722:red 722,r7;r7-r3}r7
wrt 709,"00"iwrt 722:red 722,r8;r8-r3}r8
wrt 709,"01"iwrt 722:red 722,r9;r9-r3}r9
9762*r8/(-r2-r8)-.54}r18;'Sonde Pt'(r18)}G
9827*r9/(-r2-r9)-.33}r19;'Sonde Pt'(r19)}H
/Convertir'(r5,R)}C
wrt 709,"1,151606"iwrt 722:red 722,r6;r6-r3}r6
/Convertir'(-r6,R)}F
C-F}D;(C+F)/2}T
if L<=500;D}DEL]
if L>500;for N=2 to 500;DEN]}DEN-1]}next N
if L>500;D}DE500]
/Delta T'(-r7,C)}Q;if D=0;1e-3}D
dsp "S",-1e6V/D,"F",F,"D",D
if C>r20;sto "Fin"
wrt 709,"1,15,16"
if F<K;wrt 709,"19"
if H<C;wrt 709,"18"
if Q>0;wrt 709,"17"
if abs(K-F)>.2;sto "B"
if K<30;sto "DT stable?"
if abs(Q)<2;sto "DT stable?"
"B":0}L
"C":if T+273>M;if abs(D)>5;-1e6V/D}PEM]}T}UEM]
if T+273>M;M+1}M;if abs(D)>5;if (M+1)mod5=0;prt "T",T,"S",PEM-1]}
sto "Mesures"
"DT stable?":if L<500;sto "C"
"Resression":
for O=30 to 33;0}r0}next O
for O=1 to 500
r30+O}r30
```

tel-01069887, version 1 30 Sep 2014

```
r31+00)r31
r32+00E01)r32
r33+0E01)r33
next 0
L>A2,2]]r30>A1,2]]A2,1]]r31>A1,1]]r32>B1,1]]r33>B2,1]]
inv A>Aimat AB>C
if C1,1]]>4e-4]sto "C"
-1000000V/D>SEJJ
Y/D>XLEJJ]ert "T",T]]fxd 2]ert "X",XLEJJ]]fxd 1]ert "S",SEJJ
J+1>J]K+50>K
if J>150]wrt 709,"C"]str
sto "C"
"Fin":wrt 709,"C"]rcf 1,PE*],UE*]]str
"Convertir":
if p2<0]2.7e-3+3.92357e-2p2+3.59751e-5p2^2-2.273966e-7p2^3]p3
if p2<0]p3-4.6594374e-9p2^4-5.03741199e-11p2^5-2.31584643e-13p2^6]p3
if p2<0]p3-3.90024864e-16p2^7]p3
if p2>0]1.4e-3+3.92136e-2p2+3.30698e-5p2^2]p3
if p2>0]p3-1.77248e-7p2^3-1.161977e-10p2^4+3.162105e-12p2^5]p3
if p2>0]p3-8.067738e-15p2^6+6.3497276e-18p2^7]p3
1000p1+p3]p4
if p4<0]-.011+25.5247p4-.79391p4^2+.016703p4^3+.1053231p4^4]p5
if p4<0]p5+.06708463p4^5+.013943423p4^6+.0010612486p4^7]p5
if p4<0]ret p5
.097+25.5368p4-.703p4^2+.152933p4^3-.014174p4^4]p5
p5+.0005898p4^5-.000009187p4^6]p5
ret p5
"Sonde Ft":
if p1<100]30.24+2.284p1+1.455e-3p1^2-273]p2]ret p2
-242.35+2.3059p1+1.191e-3p1^2]p2]ret p2
"Delta T":
if p2<0]3.92357e-2+7.19502e-5p2-6.821898e-7p2^2-1.86377496e-8p2^3]p3
if p2<0]p3-2.518705995e-10p2^4-1.389507858e-12p2^5-2.730174048e-15p2^6]p3
if p2<0]1000p1/p3]p4
if p2<0]ret p4
3.92137e-2+6.61396e-5p2-5.31744e-7p2^2-4.647908e-10p2^3]p3
p3+1.58105255e-11p2^4-4.6406428e-14p2^5+4.44480932e-17p2^6]p3
1000p1/p3]p4
ret p4
```

tel-01069887, version 1 - 30 Sep 2014

A N N E X E 3

POLYNOMES D'INTERPOLATION  
DES TABLES DE CONVERSION f.e.m. → TEMPERATURE.  
POUR THERMOCOUPLES CHROMEL-ALUMEL HOSKINS

Par un calcul de régression linéaire nous avons déterminé des polynômes qui interpolent les tables de conversions fournies par le constructeur à mieux que 0,2° C près, entre - 200° C et + 400° C. Cette précision est largement suffisante puisque les variations d'une fabrication à l'autre peuvent atteindre 2° C.

Température de référence 0° C

Les f.e.m. , notées V, sont exprimées en mV

Les températures, notées T, sont exprimées en ° C

Conversion f.e.m. → Température

- Entre - 200° C et 0° C

$$T = -0,011 + 25,5247 V - 0,79391 V^2 + 0,016703 V^3 + 0,1053231 V^4 \\ + 0,06708463 V^5 + 0,013943423 V^6 + 0,0010612486 V^7$$

- Entre 0° C et 400° C

$$T = 0,097 + 25,5368 V - 0,703 V^2 + 0,152933 V^3 - 0,014174 V^4 + 0,0005898 V^5 \\ - 0,000009187 V^6$$



Conversion Température → f.e.m.

- Entre - 196° C et 35° C

$$V = 2,7 \cdot 10^{-3} + 3,92357 \cdot 10^{-2} T + 3,59751 \cdot 10^{-5} T^2 - 2,273966 \cdot 10^{-7} T^3 \\ - 4,6594374 \cdot 10^{-9} T^4 - 5,03741199 \cdot 10^{-11} T^5 - 2,31584643 \cdot 10^{-13} T^6 \\ - 3,90024864 \cdot 10^{-16} T^7$$

- Entre 0° C et 400° C

$$V = 1,4 \cdot 10^{-3} + 3,92137 \cdot 10^{-2} T + 3,30698 \cdot 10^{-5} T^2 - 1,77248 \cdot 10^{-7} T^3 \\ - 1,161977 \cdot 10^{-10} T^4 + 3,1621051 \cdot 10^{-12} T^5 - 8,067738 \cdot 10^{-15} T^6 \\ + 6,3497276 \cdot 10^{-18} T^7$$

Coefficient de Seebeck du thermocouple

On l'obtient tout simplement en dérivant les polynomes précédents par rapport à la température.

$S_{\text{Ch-Al}}$  est exprimée en  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$

- Entre - 196° C et 35° C

$$S = 39,24 + 0,07195 T - 6,82210^{-4} T^2 - 1,86377 \cdot 10^{-5} T^3 - 2,51871 \cdot 10^{-7} T^4 \\ - 1,389508 \cdot 10^{-9} T^5 - 2,73017 \cdot 10^{-12} T^6$$

- Entre 0° C et 400° C

$$S = 39,21 + 0,06614 T - 5,317 \cdot 10^{-4} T^2 - 4,648 \cdot 10^{-7} T^3 + 1,58105 \cdot 10^{-8} T^4 \\ - 4,8406 \cdot 10^{-11} T^5 + 4,4448 \cdot 10^{-14} T^6$$

## TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
<u>PREMIERE PARTIE</u> - INDICATIONS THEORIQUES POUR LA RECHERCHE DE MEILLEURS THERMOELEMENTS ET L'OPTIMISATION DE LEUR DOPAGE	5
CHAPITRE I - DE L'APPAREIL AU MATERIAU DU RENDEMENT AU FACTEUR DE MERITE	11
I.1 INTERPRETATION PHYSIQUE DE L'EFFET SEEBECK	11
I.2 INTERPRETATION PHYSIQUE DE L'EFFET PELTIER	13
I.3 CONSIDERATIONS THERMODYNAMIQUES	14
I.4 RENDEMENT D'UNE CELLULE THERMOELECTRIQUE a- Cellule utilisée dans un générateur thermoélectrique b- Cellule à effet Peltier	16
I.5 LE FACTEUR DE MERITE DU MATERIAU	17
CHAPITRE II - OPTIMISATION DU FACTEUR DE MERITE : ZT PREVISION DE SON MAXIMUM : (ZT) <sub>max</sub>	21
II.1 CALCULS DE IOFFE	22
II.2 SEMICONDUCTEURS EXTRINSEQUES a- Le facteur du matériau : $\beta$ b- Recherche du dopage optimal c- Mesure de $\beta$ d- Courbes de Simon	26
II.3 COMPLEMENTS a- Semiconducteurs non strictement extrinsèques b- Température limite d'utilisation c- Diffusion des porteurs sur les impuretés ionisées	38
CHAPITRE III - INDICATIONS POUR LE CHOIX DE NOUVEAUX THERMOELEMENTS	45
III.1 INTERET DU FACTEUR DU MATERIAU $\beta \exp(\alpha)$	46
III.2 ETUDE DU FACTEUR $\beta \exp(\alpha)$ a- Influence de la masse effective et de la mobilité b- Influence de la conductibilité thermique de réseau $\chi_{ph}$ c- Influence du mode de diffusion des porteurs d- Influence de la température	47
III.3 RECHERCHE EMPIRIQUE	52
III.4 VALEUR LIMITE DU FACTEUR DE MERITE ZT	52
Bibliographie de la première partie	55

<u>DEUXIEME PARTIE</u> - LA MESURE DE LA CONDUCTIBILITE THERMIQUE NOTRE MONTAGE	59
CHAPITRE I - LES DIFFICULTES DE LA MESURE	63
I.1 CANALISATION DES FLUX THERMIQUES	63
a- La convection	
b- La conduction	
c- Le rayonnement	
I.2 RESISTANCE THERMIQUE DE CONTACT	65
I.3 ETALONNAGE	66
I.4 MESURE DES TEMPERATURES	67
I.5 ERREURS DE DERIVE	68
CHAPITRE II - LES DIFFERENTES METHODES DE MESURE	69
II.1 METHODES A FLUX CONSTANT	69
a- Principe	
b- Domaine d'application	
c- Variantes de ces méthodes	
II.2 LA METHODE DE HARMAN	72
a- Principe	
b- Difficultés et intérêts de cette méthode	
II.3 METHODES DYNAMIQUES	76
a- Méthode d'Angström	
b- Méthode du flash	
c- La méthode de Ioffe	
CHAPITRE III - MESURE SIMULTANEE DE LA CONDUCTIBILITE THERMIQUE ET DU COEFFICIENT DE SEEBECK - NOTRE MONTAGE	79
III.1 CHOIX DE LA METHODE	79
III.2 DESCRIPTION DU MONTAGE - SCHEMAS	80
III.3 DEROULEMENT D'UNE MANIPULATION	84
III.4 BILAN THERMIQUE -EVALUATION DES DIFFERENTS FLUX	84
a- Bilan thermique	
b- Evaluation des flux	
c- Evaluation des résistances thermiques de contact	
III.5 CONDITIONS LIMITES D'UTILISATION DU MONTAGE PRECISION DES MESURES	93
a- Evaluation de chaque incertitude	
b- Incertitude globale sur la mesure de $\chi$	
c- Incertitude sur la mesure de S	
III.6 AUTOMATISATION	96
a- Intérêt de l'automatisation	
b- Principe	
c- L'organigramme	
Bibliographie de la deuxième partie	100

<u>TROISIEME PARTIE</u> - ETUDE DES PROPRIETES THERMOELECTRIQUES DES COMPOSES $AgTlTe_{1-x}Se_x$ - RAPPEL DES CARACTERISTIQUES DES THERMOELEMENTS EXISTANTS	103
CHAPITRE I - ETUDE DES COMPOSES $AgTlTe_{1-x}Se_x$	105
I.1 PREPARATION DES ECHANTILLONS	106
I.2 ETUDE DE $AgTlSe$	107
a- La conductivité	
b- Effet Hall	
c- Coefficient de Seebeck	
d- Conductibilité thermique	
e- Estimation du Facteur de Mérite Maximal	
I.3 ETUDE DE $AgTlTe$	114
a- La conductivité	
b- Effet Hall	
c- Coefficient de Seebeck	
d- Conductibilité thermique	
e- Evaluation du Facteur de Mérite Maximal	
I.4 ETUDE DE $AgTlTe_{1-x}Se_x$ ( $x = 0,1 ; 0,2 ; 0,3$ )	123
a- La conductivité	
b- Le coefficient de Seebeck	
c- Conductibilité thermique	
d- Estimation du Facteur de Mérite Maximal	
I.5 ETUDE DE $AgTl_{0,95}TeSn_{0,05}$	130
a- Le coefficient de Seebeck	
b- Effet Hall	
c- Conductivité	
d- Mobilité de Hall	
e- Estimation du Facteur de Mérite Maximal	
CHAPITRE II - RAPPEL DES CARACTERISTIQUES DES THERMOELEMENTS EXISTANTS	137
Bibliographie de la troisième partie	144
CONCLUSION	141
ANNEXE 1 - COMMENTAIRES SUR UN ARTICLE PUBLIE PAR M. SOTIROVA, S.T.SOTIROV, A. ANDREEV, Sofia	147
ANNEXE 2 - PROGRAMME DE PILOTAGE DE LA MANIPULATION	163
ANNEXE 3 - POLYNOMES D'INTERPOLATION DES TABLES DE CONVERSION f.e.m. → TEMPERATURE POUR THERMOCOUPLES CHROMEL-ALUMEL HOSKINS	169











