



**HAL**  
open science

# Synthèses et caractérisations de matériaux thermoélectriques nanostructurés

Romain Bude

► **To cite this version:**

Romain Bude. Synthèses et caractérisations de matériaux thermoélectriques nanostructurés. Autre. Université Paris Saclay (COmUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLC032 . tel-01816180

**HAL Id: tel-01816180**

**<https://theses.hal.science/tel-01816180>**

Submitted on 15 Jun 2018

**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.

# Synthèses et caractérisations de matériaux thermoélectriques nanostructurés

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay  
préparée à CentraleSupélec

École doctorale n°579 : Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et  
géosciences (SMEMAG)  
Spécialité de doctorat: Sciences des matériaux

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 16 avril 2018, par

**Romain Bude**

Composition du Jury :

Bertrand Lenoir Professeur, Université de Lorraine (IJL)	Président
Sylvie Hébert Directrice de Recherche CNRS, ENSICAEN (CRISMAT)	Rapporteur
Eric Alleno Chargé de Recherche, ICMPE (CMTR)	Rapporteur
Jay Amrit Maitre de Conférences, Université Paris-Sud (LIMS)	Examineur
Sebastian Volz Directeur de Recherche CNRS, CentraleSupélec (EM2C)	Directeur de thèse
Jinbo Bai Directeur de Recherche CNRS, CentraleSupélec (MSSMat)	Co-Directeur de thèse
Laurent Divay Ingénieur, Thales	Co-Encadrant de thèse



# Synthèses et caractérisations de matériaux thermoélectriques nanostructurés

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay  
préparée à CentraleSupélec

École doctorale n°579 : Sciences mécaniques et énergétiques,  
matériaux et géosciences (SMEMAG)  
Spécialité de doctorat: Sciences des matériaux

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 16 avril 2018, par

**Romain Bude**

Composition du Jury :

Bertrand Lenoir Professeur, Université de Lorraine (IJL)	Président
Sylvie Hébert Directrice de Recherche CNRS, ENSICAEN (CRISMAT)	Rapporteur
Eric Alleno Chargé de Recherche, ICMPE (CMTR)	Rapporteur
Jay Amrit Maitre de Conférences, Université Paris-Sud (LIMSI)	Examineur
Sebastian Volz Directeur de Recherche CNRS, CentraleSupélec (EM2C)	Directeur de thèse
Jinbo Bai Directeur de Recherche CNRS, CentraleSupélec (MSSMat)	Co-Directeur de thèse
Laurent Divay Ingénieur, Thales	Co-Encadrant de thèse



## Remerciements

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont réuni les laboratoires Energétique Moléculaire et Macroscopique, Combustion (EM2C) et Mécanique des Sols, Structures et Matériaux (MSSMat) à CentraleSupélec et le laboratoire de Chimie et Matériaux Multifonctionnels (LCMM) à Thales Research and Technology (TRT).

Je tiens en premier lieu à remercier Sebastian Volz, mon directeur de thèse de l'EM2C, pour son encadrement, ses conseils et son soutien tout au long de ces trois ans. J'adresse également mes remerciements à Jinbo Bai pour avoir accepté de co-diriger cette thèse depuis le MSSMat et sa disponibilité.

Je remercie vivement Laurent Divay, mon encadrant au LCMM, dont j'ai partagé le bureau au cours de cette aventure, pour sa gentillesse, sa disponibilité et qui a su me conseiller, me rassurer, répondre à mes interrogations et avec qui j'ai pu discuter de sciences et de plein d'autres sujets.

Je remercie les différents membres du jury, Bertrand Lenoir, Sylvie Hébert, Eric Alleno et Jay Amrit, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie également Pierre Lebarney et Renato Bisaro pour leurs différentes contributions dans la préparation du manuscrit ou de l'oral et qui grâce à leurs remarques, conseils et précisions m'ont permis de vous présenter entre autre ce manuscrit.

Mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes du LCMM et de TRT qui ont contribué à ce travail de doctorat.

Je remercie Gaëtan Bracciale pour son aide lors des commandes, des mesures des propriétés électriques, Gérard Cibien pour les découpes (notre « sandwich » avec les lames de silicium est une réussite) et les mesures avec l'infrascopie, Albert Lordereau pour sa connaissance sur les systèmes électriques, et Hoang Thang Bui dont les travaux de stage ont aidé sur la mesure de la capacité calorifique par MDSC et la mesure de conductivité thermique par spectroscopie Raman.

Plus largement à TRT, je tiens à remercier Renato Bisaro qui m'a formé à l'utilisation de la DRX pour ses vastes connaissances dans le domaine et nos nombreux échanges, Bernard Servet et Odile Bezencenet pour les mesures par spectroscopie Raman, Odile aussi pour les mesures par AFM, Frédéric Wyczisk pour le TEM/MEB/EDS, Yves Gourdel pour les polissages (et les bonbons), Claude Prévot, Marie-Blandine Martin (la relève à la DRX) et Dominique Carisetti.

Mes recherches m'ont amené à effectuer des mesures de diffusivité thermique au MSSMat et je remercie grandement Benhui Fan pour le temps qu'elle m'a consacré lors de mes venues. Je

remercie également Yunhui Wu pour les mesures par radiométrie photothermique effectuées à l'EM2C.

Je remercie également l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT) et Thales pour le financement de ces travaux de recherche.

Je remercie Severine Gomes du CETHIL et Nathalie Trannoy de URCA pour les mesures de conductivités thermiques par SThM dans le cadre du projet européen QuantiHEAT et également Olivier Rouleau de l'ICMPE pour des mesures de coefficients Seebeck sur un lot de mes échantillons.

Je tiens également à remercier Michelle Gargaros à TRT et Nathalie Rodrigues à l'EM2C pour leur collaboration administrative et leur bonne humeur.

Je remercie le reste de l'équipe du LCMM pour son ambiance, ses discussions et ses conseils : Richard Lebourgeois, Grégory Pognon, Annie Marx, Ana Borta-Boyon, Paolo Bondavalli, Sebastien Jus, Christophe Galindo et... Lilia Qassym, la dernière permanente arrivée mais avec qui j'ai effectué ma thèse en parallèle de la sienne à quelques mois près (et je ne parle pas du stage, on ne se parlait pratiquement pas ;).

Au cours de ces trois ans, j'ai pu rencontrer plusieurs générations de « non-permanents » (doctorants, apprentis, stagiaires) avec qui j'ai eu l'occasion de discuter de sciences (ou pas), sortir,... et je les remercie pour ces moments dont plus particulièrement : Lilia Qassym (à nouveau mais c'était avant que tu ne passes de l'autre côté ;), merci pour la découverte du monde :p), Rémy Ul, Joffrey Daon, Laure Dagousset, Nicolas Gauthier (une manette t'attend toujours pour défendre les couleurs de ton équipe), Nicolas Delpuech, Clémence Rogier (la relève des doctorants du LCMM), Lantao Yu, Yunhui Wu, Oriane Lelièvre, Alexandre Joly, les membres de l'asso YES...

Que toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail à leur manière et que j'aurai omis inconsciemment (l'âge avançant :p) soient également ici remerciées.

Bien sûr, je n'oublie pas mes parents et plus largement ma famille pour leur soutien infaillible durant tout mon parcours qui m'a permis d'en arriver là aujourd'hui. Et je ne pouvais pas terminer sans te remercier, Charlotte, toi, qui au cours de ces deux dernières années a su me soutenir et m'encourager, même lors des heures les plus sombres de la rédaction.

Après trois années de doctorat, un chapitre se termine et un nouveau va commencer et je vous dis à bientôt.

# SOMMAIRE

<b>LISTES DES PRINCIPAUX SYMBOLES ET ABREVIATIONS</b> .....	<b>11</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>13</b>
<b>CHAPITRE 1 : INTRODUCTION A LA THERMOELECTRICITE</b> .....	<b>15</b>
1.1 – LES ENJEUX SOCIETAUX .....	17
1.1.1 – <i>Les applications</i> .....	17
1.1.2 – <i>Les modules</i> .....	20
1.2 – LES EFFETS THERMOELECTRIQUES .....	22
1.2.1 – <i>Effet Seebeck</i> .....	22
1.2.2 – <i>Effet Peltier</i> .....	23
1.2.3 – <i>Effet Thomson</i> .....	24
1.3 – PERFORMANCES ET INTERDEPENDANCE DES GRANDEURS .....	24
1.3.1 – <i>Le facteur de mérite ZT</i> .....	24
1.3.2 – <i>Le coefficient Seebeck S</i> .....	26
1.3.3 – <i>La conductivité électrique <math>\sigma</math></i> .....	26
1.3.4 – <i>La conductivité thermique k</i> .....	27
1.3.5 – <i>Voies d’optimisation du facteur de mérite</i> .....	28
1.4 – LES MATERIAUX THERMOELECTRIQUES .....	30
1.4.1 – <i>Les grandes familles de matériaux</i> .....	30
1.4.1.1 – Les matériaux pour les basses températures et autour de la température ambiante .....	31
1.4.1.2 – Les matériaux pour les températures intermédiaires.....	32
1.4.1.3 – Les matériaux pour les hautes températures .....	33
1.4.2 – <i>Les nouveaux matériaux</i> .....	33
1.5 – LES TECHNIQUES D’OBTENTION DES MATERIAUX .....	37
1.5.1 – <i>Depuis une phase fondue</i> .....	37
1.5.2 – <i>Depuis une poudre</i> .....	37
1.5.2.1 – Poudre .....	37
1.5.2.1.1 – Approche « top-down ».....	37
1.5.2.1.2 – Approche « bottom-up » .....	39
1.5.2.2 – Mise en forme .....	39
1.5.3 – <i>Méthodes alternatives</i> .....	41
1.5.4 – <i>Performances de ces matériaux</i> .....	42
1.6 – PROBLEMATIQUES .....	43



<b>CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE .....</b>	<b>45</b>
2.1 – SYNTHESE .....	47
2.1.1 – <i>Le matériau : tellure de bismuth</i> .....	47
2.1.2 – <i>La synthèse en solution</i> .....	48
2.2 – MISE EN FORME : PRESSAGE EN TEMPERATURE.....	49
2.3 – CARACTERISATIONS MORPHOLOGIQUES.....	51
2.3.1 – <i>Diffraction des rayons X</i> .....	51
2.3.2 – <i>Microscopie électronique</i> .....	53
2.3.2.1 – Microscopie électronique à balayage .....	53
2.3.2.2 – Microscopie électronique à transmission .....	54
2.3.2.3 – Spectroscopie sélective en énergie .....	54
2.3.3 – <i>Microscope à force atomique</i> .....	55
2.4 – CARACTERISATIONS FONCTIONNELLES .....	55
2.4.1 – <i>Coefficient Seebeck et conductivité électrique</i> .....	56
2.4.2 – <i>Conductivité thermique</i> .....	57
2.4.2.1 – Diffusivité thermique.....	57
2.4.2.1.1 – Impédancemètre thermique .....	57
2.4.2.1.2 – Analyseur laser flash.....	58
2.4.2.1.3 – Calcul de la diffusivité thermique.....	59
2.4.2.1.4 – Mesure de la diffusivité dans le plan.....	59
2.4.2.2 – Capacité calorifique.....	60
2.4.2.3 – Masse volumique .....	61
2.4.2.3.1 – Méthode hydrostatique .....	61
2.4.2.3.2 – Pycnométrie .....	62
2.4.3 – <i>Concentration de porteurs de charge et mobilité</i> .....	63
<b>CHAPITRE 3 : OPTIMISATION DES DIMENSIONS.....</b>	<b>65</b>
3.1 – INTERET D’OPTIMISER LA TAILLE .....	67
3.2 – SYNTHESES DES PARTICULES ET EFFETS SUR LA MORPHOLOGIE.....	67
3.2.1 – <i>Synthèses des poudres</i> .....	67
3.2.2 – <i>Durée d’ajout du réducteur</i> .....	68
3.2.3 – <i>Durée de réaction</i> .....	71
3.3 – MISE EN FORME ET EFFETS.....	75
3.3.1 – <i>Mise en forme</i> .....	75
3.3.2 – <i>Effets</i> .....	77
3.3.2.1 – Effet du chauffage .....	77
3.3.2.2 – Effet des conditions d’obtention des particules .....	78
3.3.2.2.1 – Obtention des particules .....	78
3.3.2.2.2 – Pastilles.....	83
3.4 – CARACTERISATIONS FONCTIONNELLES .....	88

3.4.1 – <i>Facteur de puissance</i> .....	89
3.4.1.1 – Mesures au laboratoire .....	89
3.4.1.2 – Estimation de la précision du coefficient Seebeck.....	93
3.4.2 – <i>Conductivité thermique</i> .....	94
3.4.3 – <i>Facteur de mérite</i> .....	96
3.5 - CONCLUSION.....	98
<b>CHAPITRE 4 : OPTIMISATION DE LA COMPOSITION .....</b>	<b>99</b>
4.1 – INTERET D’OPTIMISER LA COMPOSITION.....	101
4.2 – SYNTHES ET MISES EN FORME .....	101
4.2.1 – <i>Synthèses</i> .....	101
4.2.1.1 – Méthode de la synthèse .....	101
4.2.1.2 – Synthèses des particules .....	102
4.2.2 – <i>Mises en forme</i> .....	105
4.3 – ASPECT COMPOSITION .....	106
4.4 – ASPECT FONCTIONNEL .....	113
4.4.1 – <i>Le facteur de puissance</i> .....	113
4.4.2 – <i>La conductivité thermique</i> .....	118
4.4.3 – <i>Le facteur de mérite</i> .....	120
4.5 – CONCLUSION .....	121
<b>CHAPITRE 5 : OPTIMISATION CUMULEE DE LA TAILLE ET DE LA COMPOSITION .....</b>	<b>123</b>
5.1 – INFLUENCE DE DIVERS PARAMETRES SUR LA STRUCTURE .....	125
5.1.1 – <i>Influence de la durée d’ajout</i> .....	125
5.1.2 – <i>Influence de la durée d’application de la pression à 200 °C</i> .....	127
5.2 – INFLUENCE DES DIVERS PARAMETRES SUR LES PROPRIETES FONCTIONNELLES .....	131
5.2.1 – <i>Le facteur de puissance</i> .....	132
5.2.1.1 – La combinaison de la composition avec la durée d’ajout .....	132
5.2.1.2 – Effets de la durée d’ajout et de la durée de pressage.....	135
5.2.2 – <i>La conductivité thermique</i> .....	137
5.2.3 – <i>Le facteur de mérite</i> .....	138
5.3 – CONCLUSION .....	139
<b>CHAPITRE 6 : CARACTERISATIONS COMPLEMENTAIRES .....</b>	<b>141</b>
6.1 – MESURES DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE .....	143
6.1.1 – <i>Mesures macroscopiques</i> .....	144
6.1.1.1 – Mesures de type « flash » .....	144
6.1.1.2 – Mesures par radiométrie photothermique.....	145
6.1.2 – <i>Mesures locales</i> .....	147
6.1.2.1 – Mesures par micro-spectroscopie Raman.....	147
6.1.2.1.1 – Principe de la mesure .....	147

6.1.2.1.2 – Mesures expérimentales .....	149
6.1.2.2 – Mesures par microscopie thermique à balayage .....	151
6.1.2.2.1 – Projet QUANTIHEAT .....	151
6.1.2.2.2 – Mesures par microscopie thermique à balayage .....	151
6.1.2.3 – Bilan .....	153
6.1.3 – <i>Calcul de la composante de conductivité thermique dans le plan</i> .....	154
6.1.3.1 – Théorie.....	154
6.1.3.2 – Calcul expérimental.....	155
6.1.4 - <i>Conclusion</i> .....	156
6.2 – MESURES DIRECTES DU FACTEUR DE MERITE .....	157
<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>159</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>163</b>
A.1 – PROTOCOLE DETAILLE DE LA SYNTHÈSE EN SOLUTION .....	165
A.2 – PHASE TELLURE CRISTALLIN SUR LES DIFRACTOGRAMMES DES ÉCHANTILLONS COMPACTES À CHAUD.....	167
A.3 – COMPARAISON DU FACTEUR DE PUISSANCE ENTRE DES ÉCHANTILLONS DE DIFFÉRENTS LOTS .....	169
A.4 – AJUSTEMENTS DE FONCTIONS DES PLANS (015).....	173
A.5 – PRÉALABLES À LA MESURE DE CONDUCTIVITÉ THERMIQUE PAR MICRO-SPECTROSCOPIE RAMAN .....	175
A.6 – SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTRIQUE.....	179
A.6.1 – <i>La spectroscopie d'impédance électrique</i> .....	179
A.6.2 – <i>Tests en simulation</i> .....	180
A.6.3 – <i>Tests expérimentaux</i> .....	186
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>191</b>
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>203</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX .....</b>	<b>209</b>

# Listes des principaux symboles et abréviations

$\eta$	Efficacité
$\mu$	Mobilité des porteurs de charge
$\rho$	Masse volumique
$\sigma$	Conductivité électrique
Cp	Capacité calorifique massique
k	Conductivité thermique
$k_e$	Conductivité thermique électronique
$k_r$	Conductivité thermique de réseau
n	Concentration de porteurs de charge
S	Coefficient Seebeck
ZT	Facteur de mérite
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> – Microscopie à force atomique
COP	<i>Coefficient Of Performance</i> – Coefficient de performance
EDS	Spectrométrie sélective en énergie
DRX	Diffraction des Rayons X
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
SPS	<i>Spark Plasma Sintering</i> – Frittage flash
TRT	Thales Research and Technology



## Introduction

Les marchés de la thermoélectricité sont en plein essor avec l'intérêt croissant pour la récupération d'énergie thermique ou encore pour la gestion de la température de composants électroniques. En effet, la chaleur perdue représenterait 50 à 70% de l'énergie consommée, une quantité conséquente jusqu'ici peu exploitée. Cependant face à la demande croissante d'énergie et à la volonté d'utiliser des sources durables et renouvelables, cette chaleur perdue représente un réservoir immense d'énergie déjà disponible. Les modules thermoélectriques grâce à l'effet Seebeck sont capables de générer un courant électrique à partir d'un gradient thermique permettant ainsi d'exploiter les sources de chaleur perdue.

En parallèle, ce sont les progrès de la miniaturisation de l'électronique qui ont permis le développement de puces avec des densités de composants plus importantes. Ces augmentations de densités peuvent engendrer des défaillances liées à un manque de contrôle de la température. Les modules thermoélectriques grâce à l'effet Peltier peuvent aider à gérer le flux thermique lorsqu'un courant leur est appliqué.

Connue depuis le début du XIX<sup>ème</sup> siècle, la thermoélectricité ne se développe réellement qu'à partir de la seconde moitié du XX<sup>ème</sup> siècle avec l'apparition de modules thermoélectriques. Ces derniers sont des dispositifs à l'état solide, ne nécessitant aucun fluide ni aucune partie mobile pour fonctionner. Cela leur permet ainsi d'être silencieux et fiable. De plus, l'architecture d'un module est identique pour un usage en génération d'électricité ou en gestion de la température. Cependant le principal point négatif au développement de cette technologie est la faiblesse des performances des matériaux et donc des modules.

Pour des usages proches de la température ambiante et jusqu'à quelques centaines de degrés, les matériaux les plus efficaces sont à base de tellure de bismuth. La réalisation d'alliages avec du sélénium et/ou de l'antimoine a permis d'améliorer les performances. Mais depuis les années 90, une voie d'amélioration identifiée est la nanostructuration de ces matériaux afin d'en diminuer la conductivité thermique de réseau. Les voies d'obtention de ces matériaux ont également évolué avec l'apparition des techniques « top-down » et plus particulièrement « bottom-up » cherchant à contrôler au mieux la microstructure pour obtenir des matériaux plus performants.

Ce travail de thèse porte sur la synthèse et la caractérisation de matériaux thermoélectriques nanostructurés de compositions alliées  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ . Pour présenter ce travail, ce manuscrit de thèse se compose de six chapitres.

Le premier chapitre est constitué d'une présentation générale de la thermoélectricité, depuis les applications visées par l'emploi de modules thermoélectriques jusqu'à la présentation de certaines techniques de synthèses et de mises en forme des matériaux. Un rappel des effets thermoélectriques est effectué, suivi de la présentation du facteur de mérite ZT et des grandeurs physiques le constituant. Il est également abordé une brève description des approches employées depuis les années 90 pour améliorer les performances des matériaux ainsi qu'une présentation de ces derniers.

Le chapitre 2 est dédié à la présentation des protocoles de synthèse et de mise en forme des matériaux et des caractérisations physico-chimiques réalisées sur les matériaux. Dans un premier temps, la structure cristalline du tellure de bismuth est présentée suivie du protocole de synthèse en solution utilisé pour l'obtention de particules et des étapes de leur mise en forme par pressage à chaud. Dans un second temps, les techniques de caractérisations morphologiques et structurales sont abordées ainsi que les méthodes de caractérisations fonctionnelles des matériaux.

La recherche d'un optimum de la taille des domaines cristallins dans les massifs de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  est l'objet de ce troisième chapitre. Les méthodes de synthèse et de mise en forme doivent permettre de contrôler et de conserver des différences de taille au niveau des particules puis au niveau des grains dans le massif. Les caractérisations montrent qu'il est effectivement possible d'obtenir des échantillons avec différentes tailles de grain et que ce paramètre permet dans une certaine mesure le contrôle de la conductivité thermique. On montre toutefois que ces différences de tailles ont également un impact sur les propriétés électroniques des matériaux.

Le chapitre 4 se consacre à l'étude de l'optimisation de la composition de matériaux  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ . L'observation des phases de ces matériaux montre la présence de plusieurs phases dans le matériau, phases qui évoluent après la mise en forme à chaud. Le meilleur ZT à température ambiante est obtenu pour une composition à 10% en sélénium mais la valeur est basse du fait d'une faible conductivité électrique.

Dans un cinquième chapitre, les travaux concernant les optimisations de la taille et de la composition sont croisés afin d'améliorer les performances individuelles. Des matériaux massifs de composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  sont obtenus avec différentes tailles de grain. Ces associations montrent qu'il est possible d'obtenir des performances supérieures à celles des échantillons issus des paramètres pris individuellement.

Dans le sixième et dernier chapitre, deux études complémentaires sont présentées. La première concerne la mesure de la conductivité thermique à l'aide de techniques de caractérisation multi-échelles sur des échantillons de différentes tailles de grain. La seconde expérimente la mesure directe de ZT sur un élément thermoélectrique par mesure d'impédance électrique.

# **CHAPITRE 1 :**

## **Introduction à la thermoélectricité**

1.1 – LES ENJEUX SOCIETAUX .....	17
1.1.1 – <i>Les applications</i> .....	17
1.1.2 – <i>Les modules</i> .....	20
1.2 – LES EFFETS THERMOELECTRIQUES .....	22
1.2.1 – <i>Effet Seebeck</i> .....	22
1.2.2 – <i>Effet Peltier</i> .....	23
1.2.3 – <i>Effet Thomson</i> .....	24
1.3 – PERFORMANCES ET INTERDEPENDANCE DES GRANDEURS .....	24
1.3.1 – <i>Le facteur de mérite ZT</i> .....	24
1.3.2 – <i>Le coefficient Seebeck S</i> .....	26
1.3.3 – <i>La conductivité électrique <math>\sigma</math></i> .....	26
1.3.4 – <i>La conductivité thermique k</i> .....	27
1.3.5 – <i>Voies d’optimisation du facteur de mérite</i> .....	28
1.4 – LES MATERIAUX THERMOELECTRIQUES .....	30
1.4.1 – <i>Les grandes familles de matériaux</i> .....	30
1.4.1.1 – <i>Les matériaux pour les basses températures et autour de la température ambiante</i> .....	31
1.4.1.2 – <i>Les matériaux pour les températures intermédiaires</i> .....	32
1.4.1.3 – <i>Les matériaux pour les hautes températures</i> .....	33
1.4.2 – <i>Les nouveaux matériaux</i> .....	33
1.5 – LES TECHNIQUES D’OBTENTION DES MATERIAUX .....	37
1.5.1 – <i>Depuis une phase fondue</i> .....	37
1.5.2 – <i>Depuis une poudre</i> .....	37
1.5.2.1 – <i>Poudre</i> .....	37
1.5.2.1.1 – <i>Approche « top-down »</i> .....	37
1.5.2.1.2 – <i>Approche « bottom-up »</i> .....	39
1.5.2.2 – <i>Mise en forme</i> .....	39
1.5.3 – <i>Méthodes alternatives</i> .....	41
1.5.4 – <i>Performances de ces matériaux</i> .....	42
1.6 – PROBLEMATIQUES .....	43





## 1.1 – Les enjeux sociétaux

### 1.1.1 – Les applications

Les matériaux thermoélectriques sont généralement des matériaux semi-conducteurs capables de transformer un courant électrique en gradient de température et vice-versa. Cette catégorie de matériaux est connue depuis plus d'un siècle mais les rendements limités de l'ordre de quelques pourcents ont freiné leur développement [TRIO6]. Cependant, suite à de nouvelles orientations, la thermoélectricité retrouve un attrait depuis le début des années 2000.

Le cabinet Frost & Sullivan a publié en 2007 un rapport concernant les avancées technologiques pour la récupération d'énergie et a classé 3<sup>ème</sup> la thermoélectricité en terme d'impact à moyen terme si jamais elle réussit à s'imposer comme technologie viable [FRO07]. D'ailleurs dans le cadre d'une de leurs analyses plus récentes [FRO17], l'équipe de Frost & Sullivan's TechVision a estimé qu'en 2015 le marché de la récupération de l'énergie par la thermoélectricité valait 432 M\$ et anticipe une croissance annuelle entre 2015 et 2025 de 22% pour atteindre plus de 3 Md\$. Cette croissance serait soutenue par différentes actions dans le monde :

- une intégration de plus en plus importante dans l'industrie en Amérique du Nord,
- un intérêt croissant dans le secteur automobile en Europe associé à de nouveaux matériaux/nouvelles techniques de mises en forme,
- une explosion des dépôts de brevets dans la zone Asie-Pacifique, principalement par la Chine,
- et globalement des financements pour développer des modules avec de meilleures performances et la production.

L'utilisation de la thermoélectricité pour la génération électrique remonte à plusieurs décennies. Le premier usage commercial apparaît à la fin des années 40, en URSS, avec une radio alimentée par un générateur dont la source de chaleur est une lampe à kérosène [IOF57].

La décennie suivante voit l'apparition des générateurs thermoélectriques à radio-isotope (RTG) dans le domaine spatial [FUR99]. Ces générateurs utilisent la désintégration radioactive naturelle d'un élément comme source de chaleur pour alimenter les systèmes. Ils sont utilisés en remplacement des panneaux photovoltaïques qui perdent leur efficacité en s'éloignant du soleil. Dans le cadre du programme spatial Voyager, les deux sondes sont équipées de RTG [VOY18]. Elles viennent de fêter leurs 40 ans il y a quelques mois et continuent de transmettre des informations, démontrant ainsi la fiabilité et la durée de vie de cette technologie. Cette technologie continue d'être utilisée avec plus récemment son incorporation dans les projets « New Horizons » et « Mars Science Laboratory » [RPS18].

Plus récemment, ce sont deux autres applications concernant la génération d'électricité qui se développent.

La première concerne l'utilisation de la thermoélectricité pour l'alimentation de capteurs ou systèmes autonomes de faibles puissances dans des zones isolées [LOP16]. Ils se retrouvent ainsi par exemple le long de pipelines alimentés par la combustion du gaz transporté dans les canalisations ou dans l'industrie lorsque les branchements électriques ne sont pas prévus, utilisant l'environnement proche comme source de chaleur (fours, canalisations chaudes...).

La seconde s'applique à la récupération d'énergie dans le cas de la chaleur perdue. D'après des études et des calculs, cette dernière représenterait 50 à 70% de la consommation d'énergie [EFC15][EFC16]. Avec une demande d'énergie mondiale croissante estimée à +48% entre 2012 et 2040 [IEO16], des prix variables sur les combustibles et une prise de conscience environnementale, la récupération d'énergie provenant des sources de chaleur perdue offre la possibilité d'une énergie à faible coût, en quantité semble-t-il importante et avec un impact environnemental faible puisque les sources existent déjà. C'est avec des vues sur ces opportunités que le projet européen INTEGRAL a vu le jour fin 2016 [INT16]. Les membres du consortium se basent sur des matériaux thermoélectriques dits de seconde génération (matériaux à base d'éléments abondants sur la planète et donc moins coûteux) pour développer les techniques de production à plus grande échelle.

En parallèle de ces actions, le monde automobile est également à l'œuvre. En effet, uniquement 25% de l'énergie consommée par un véhicule est réellement utilisée, le reste étant en grande partie perdue thermiquement [YAN05]. Des recherches sont menées afin de récupérer par exemple la chaleur évacuée par les gaz d'échappement pour alimenter des générateurs thermoélectriques [BMW11].

L'industrie automobile s'intéresse également à l'autre capacité de la thermoélectricité, celle de pouvoir refroidir ou chauffer. Depuis plusieurs années, des modules thermoélectriques sont utilisés pour la production d'accessoires automobiles comme des glacières ou porte-gobelets qui peuvent se brancher sur l'alimentation 12V du véhicule [GLA18][GOB18]. En dépit de faibles performances, ils trouvent preneur grâce à leur faible encombrement et à leur fonctionnement silencieux. Ils sont également envisagés comme nouveaux systèmes « Chauffage, Ventilation, Air Conditionné » ou HVAC en anglais pour Heating, Ventilation, Air Conditioning en remplacement des actuels HVAC à compression. En effet, la rapidité de réaction chaud/froid et l'absence de fluides et de parties mobiles pourraient conduire à des systèmes plus compacts et légers et donc à une consommation moindre de carburant. Aux Etats-Unis, un projet de recherche de 2009 à 2013 incluant deux grands acteurs du monde automobile, Ford et General Motors, a montré la faisabilité de cette technologie, apportant également une baisse de la consommation [MAR16]. Cependant, les gains apportés ne sont pas suffisants pour envisager une commercialisation à grande échelle en remplacement des systèmes actuels : une amélioration des coûts et des performances est nécessaire pour rendre l'alternative plus viable.

L'autre grande application est celle du management thermique de composants électroniques (micro-processeurs, diodes, amplificateurs de puissance...). En prenant l'exemple des micro-processeurs, ces derniers, depuis leur invention au début des années 70, ont vu leur puissance augmenter régulièrement suivant la « loi de Moore ». Selon cette loi, la densité de transistors, c'est-à-dire l'élément qui compose les micro-processeurs, double tous les deux ans. Le processeur de nos jours et ses quelques 3 milliards de transistors n'a plus rien à voir avec celui de 1971 qui en possédait tout de même 2300. Cet accroissement a entraîné un gain de performances mais aussi une augmentation de la consommation énergétique (Figure 1).

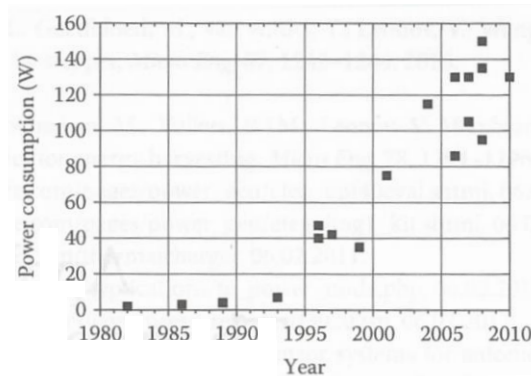


Figure 1 – Evolution de la consommation électrique des processeurs de 1982 à 2010 [SEM12].

Environ 40% de l'énergie fournie aux systèmes est dissipée par effet Joule et provoque sur ces composants de fortes densités de chaleurs. Il est donc nécessaire de réguler thermiquement ces puces afin de ne pas dégrader prématurément les performances et la durée de vie initiale. Pour cela, il existe deux possibilités : le refroidissement passif et le refroidissement actif.

Le premier est le plus employé et consiste en l'utilisation d'un dissipateur de chaleur pouvant être associé à un ventilateur. L'augmentation de la puissance des processeurs nécessite des architectures plus imposantes et plus complexes mais la place disponible, souvent restreinte, freine cette voie.

Le second utilise un module thermoélectrique entre la puce et le dissipateur thermique. Ils peuvent être utilisés pour le refroidissement de la puce ou la gestion des points chauds. Le refroidissement actif devient intéressant lorsque la température ambiante est élevée. Quant à la gestion des points chauds, les calculs montrent qu'il est possible actuellement de baisser la température de 10 à 15 °C [SEM08]. Cependant, des ajustements et des optimisations au niveau du module (épaisseurs, dimensions,...) et des interfaces (résistances de contacts) sont nécessaires pour pouvoir atteindre ces résultats et les améliorer, quelle que soit l'application et indépendamment des performances des matériaux. De plus, l'utilisation en réfrigération du module implique un apport en énergie dont la chaleur générée doit ensuite être dissipée en plus de celle issue de la puce.

Comme indiqué au début de cette partie, la grande majorité des matériaux thermoélectriques sont des semi-conducteurs et c'est le cas pour les applications citées précédemment. Par

ailleurs, des métaux sont également utilisés pour réaliser des thermocouples pour la mesure de température. Cette application n'a pas besoin de matériaux performants mais plutôt de matériaux stables, peu coûteux et capables d'être utilisés sur une large gamme de température. Le plus répandu de ces thermocouples est celui dit de type K à base de chromel et d'alumel, qui peut permettre une mesure de -270 à 1370 °C [RSO18].

En résumé de ces applications, un module thermoélectrique est une technologie à l'état solide, en grande majorité à base de matériaux semi-conducteurs. Ces modules présentent de nombreux avantages qui les rendent intéressants dans différents domaines :

- convertisseurs directs électrique/thermique : volume et masse réduits ;
- absence de fluide et de partie mobile : bonne fiabilité, absence de vibrations, silencieux, peu de maintenance, bonne durée de vie ;
- capacité à refroidir ou chauffer.

Néanmoins cette technologie possède actuellement deux points négatifs. Le premier point concerne leur coût avec d'une part la raréfaction de certains matériaux comme le tellure et de l'autre, l'absence de marchés de masse. Le second, qui n'est pas des moindres puisqu'il est récurrent quelle que soit l'application visée, est la performance des matériaux et donc des modules. Ces inconvénients cantonnent actuellement l'usage de ces modules à des marchés de niches où les avantages outrepassent le problème des performances ou que le coût en euros par watts soit plus profitable. Cependant, de nouvelles considérations et de nouvelles recherches pourraient à l'avenir changer la donne. En effet, la moindre amélioration des performances des matériaux et/ou des modules sera bénéfique aux rendements des systèmes thermoélectriques et permettra d'adresser des marchés plus porteurs.

### 1.1.2 – Les modules

Un module thermoélectrique est entièrement sous forme solide et stable, c'est-à-dire que son fonctionnement ne nécessite aucun fluide, ni aucune partie mobile. Son architecture est simple et ne diffère pas selon l'utilisation qu'il en est fait (génération d'électricité ou refroidissement). Le cas le plus simple consiste en l'association d'un seul matériau de type n avec un autre de type p appelée un thermocouple. Ces éléments sont connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle. Toutefois, les tensions mises en jeu par un seul thermocouple sont faibles (plusieurs centaines de microvolts par degré pour les meilleurs matériaux). Pour pallier ceci, un module associe, en général, plusieurs thermocouples suivant l'usage qui en est fait et l'espace disponible (Figure 2). L'ensemble est complété par deux plaques isolantes électriques (une de chaque côté), le plus souvent en matériau céramique, permettant ainsi l'utilisation du module au contact de surfaces métalliques et la protection des éléments. Selon la gamme de température de l'application, d'autres facteurs sont susceptibles d'être pris en compte tels que la diffusion des éléments aux interfaces ou les coefficients de dilatation thermique.

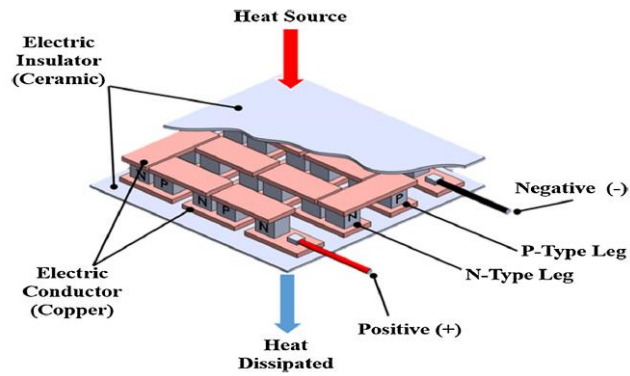


Figure 2 – Schéma d'un module thermoélectrique [ELG17].

En revanche, alors que l'architecture est similaire, le mode de fonctionnement est quant à lui différent.

Dans le cas de la génération thermoélectrique, le module est placé dans un gradient thermique, le plus souvent entre une source de chaleur et l'air ambiant *via* un dissipateur thermique, et relié à une charge extérieure. La différence de température va entraîner un mouvement des porteurs de charge vers la face froide produisant un courant dans le circuit externe (Figure 3A).

Dans le cas du refroidissement, le sens du courant imposé par le générateur entraîne un déplacement des porteurs de charges d'une face à l'autre, provoquant le refroidissement de la première et le réchauffement de la seconde à condition que le flux thermique engendré par le mouvement des porteurs de charge soit plus important que celui de la conductivité thermique (Figure 3B) : le module agit alors comme un réfrigérateur. Cependant, le module étant symétrique, il est possible d'inverser la face qui se refroidit en changeant le sens du courant : cette capacité permet ainsi un contrôle fin de la température dans le cas d'une régulation thermique.

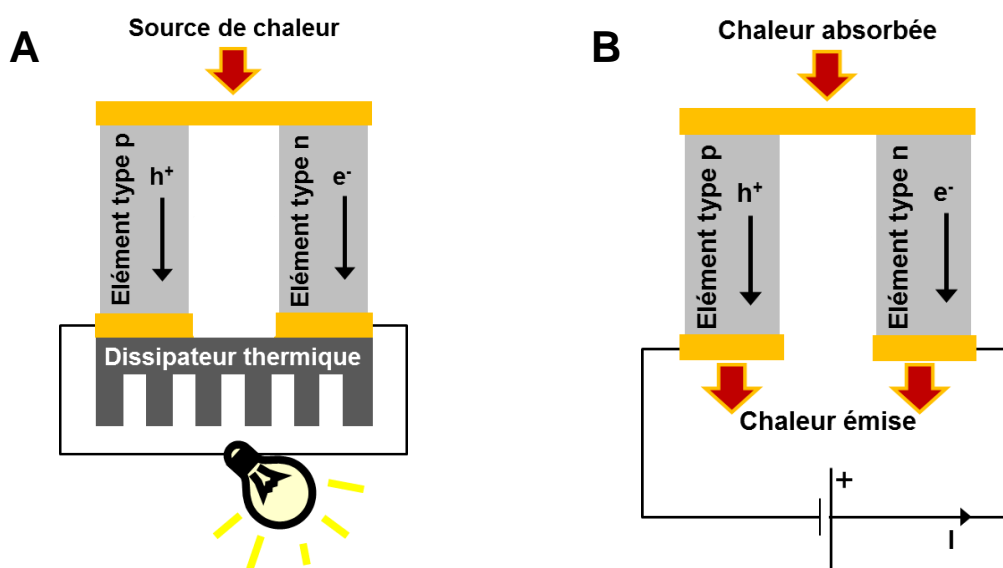


Figure 3 – Schémas de fonctionnement pour un couple d'éléments thermoélectriques. A) Mode génération d'électricité. B) Mode refroidissement ou chauffage.

Pour un générateur thermoélectrique, sa performance est définie par son efficacité  $\eta$  qui est le rapport de la puissance électrique  $P$  générée par le module sur la puissance thermique  $Q_c$  cédée par la source chaude (Équation 1).

$$\eta = \frac{P}{Q_c} \quad \text{Équation 1}$$

Pour un réfrigérateur thermoélectrique, sa performance est donnée par le coefficient de performance COP définie par le rapport de la puissance thermique  $Q$  sur la puissance électrique  $P_f$  fournie au module :

$$COP = \frac{Q}{P_f} \quad \text{Équation 2}$$

Le rendement et le coefficient de performance d'un module thermoélectrique dépendent entre autres des températures d'utilisation mais également des propriétés thermoélectriques des matériaux eux-mêmes.

## 1.2 – Les effets thermoélectriques

### 1.2.1 – Effet Seebeck

Le premier des effets à être découvert est l'effet Seebeck du nom du physicien allemand Thomas Johann Seebeck qui le découvrit en 1821 [SEE22]. Il observa l'apparition d'une différence de potentiels électriques lorsque les jonctions de deux matériaux sont à des températures différentes (Figure 4).

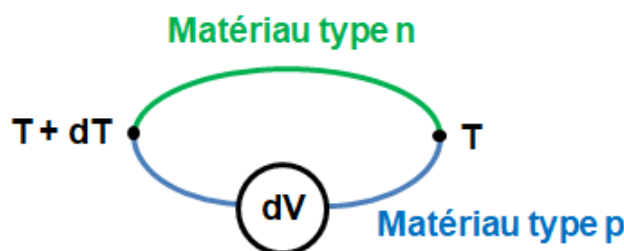


Figure 4 – Schéma de principe de l'effet Seebeck.

La différence de température entre les extrémités du matériau induit un gradient thermique à l'intérieur de celui-ci qui provoque une diffusion des porteurs de charge de la face chaude à la face froide : ce déplacement induit une différence de potentiel entre les extrémités. Cette dernière est liée aux propriétés du matériau et est proportionnelle à la différence de température. L'influence des propriétés est identifiée par le coefficient Seebeck noté  $S$  ou  $\alpha$ ,

aussi appelé le pouvoir thermoélectrique et définie selon l'Équation 3. Le signe du coefficient n'est valable que dans un modèle simple à une bande.

$$S = -\frac{dV}{dT} \quad \text{Équation 3}$$

avec  $dV$ , la différence de potentiel et  $dT$ , la différence de température.

Le coefficient Seebeck a la particularité d'être positif ou négatif selon la nature des porteurs de charge majoritaires du matériau. Si  $S < 0$  alors les porteurs majoritaires sont des électrons et le matériau est dit de type n. A l'inverse, si  $S > 0$  alors les porteurs principaux sont des trous et le matériau est dit de type p.

Cet effet est à la base des applications de mesures de températures par thermocouples et de générations d'électricité.

### 1.2.2 – Effet Peltier

Le second effet, l'effet Peltier, est découvert par le physicien français Jean Charles Peltier en 1834. Il nota qu'en imposant un gradient de potentiel électrique à un couple de matériaux de natures différentes, en contact et de température homogène, un flux de chaleur est créé à ce contact [PEL34]. Le courant appliqué impose un déplacement des porteurs de charge d'une extrémité à l'autre et c'est ce déplacement forcé qui provoque également un transfert de chaleur (refroidissement d'une extrémité et réchauffement de la seconde, la température n'est plus homogène) (Figure 5). Le flux de chaleur  $q$  est proportionnel à la densité de courant  $j$  suivant le coefficient Peltier  $\pi$  (Équation 4).

$$q = \pi j \quad \text{Équation 4}$$

Cet effet est l'inverse de l'effet Seebeck. Il est à l'origine des applications en refroidissement et en contrôle de la température d'où l'emploi du terme « module Peltier ».

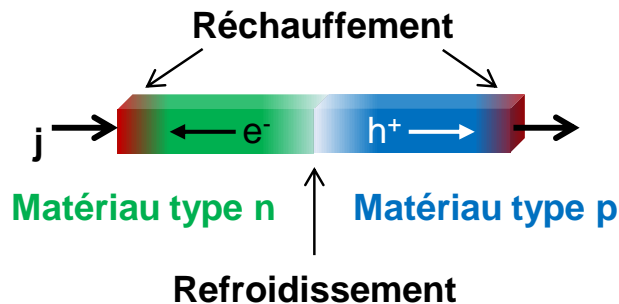


Figure 5 – Schéma de principe de l'effet Peltier.



### 1.2.3 – Effet Thomson

Le troisième et dernier effet thermoélectrique est l'effet Thomson découvert en 1851 par le physicien irlandais William Thomson (connu également sous le nom de Lord Kelvin). Il mit en évidence un échange de chaleur entre le milieu environnant et le matériau lui-même lorsque ce dernier est simultanément parcouru par un courant électrique et soumis à un gradient de température [THO51]. La relation précédente s'exprime selon l'Équation 5.

$$Q = -\tau j \nabla T \quad \text{Équation 5}$$

où  $Q$  est la quantité de chaleur échangée entre le milieu environnant et le matériau,  $j$  est la densité de courant,  $\nabla T$  est le gradient de température et  $\tau$  est le coefficient Thomson.

Le matériau absorbe de la chaleur lorsque la densité de courant est dans le sens inverse de la différence de température et en rejette lorsque les deux ont le même sens.

Lord Kelvin a également montré que les trois coefficients précédents sont interdépendants et peuvent être reliés par les deux relations suivantes dites relations de Kelvin :

$$\pi = S T \quad \text{Équation 6}$$

et

$$\frac{dS}{dT} = \frac{\tau}{T} \quad \text{Équation 7}$$

Pour une température donnée, si l'un des coefficients est connu alors il est possible de calculer les deux autres.

## 1.3 – Performances et interdépendance des grandeurs

### 1.3.1 – Le facteur de mérite ZT

Des effets thermoélectriques présentés dans la partie précédente, il est possible d'identifier l'influence de certaines propriétés. Ainsi, d'après l'Équation 3, à une différence de température donnée, la différence de potentiel sera d'autant plus importante que le coefficient Seebeck le sera également. De plus, la possibilité d'instaurer à l'intérieur du matériau un fort gradient de température n'est possible que si la conductivité thermique est faible. Enfin, il est également intéressant d'avoir une bonne conductivité électrique afin d'augmenter le courant produit par la différence de température. Et c'est en se basant sur ces trois propriétés de transport qu'au milieu du XX<sup>ème</sup> siècle, A. Ioffe, physicien russe, introduisit la notion de « paramètre de qualité thermoélectrique » connu aujourd'hui comme le « facteur de mérite thermoélectrique »  $ZT$ , une grandeur sans dimension définie par la relation suivante [IOF50][VED98] :

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{k} T \quad \text{Équation 8}$$

avec  $S$ , le coefficient Seebeck ;  $\sigma$ , la conductivité électrique ;  $k$ , la conductivité thermique et  $T$ , la température absolue.

La partie du numérateur «  $\sigma S^2$  » est appelée le facteur de puissance.

Il est possible de reformuler l'Équation 1 et l'Équation 2 correspondant pour un couple thermoélectrique respectivement à l'efficacité  $\eta$  et au coefficient de performance COP, en fonction du cycle de Carnot et du facteur de mérite  $ZT$ . L'Équation 1 se réécrit de la manière suivante :

$$\eta = \frac{P}{Q_c} = \eta_c \frac{\sqrt{1 + Z_{pn} T_m} - 1}{\sqrt{1 + Z_{pn} T_m} + \frac{T_f}{T_c}} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \frac{\sqrt{1 + Z_{pn} T_m} - 1}{\sqrt{1 + Z_{pn} T_m} + \frac{T_f}{T_c}} \quad \text{Équation 9}$$

où  $\eta_c$  est l'efficacité d'un cycle de Carnot,  $T_m$  est la température moyenne des températures face chaude  $T_c$  et face froide  $T_f$  et  $Z_{pn}$  est le facteur de mérite du couple p-n défini par :

$$Z_{pn} = \frac{(S_p - S_n)^2}{(\sqrt{\rho_p k_p} + \sqrt{\rho_n k_n})^2} \quad \text{Équation 10}$$

avec  $S_i$ ,  $\rho_i$  et  $k_i$  respectivement le coefficient Seebeck, la résistivité électrique et la conductivité thermique des matériaux p ou n.

Tandis que l'Équation 2 peut s'établir sous la forme suivante :

$$COP = \frac{Q}{P_f} = COP_c \frac{\sqrt{1 + Z_{pn} T_m} - \frac{T_c}{T_f}}{\sqrt{1 + Z_{pn} T_m} + 1} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \frac{\sqrt{1 + Z_{pn} T_m} - \frac{T_c}{T_f}}{\sqrt{1 + Z_{pn} T_m} + 1} \quad \text{Équation 11}$$

où  $COP_c$  est celui du cycle de Carnot.

De ces nouvelles expressions, plusieurs informations sont disponibles :

- l'efficacité maximale d'un générateur thermoélectrique (Équation 9) ne peut être supérieure à celle d'un cycle de Carnot. En revanche, elle sera d'autant plus grande que la température moyenne  $T_m$ , l'écart entre  $T_f$  et  $T_c$  et le facteur de mérite  $Z_{pn}$  le sont aussi.
- Le COP maximal d'un module thermoélectrique (Équation 11) ne peut être supérieur à celui du cycle de Carnot. Il dépend de la température des différentes faces, de la température moyenne  $T_m$  et du facteur de mérite  $Z_{pn}$ .

A noter que ce soit pour  $\eta$  ou COP, ces derniers seront plus importants pour un facteur de mérite  $Z_{pn}$  grand or d'après l'Équation 10, ce facteur ne dépend que de propriétés liées aux

matériaux : un bon matériau pour la génération thermoélectrique est donc également un bon matériau pour la réfrigération.

Pour une meilleure compétitivité des systèmes thermoélectriques face aux systèmes plus conventionnels dans la génération d'électricité et le contrôle de la température, des ZT d'au moins 1,5 et 2 sont respectivement nécessaires [BEL08][YAN09]. Il est donc nécessaire de travailler sur le matériau afin de maximiser le coefficient Seebeck, la conductivité électrique et de minimiser la conductivité thermique pour améliorer le facteur de mérite.

Par la suite, ces différentes grandeurs sont explicitées en utilisant des approximations permettant ainsi de comprendre les paramètres les influençant. En toute rigueur, les expressions de ces grandeurs devraient être des intégrales sur les modes [DAT12].

### 1.3.2 – Le coefficient Seebeck S

Le coefficient Seebeck S est le ratio de la tension créée suite à l'application d'un gradient thermique dans un matériau par rapport à ce même gradient thermique. Usuellement, ce coefficient est de l'ordre de quelques centaines  $\mu\text{V/K}$  pour des matériaux semi-conducteurs et se définit par l'équation suivante pour des semi-conducteurs dégénérés selon le modèle de Boltzmann [SNY08] :

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{Équation 12}$$

avec  $k_B$ , la constante de Boltzmann ; e, la charge élémentaire ; h, la constante de Planck ; T, la température ;  $m^*$ , la masse effective de la charge ; et n, la concentration de porteurs.

Il vient de l'équation précédente, pour une température et un type de charge donnés, le coefficient est inversement proportionnel à la concentration de porteurs (Équation 13).

$$S \propto \frac{m^*}{n^{\frac{2}{3}}} \quad \text{Équation 13}$$

Pour cette raison, pour maximiser le coefficient Seebeck il faut diminuer la concentration de porteurs de charges dans le matériau : c'est pour cette raison que les semi-conducteurs possèdent des coefficients plus importants que les métaux ( $n_{\text{métaux}} > n_{\text{semi-conducteurs}}$ ). On peut également augmenter la masse effective pour accroître S.

### 1.3.3 – La conductivité électrique $\sigma$

La conductivité électrique mesure la capacité d'un matériau à conduire un courant électrique et est l'inverse de la résistivité électrique  $\rho$ . Cette grandeur s'exprime en S/m et est définie par

l'Équation 14 [TRI02]. Pour un semi-conducteur, à température ambiante, la conductivité électrique peut varier de  $10^{-6}$  à  $10^4$  S/m [HUM01].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu \quad \text{Équation 14}$$

avec  $\mu$ , la mobilité des porteurs de charge.

La mobilité s'exprime en  $m^2/V.s$  et dépend de la charge élémentaire, de la masse effective et du temps moyen  $\tau$  entre deux collisions de charges selon la relation :

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad \text{Équation 15}$$

Dans le cas des semi-conducteurs, la conduction électrique ne se fait que lorsque l'énergie est suffisante pour franchir la bande interdite. Cela peut être mis en relation avec la concentration de porteurs de charge et la largeur de la bande interdite :

$$n = N_0 \exp\left(-\frac{E_G}{2k_B T}\right) \quad \text{Équation 16}$$

où  $N_0$  est le nombre d'états possibles par unité de volume et  $E_G$  est la largeur de la bande interdite du semi-conducteur.

Il y a deux voies principales pour améliorer la conductivité électrique, soit en augmentant la concentration de porteurs de charge (en diminuant la largeur de la bande interdite par exemple), soit en augmentant largement la mobilité. Ces voies sont cependant contradictoires avec l'amélioration du coefficient Seebeck.

### 1.3.4 – La conductivité thermique k

La conductivité thermique est la capacité d'un matériau à transférer de la chaleur en réponse à un gradient thermique. Ce transfert de chaleur est permis grâce à deux contributions : la conductivité thermique électronique qui s'effectue par déplacement des charges et la conductivité thermique de réseau qui s'effectue par les vibrations du réseau appelées aussi phonons. La conductivité thermique  $k$  est la somme de ces deux contributions [TRI02] :

$$k = k_e + k_r \quad \text{Équation 17}$$

avec  $k_e$  et  $k_r$  respectivement les conductivités thermiques électronique et de réseau.

La conductivité thermique électronique est reliée à la conductivité électrique par la loi de Wiedemann-Franz selon la relation suivante :

$$k_e = L_0 \sigma T = ne\mu L_0 T \quad \text{Équation 18}$$

où  $L_0$  est une constante appelée « nombre de Lorenz » et vaut entre  $1,6 \cdot 10^{-8}$  et  $2,4 \cdot 10^{-8} \text{ J}^2/\text{K}^2 \cdot \text{C}^2$  selon la dégénérescence du semi-conducteur [KIT04].

Cette dernière équation montre la dépendance de la conductivité thermique électronique à la concentration de porteurs de charge. Cette conductivité thermique et la conductivité électrique augmentent ou diminuent toutes deux avec une variation de la concentration de porteurs, or, ces deux grandeurs agissent de manière opposée sur le ZT.

Pour sa part, la conductivité thermique due aux phonons  $k_r$  est donnée par :

$$k_r = \frac{C v_s l_{ph}}{3} \quad \text{Équation 19}$$

où  $C$  est la chaleur spécifique des phonons par unité de volume,  $v_s$  est la vitesse moyenne des phonons et  $l_{ph}$  est le libre parcours moyen des phonons.

Cette composante de la conductivité thermique ne dépend pas de la concentration de porteurs de charge, mais elle est influencée par plusieurs facteurs tels que la structure cristalline et les paramètres du réseau [NOL04] : elle peut donc en principe être modifiée sans affecter le facteur de puissance. La plus grande partie de la chaleur est transportée par les phonons acoustiques.

### 1.3.5 – Voies d’optimisation du facteur de mérite

Le détail des propriétés de transport composant le facteur de mérite exposé précédemment a montré que chacune pouvait s’exprimer en fonction de la concentration de porteurs de charge. Cette interdépendance est représentée sur la Figure 6 par l’évolution des grandeurs en fonction de la concentration de porteurs. Elle montre qu’il est difficile d’améliorer le facteur de mérite puisque le coefficient Seebeck et la conductivité électrique évoluent de manière opposée. De même, diminuer la conductivité thermique électronique  $k_e$  entraîne une baisse de la conductivité électrique. Il est en revanche possible de diminuer la conductivité thermique de réseau  $k_r$  sans affecter la conductivité électrique puisqu’elle ne dépend pas de la concentration de porteurs. Généralement, les meilleurs facteurs de mérite se trouvent pour des matériaux semi-conducteurs dopés dont la concentration de porteurs est comprise entre  $10^{19}$  et  $10^{21} / \text{cm}^3$  [VAQ11]. Ce domaine de concentration correspond à un compromis optimal entre les trois grandeurs.

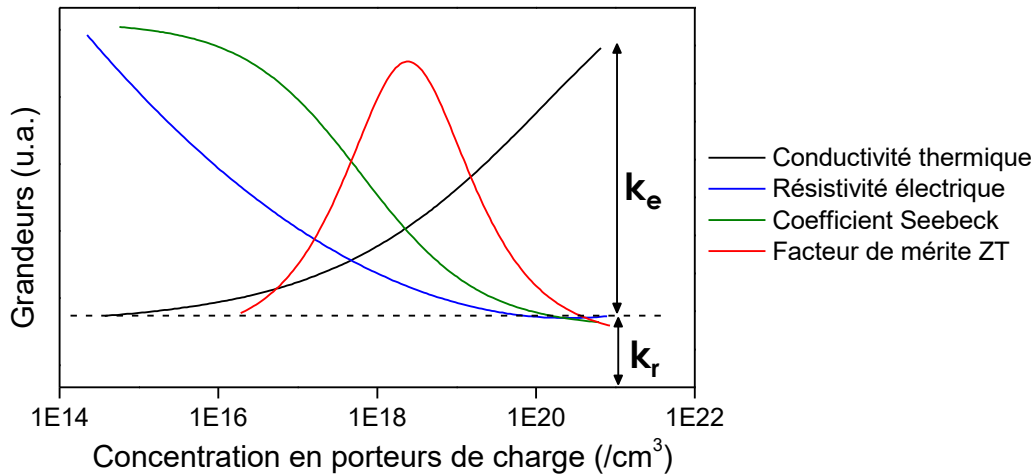


Figure 6 – Les différentes propriétés de transport en fonction de la concentration de porteurs de charge.

Ces informations ont permis de cibler les matériaux semi-conducteurs comme étant des matériaux plus aptes à posséder des ZT élevés. Les premières améliorations ont donc été recherchées au niveau des alliages et des dopants.

Dans les années 90, deux nouvelles approches se développent aidées par le développement des technologies et la meilleure compréhension de certains phénomènes : d'une part la recherche de nouveaux matériaux basés sur le concept « *Phonon-Glass Electron-Crystal* » (PGEC) et d'autre part, la nanostructuration.

Dans le cas de la première approche, Slack résume à travers le concept PGEC les directions pour la recherche de nouveaux matériaux complexes [SLA95]. Ces derniers possèderaient des propriétés de conduction électronique comme celles d'un métal (« *electron-crystal* ») et des propriétés de conduction phononique semblables à celles d'un verre (« *phonon-glass* »). La mise en application peut se faire par l'utilisation de structures complexes dans lesquelles des « cages atomiques » incluant des sites interstitiels vides sont remplies par des éléments lourds [TRI06]. Ces derniers agissent alors comme des centres de diffusion pour les phonons permettant de diminuer la conductivité thermique.

Concernant la seconde approche, la recherche d'amélioration est basée sur les effets provoqués par la réduction des dimensions mises en jeu au sein du matériau par la nanostructuration. Selon la taille, deux améliorations peuvent avoir lieu. La nanostructuration permet d'accroître le nombre d'interfaces, de joints de grain dans les matériaux entraînant une diffusion des phonons et provoquant ainsi une baisse de la conductivité thermique de réseau [ROW81]. Pour les éléments de petites dimensions, une amélioration pourrait provenir également du facteur de puissance grâce à l'effet de confinement quantique [HIC93].

Des stratégies plus récentes sont également employées :

- Découpler le facteur de puissance de la conductivité thermique à travers des nanostructures complexes [SNY08],

- Adapter la structure de bandes afin d'ajuster la bande interdite, la masse effective ou encore la convergence de bandes dans le but principal d'améliorer le coefficient Seebeck [YAN17],

Les stratégies développées visent à améliorer le facteur de mérite en agissant sur une ou plusieurs propriétés. Un paramètre visé par plusieurs de ces stratégies est la réduction de la conductivité thermique de réseau. Cette propriété a l'avantage de ne pas être dépendante de la concentration de porteurs de charge (à la différence des trois autres propriétés) et donc d'être plus « facilement » ajustable. La Figure 7 reprend ces différentes stratégies.

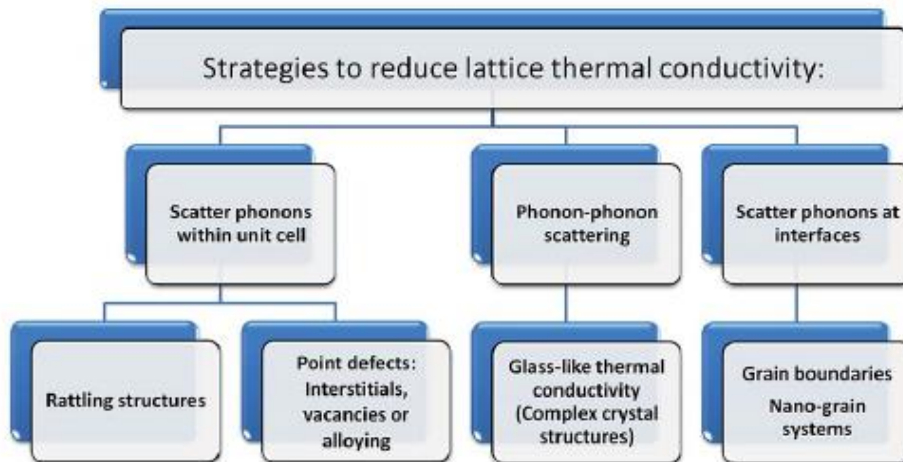


Figure 7 – Stratégies pour réduire la conductivité thermique de réseau [ZLA13].

## 1.4 – Les matériaux thermoélectriques

### 1.4.1 – Les grandes familles de matériaux

Il existe de nombreux matériaux capables d'être utilisés pour la thermoélectricité. D'un côté, nous pouvons distinguer les matériaux dits conventionnels, ceux qui sont étudiés depuis les débuts de la thermoélectricité. De l'autre, nous avons les nouveaux matériaux apparus au fil des années suite à la découverte de nouvelles approches pour améliorer les performances et récemment suite à des restrictions d'utilisation de certains éléments comme le plomb [DUE11].

Les matériaux sont souvent classés par catégories en fonction de leur gamme de température optimale. La Figure 8 donne les performances atteintes en fonction de la température pour les matériaux conventionnels. Trois gammes de température peuvent être distinguées : basse température et température ambiante (< 450 K), température intermédiaire (450/500 – 800/900 K) et haute température (> 850 K). Les matériaux conventionnels selon ces gammes de température sont abordés dans les sous-parties suivantes.

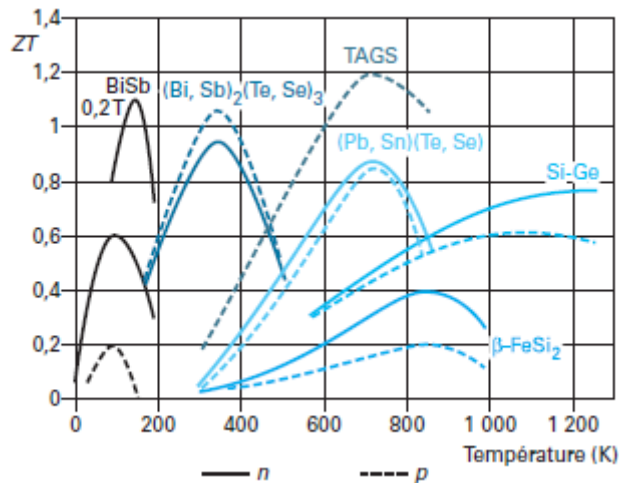


Figure 8 – Performances des matériaux conventionnels en fonction de la température [LEN10].

#### 1.4.1.1 – Les matériaux pour les basses températures et autour de la température ambiante

Concernant ces plages de température, deux familles de matériaux sont présentes. La première est basée sur les alliages de bismuth et d'antimoine pour des usages à basse température. La seconde inclut les alliages de tellure de bismuth et d'antimoine pour des applications autour de la température ambiante.

- Composés à base de bismuth et d'antimoine

Les alliages de bismuth et d'antimoine,  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ , sont considérés comme les matériaux de type n ayant les meilleures performances autour de 80 K. Cependant l'usage de ces matériaux dans le développement de modules a été limité par la faiblesse des performances pour les matériaux de type p et la fragilité du type n, ces derniers étant principalement des monocristaux.

Sur cette gamme de température les matériaux de type n sont plus performants que ceux de type p. Le maximum pour ces derniers est autour de 0,2 à 85 K [YIM72], tandis que le facteur de mérite pour les matériaux de type n est de  $\sim 0,4$  à 60 K [LEN98] et  $\sim 0,6$  à 100 K [ZEM00].

Il a également été montré que les performances de ces matériaux lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique augmentent [WOL62]. Avec des champs magnétiques de l'ordre de 0,5/0,6 T, il est possible d'obtenir des facteurs de mérite supérieurs à 1,2 autour de 160 K [ZEM00].

- Composés à base de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Ces matériaux et leurs dérivés sont connus depuis les années 1950. La plage de température d'utilisation se situe autour de la température ambiante jusqu'à  $\sim 500$  K. Ces matériaux offrent les meilleures performances et se sont également utilisés dans la réalisation de modules commerciaux principalement pour des usages en refroidissement. Les matériaux de type n sont



réalisés à partir de tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  en substituant une partie du tellure par du sélénium pour un obtenir un composé du type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ . Les matériaux de type p sont quant à eux obtenus sur la base du tellure d'antimoine en substituant une partie de l'antimoine par du bismuth,  $\text{Bi}_{2-y}\text{Sb}_y\text{Te}_3$ . Comme indiqué sur la Figure 8, les matériaux de type p sont plus performants que ceux de type n pour cette famille. Cette catégorie de matériaux possède généralement un coefficient Seebeck élevé, une bonne conduction électronique et une conductivité thermique relativement basse qui procurent ainsi de bonnes performances. De plus, la température de fusion élevée de ces matériaux par rapport à la gamme d'utilisation en température limite les problèmes de stabilité.

Ces matériaux sont parmi les plus utilisés pour la réalisation de modules. Ainsi de manière industrielle, des ZT proches de l'unité sont atteints pour les deux types de matériaux [REN12]. En revanche, en laboratoire, des ZT plus élevés ont été publiés : ZT de 1,86 à 300 K pour  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  (type p) [KIM15] et ZT de 1,23 à 480 K pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  (type n) [HON16]. Un ZT plus élevé de 2,4 à 300 K a pu être atteint pour une architecture en super réseau de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  de type p [VEN01]. Cependant, vu la complexité de mise en œuvre, ces résultats sont difficilement reproductibles [HER17].

#### 1.4.1.2 – Les matériaux pour les températures intermédiaires

Concernant cette plage de température, plusieurs familles de matériaux se côtoient. Hormis les différences de performances, ces familles se démarquent également du point de vue de la toxicité et de la stabilité des matériaux face à leur environnement.

- Composés à base de tellure de plomb

Pour ces composés, la gamme d'utilisation optimale se situe entre 550 et 800 K. Ces matériaux sont utilisés pour la réalisation de modules en génération d'électricité. Les matériaux sont de formule générale  $\text{PbTe}$  et sont de type n lorsqu'ils sont riches en plomb tandis qu'ils sont de type p lorsqu'ils sont riches en tellure. Les matériaux de type n sont légèrement plus performants que ceux de type p. Des dopants peuvent également être ajoutés afin d'améliorer les propriétés. Ces matériaux possèdent généralement des coefficients Seebeck élevés ainsi que des conductivités thermiques faibles qui ont tendance à diminuer avec l'augmentation de la température.

Des ZT de 1 pour les matériaux de type n et de 1,2 pour ceux de type p entre 700 et 800 K ont été mesurés [TAN17]. Plus récemment, un ZT de 2,2 à 915 K a pu être atteint sur un matériau de type p  $\text{PbTe-SrTe}$  [BIS12] mais concernant le type n, très peu d'évolution.

- Composés à base de tellure-antimoine-germanium-argent dits TAGS (*Tellurium-Antimony-Germanium-Silver*)

Ces matériaux sont de type p et ont été développés dans l'objectif de remplacer les matériaux de type p issus de la famille précédente. Ils sont de compositions  $(\text{AgSbTe})_{1-x}(\text{GeTe})_x$  et présentent des performances supérieures aux matériaux PbTe de type p. Le dopage par du dysprosium de  $\text{Ag}_{6,52}\text{Sb}_{6,52}\text{Ge}_{36,96}\text{Te}_{50}$  a permis d'obtenir un ZT supérieur à 1,5 à 730 K [LEV12]. Cependant ces composés manquent de stabilité chimique comme c'était le cas également pour les matériaux PbTe mais de nouvelles substitutions concernant ces derniers ont permis d'améliorer les performances limitant l'intérêt des matériaux TAGS.

- Composés à base de la phase  $\beta$  du disiliciures de fer

Les matériaux  $\beta\text{-FeSi}_2$  présentent des performances plus faibles que les matériaux précédents mais leurs points forts résident dans leur stabilité chimique ainsi que le coût plus modéré de ces matériaux.

Les matériaux de type p peuvent être obtenus par dopage avec du ruthénium ou du chrome. De cette manière, un ZT de  $\sim 0,26$  à 700 K a été obtenu pour  $\text{Fe}_{0,92}\text{Ru}_{0,05}\text{Cr}_{0,03}\text{Si}_2$  [TAK95]. Les matériaux de type n, souvent dopés avec du cobalt, possèdent généralement des performances supérieures. A 650 K, un ZT de  $\sim 0,4$  a été mesuré pour  $\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{Si}_2$  [HES69]. Dernièrement, c'est en combinant  $\beta\text{-FeSi}_2$  avec SiGe,  $(\text{FeSi}_2)_{0,75}(\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2})_{0,25}$ , qu'a été obtenu un ZT de  $\sim 0,54$  à 670 K pour un matériau de type n [MOH15]

#### 1.4.1.3 – Les matériaux pour les hautes températures

- Composés à base de silicium et de germanium

Ces matériaux de composition  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  fonctionnent sur une gamme de température de 850 à 1250 K. Ils sont principalement utilisés dans les générateurs thermoélectriques à radio-isotope. L'obtention de matériaux de type n se fait par dopage au bore et ceux de type p, par dopage au phosphore. Les performances les plus élevées sont obtenues à partir de matériaux de type n sur la base de matériaux SiGe nanostructurés avec un ZT de 1,3 à 1173 K [WAN08]. Un ZT de 0,95 à 1173 K a été obtenu pour  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$  nanostructuré de type p [JOS08].

#### 1.4.2 – Les nouveaux matériaux

Ces dernières années ont vu le développement important de nouveaux matériaux suivant les axes de recherches indiqués précédemment. La recherche de nouveaux matériaux a visé les différentes gammes de température mais c'est la gamme de températures intermédiaires qui a vu le développement du plus grand nombre de matériaux. Un rapide tour d'horizon est effectué de ces nouveautés avec dans un second temps, une attention plus grande pour les matériaux autour de la température ambiante.

Parmi les nouveaux matériaux pour la température ambiante, on trouve sans être exhaustif les familles de matériaux nommées « skutterudites », « clathrates » ou encore « LAST » pour *Lead-Antimony-Silver-Tellurium* (composés à base de plomb-antimoine-argent-tellure). Les deux premières familles sont apparentées au concept du PGEC qui correspond à des structures complexes contenant des éléments lourds afin de mieux diffuser les phonons. Selon la composition, les skutterudites peuvent être de type p ou de type n mais ce sont ces derniers qui présentent les facteurs de mérite les plus élevés. Ainsi, un ZT de 1,7 à 850 K a été obtenu pour  $Ba_{0,08}La_{0,05}Yb_{0,04}Co_4Sb_{12}$  (type n) [SHI11] et un ZT de 1,16 à 800 K pour  $Ba_{0,15}Yb_{0,2}In_{0,2}Co_4Sb_{12}$  (type p) [BAL11]. Les clathrates pour leur part sont surtout des matériaux de type n pouvant donner un ZT valant 1,35 à 900 K pour  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  [SAR06]. Quant aux matériaux LAST issus de la réaction de  $AgSbTe_2$  et  $PbTe$ , ce sont des matériaux de type n et un ZT de 2,2 à 800 K a été obtenu pour  $AgPb_{18}SbTe_{20}$  [HSU04].

A plus haute température, ce sont des matériaux comme les « demi-Heusler », ceux à phase Zintl et les oxydes qui sont apparus récemment. Les alliages demi-Heusler sont des matériaux de type n de la classe des intermétalliques pouvant avoir un ZT autour de 1 à 1073 K pour  $Hf_{0,8}Ti_{0,2}CoSb_{0,8}Sn_{0,2}$  [YAN12]. Les matériaux de phase Zintl sont des matériaux de type p pour lesquels, à leur concentration optimale en porteurs de charge, un composé de type  $Yb_{14}Mn_{1-x}Al_xSb_{11}$  atteint une valeur de ZT de 1,3 à 1223 K [TOB08]. Les matériaux à base d'oxyde de type p permettent eux d'obtenir un ZT de 1,4 à 923 K pour  $Bi_{0,875}Ba_{0,125}CuSeO$  après optimisation de la texturation [SUI13].

Alors que les gammes de matériaux pour des usages à température élevée se sont enrichies, les matériaux autour de la température ambiante sont restés principalement centrés autour des matériaux conventionnels à base de  $Bi_2Te_3$ . Voici quelques pistes qui sont étudiées :

- Polymères

L'usage de matériaux polymères semi-conducteurs se développe dans de nombreux domaines tels que celui du photovoltaïque [BRA14] ou des microsystèmes électromécanique (MEMS pour *MicroElectroMechanical System*) [LIU07] mais également dans le domaine de la thermoélectricité. Les avantages de ces matériaux sont similaires quel que soit le domaine visé : ils sont légers, flexibles, peu coûteux et bénéficient d'une facilité de mise en œuvre (dépôt, mise en forme, taille).

Dans le cadre d'un usage en thermoélectricité, l'intérêt se porte sur les polymères avec de bonnes propriétés de conduction électronique tels que les polymères conjugués : polypyrrole, polycarbazole, polyaniline (PANI), polythiophène, poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) ou encore polyacétylène (Figure 9). De plus, les polymères sont connus pour posséder de faibles conductivités thermiques. De par leur nature, ces matériaux ciblent un usage autour de la température ambiante.

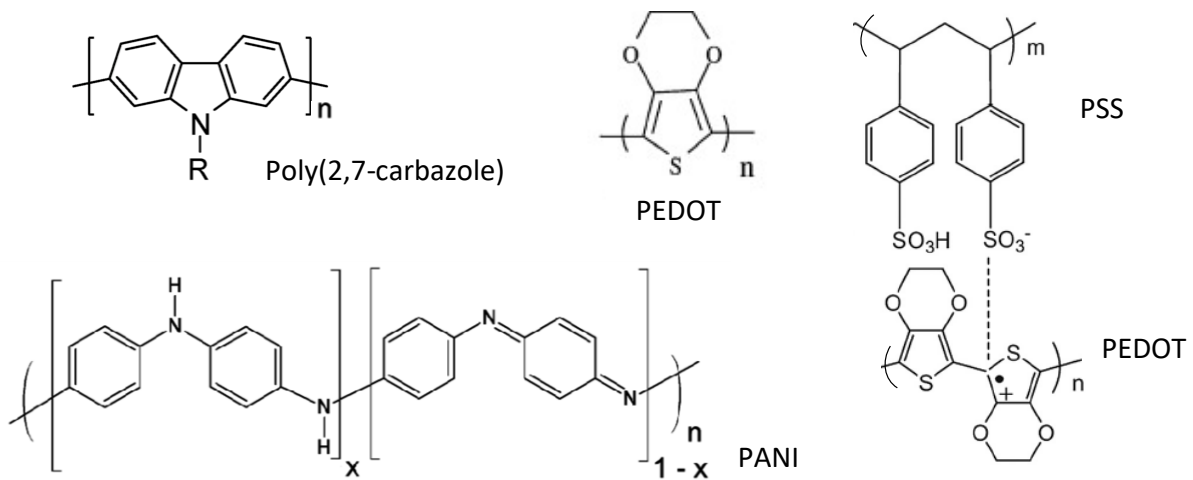


Figure 9 – Polymères conducteurs pouvant être utilisés pour la thermoélectricité.

Parmi les différents polymères conducteurs, le PEDOT est l'objet de nombreuses études. Il présente de bons coefficients Seebeck et des conductivités thermiques faibles. Cependant la conductivité électrique est faible également, pondérant les performances de ces matériaux.

Les performances de ce type de matériaux peuvent être améliorées par modification des greffages, des additifs ou encore des combinaisons. Dans le cas du PEDOT, il peut être associé avec du tosylate (PEDOT:tosylate) ou du polystyrène sulfonate (PEDOT:PSS), des additifs connus pouvant améliorer les propriétés électroniques.

Des travaux sur le premier ont montré que lorsque le niveau d'oxydation augmente, la conductivité électrique augmente également tandis que le coefficient Seebeck diminue [BUB11]. Avec un taux de 22% d'oxydation, un ZT de 0,25 à température ambiante est obtenu.

Des travaux menés sur un mélange diméthylsulfoxyde-PEDOT:PSS puis immergé dans de l'éthylène glycol afin de modifier le dopage montrent l'intérêt de minimiser le volume de dopant [KIM13]. Un ZT de 0,42 a été mesuré à température ambiante.

Les matériaux polymères sont prometteurs, surtout à la vue des résultats précédents qui sont parmi les plus élevés obtenus jusqu'à présent. Cependant, de manière générale, les ZT de ces matériaux sont inférieurs d'au moins un ordre de grandeur par rapport à ceux obtenus dans le cas de matériaux inorganiques principalement à cause du facteur de puissance. Une approche a émergé consistant à réaliser des matériaux hybrides entre polymères et matériaux inorganiques afin de profiter des bonnes propriétés thermoélectriques de ces derniers [HE13]. Cette voie ouvre la porte à de nombreuses combinaisons. Parmi ces dernières, on retrouve par exemple les combinaisons de PEDOT/PbTe [SEE10] ou encore de PEDOT:PSS/Te [WAN11] et PEDOT:PSS/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [ZHA10]. Les combinaisons peuvent être liées tant à la composition qu'à la forme de l'élément comme pour Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> utilisé sous la forme de nanoparticules [ZHA10] ou de nanofils [HE12]. L'ajout des composés organiques permet d'améliorer le facteur de puissance mais il reste encore faible de l'ordre de la centaine de  $\mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$  pour les plus élevés [ZHA10].

○ Carbone

Le carbone est connu pour se présenter sous diverses formes allotropiques (nanotube simple ou multiple paroi(s), graphène, graphite, diamant...), dont chacune possède des propriétés différentes. Certaines de ces variantes ont de très bonnes conductivités électroniques mais également thermique. D'ailleurs, le principal inconvénient de cette catégorie de matériaux pour un usage thermoélectrique est cette conductivité thermique élevée. Il est cependant possible de modifier ces propriétés par un travail sur la mise en forme ou sur le dopage. Ces matériaux sont présentés comme des possibilités futures pour des applications autour de la température ambiante, mais il serait possible de les employer dans une gamme de température élargie, de 30 à 570 °C [QUI06][SEV13]. Parmi les différentes formes, les nanotubes (CNT pour *Carbon NanoTubes*) et le graphène reçoivent le plus d'attention.

Des travaux menés sur l'influence du nombre de parois des nanotubes ont montré qu'il est possible de diminuer la conductivité thermique de 2800 à 500 W/m.K lorsque le diamètre extérieur du nanotube augmente de 10 à 18 nm [FUJ05]. L'équipe de Kim et coll. est allée jusqu'à développer un module à base de films de CNT dopés pour réaliser les matériaux de type p et n. A l'aide de 172 thermocouples, ils ont obtenu une puissance thermoélectrique de 465 mV à 49 °C [KIM14].

Le graphène, quant à lui, a montré qu'il possédait de très bonnes mobilités électroniques pouvant aller de 1000 à 7000 cm<sup>2</sup>/V et un coefficient Seebeck de 80 μV/K à température ambiante [ZUE09]. Une étude théorique a émis la possibilité d'atteindre un ZT de 4 à température ambiante pour des nanorubans en zigzag à la condition d'une forte diminution de la conductivité thermique de réseau qui n'affecte pas le transport électronique [SEV10]. Sevincli *et coll.*, dans une autre étude théorique, ont mis en évidence l'influence de la longueur des nanorubans de graphène à différentes températures [SEV13] : une longueur de ~70 nm permettrait d'obtenir un ZT de 3,25 à 800 K et une longueur de ~400 nm, un ZT > 2 à 300 K.

Une autre voie envisagée pour l'utilisation de ces matériaux carbonés est celui du couplage avec des matériaux polymères pour réaliser des composites. Le polymère agit comme matrice dans ce couple, apportant de cette façon de la flexibilité aux matériaux carbonés. Ainsi, l'association de polyéthylèneimine et de CNT simple paroi comme matériau de type n dans un thermocouple a permis d'obtenir un coefficient Seebeck de 96 μV/K à 27 °C [HEW14]. Quant à l'association de graphène et de PANI, elle a été caractérisée par une conductivité électrique de ~814 S/cm et un coefficient Seebeck de ~26 μV/K [WAN15].

De nombreux matériaux se sont développés au cours des dernières années présentant des ZT supérieurs à 1 généralement pour les matériaux visant les températures intermédiaires ou élevées. Le développement de nouveaux matériaux s'est porté principalement sur ces gammes de température parce que ce sont ces gammes qu'est produite la majorité de la chaleur perdue [SAQ09]. Les matériaux pour un usage autour de la température ambiante se sont faits plus

rare mais des résultats prometteurs sur les matériaux polymères ou composites ont été présentés, laissant place à des perspectives positives pour le futur.

## 1.5 – Les techniques d’obtention des matériaux

### 1.5.1 – Depuis une phase fondue

La technique pour obtenir des matériaux, parmi les plus connues, est la fusion. Elle consiste à mettre les différents éléments dans les proportions stœchiométriques souhaitées dans une ampoule en quartz ou en silice scellée sous vide. Cette dernière est ensuite placée dans un four et chauffée au-delà de la température de fusion des matériaux. Après solidification, le matériau peut nécessiter un recuit pour obtenir la microstructure souhaitée.

La fusion de zone est un procédé de purification permettant d’obtenir des cristaux très purs. Le matériau est chauffé localement pour faire le faire fondre puis le tube se décale lentement le long du matériau. La purification s’opère en gardant les impuretés dans la phase fondue, permettant l’obtention d’un cristal pur lors de la solidification.

### 1.5.2 – Depuis une poudre

Cette partie est scindée en deux sous-parties : la première détaille différentes techniques permettant d’obtenir des poudres tandis que la seconde aborde des techniques de mise en forme utilisées sur les poudres précédemment obtenues.

#### 1.5.2.1 – Poudre

L’obtention d’une poudre peut se faire par deux approches : l’approche « top-down » et l’approche « bottom-up ». Dans le premier cas, on part d’un matériau dont la phase est déjà formée qui est ensuite réduit en poudre. Dans le second cas, la phase est formée par assemblage atome par atome ou plan par plan.

##### 1.5.2.1.1 – Approche « top-down »

En approche *top-down*, deux techniques sont principalement utilisées qui sont détaillées dans cette partie : la trempe sur roue ou « melt spinning » et le broyage à billes ou « ball milling ».

- « *Melt spinning* »

La technique du *melt spinning* se déroule en deux parties. La première consiste en la fusion des éléments placés dans un réservoir chauffant afin d’obtenir un liquide de la composition souhaitée (Figure 10). Ce dernier subit dans un second temps une trempe thermique. De

manière contrôlée, la matière en fusion est déposée sur une roue en rotation refroidie à l'eau ou à l'azote liquide. Au contact de la roue, l'importante et rapide baisse de température provoque la solidification et limite la taille des grains. L'étape de trempage est réalisée le plus souvent sous atmosphère inerte pour éviter des réactions parasites. Le refroidissement de la matière s'effectuant à différentes vitesses qu'elle soit en contact avec la roue ou avec l'air, différentes microstructures peuvent être obtenues.

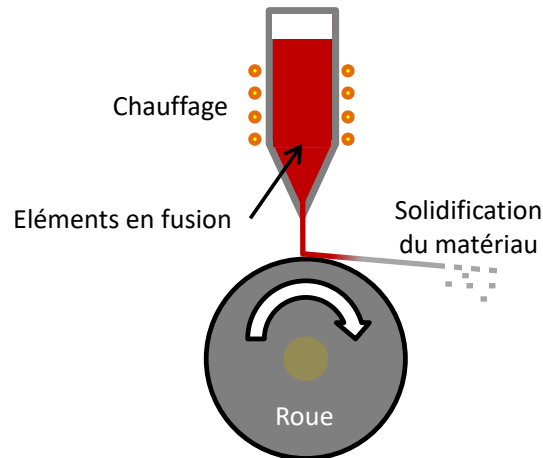


Figure 10 – Schéma de principe du « melt spinning ».

Suivant ce procédé, des matériaux comme  $\text{Bi}_{0.52}\text{Sb}_{1.48}\text{Te}_3$  (type p) ou  $(\text{Bi}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  (type n) ont pu être obtenus [XIE09][WAN10]. Après mise en forme, le facteur de mérite maximal de ces matériaux est respectivement de 1,56 à 300 K et  $\sim 1$  à 460 K.

○ « Ball milling »

Ce procédé intervient après l'obtention du matériau. Pour cela, les matériaux précurseurs sont portés jusqu'à la fusion dans une ampoule en quartz scellée sous vide puis subissent ensuite une trempe thermique. Le produit de la fusion est ensuite soumis au procédé de broyage à billes ou « ball milling ». Il consiste à réduire en taille par une action mécanique les éléments issus de la fusion. Dans le cas le plus courant, les éléments sont mis en contact avec des billes en acier dans une jarre (en carbure de tungstène par exemple). Les matériaux constituant les billes et la jarre dépendent de la nature des matériaux subissant le procédé ainsi que des risques de pollution du milieu. L'ensemble est ensuite mis en mouvement afin que les billes broient mécaniquement les éléments. La mise en mouvement peut s'effectuer de multiples façons comme avec l'utilisation de vibrations ou d'un bras vertical en rotation (attrition) (Figure 11). Si besoin, la poudre peut être tamisée pour ne garder que certaines tailles. La poudre est ensuite mise en forme selon une des techniques détaillées dans la suite.

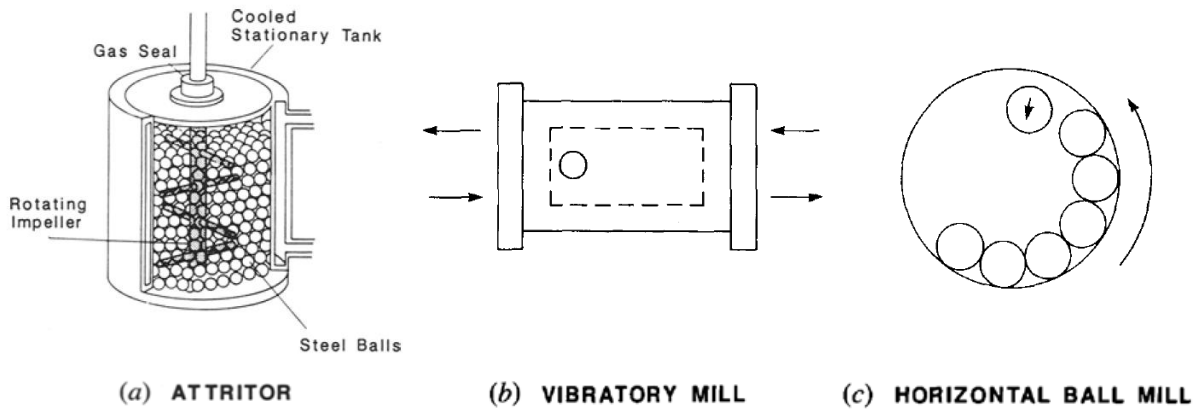


Figure 11 – Différentes techniques de broyeurs à billes [MAU90].

Cette technique a pu produire des matériaux tel que  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  (type p) ou  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  (type n) dont le ZT maximal équivaut respectivement à  $\sim 1,4$  à  $100\text{ }^\circ\text{C}$  et  $\sim 0,85$  à  $100\text{ }^\circ\text{C}$  [MA08][YAN10]

#### 1.5.2.1.2 – Approche « bottom-up »

Cette approche regroupe la réalisation de matériaux depuis de nombreuses voies chimiques, par exemple les synthèses hydro/solvothermales [ZHA05] ou électrochimiques [MAN09], les procédés polyol [KAS14] ou sol-gels [DON11].

Les voies hydro et solvothermales sont actuellement parmi les plus utilisées pour produire les matériaux. Ces deux voies sont très similaires et ne diffèrent principalement que par le type de solvant utilisé : comme son nom l'indique, la première n'utilise que de l'eau comme solvant. Généralement, ce type de synthèse utilise une cuve scellée capable de résister à une élévation de pression due à la montée en température au-delà du point d'ébullition du solvant, appelée autoclave. Les précurseurs doivent être solubles dans le solvant. Différents paramètres peuvent affecter le résultat : le niveau de remplissage, la température, la nature du solvant, la durée de réaction. Souvent la solution est mise dans une enveloppe en téflon avant d'être introduite dans le réacteur pour protéger ce dernier de l'action des produits chimiques.

Ce procédé permet d'obtenir un large panel de matériaux. Par exemple, pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et ses dérivés, il est possible d'obtenir des matériaux de différentes compositions ( $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  et  $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ ) et de formes variées (tubes, barres, « fleurs », « assiettes »,...) [ZHA05][FU12][KIM12][HE12B].

#### 1.5.2.2 – Mise en forme

La réalisation de l'étape de mise en forme se réalise selon trois techniques principales (pressage à température ambiante puis frittage, pressage à chaud et frittage flash) qui sont abordées dans cette partie. L'idée est de maintenir la nano ou microstructure tout en augmentant la densité en réduisant les porosités.



- Pressage à température ambiante puis frittage

Cette technique est principalement utilisée pour mettre en forme l'échantillon avant de réaliser l'étape de frittage. La poudre est compactée à l'intérieur d'un moule en appliquant une pression. Elle est rarement employée seule car les échantillons compactés présentent généralement de faibles densités et de mauvaises propriétés mécaniques [DAT12]. Ce procédé est donc généralement suivi d'une étape de chauffage dans un four. Au moment de la phase de frittage, la crainte est d'obtenir des cassures et des déformations de la pastille.

Cette technique a été employée par exemple sur  $\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_3$  ( $x = 0,43 - 0,51$ ) permettant d'obtenir un ZT de  $\sim 0,9$  à température ambiante [NAV96].

- Pressage à chaud

Le pressage à chaud consiste à mettre en forme la poudre en appliquant une pression tout en chauffant. Comme dans le cas du pressage à l'ambiante, la poudre est placée dans un moule. L'échantillon est chauffé par conduction depuis l'extérieur du cylindre à l'aide d'une résistance ou par induction. Cette technique permet d'obtenir des échantillons denses, 95-100% de la densité du massif pur et/ou de diminuer la température de frittage. De longues durées de frittage et/ou des températures élevées peuvent favoriser le grossissement des grains.

Cette technique peut également fritter des échantillons préalablement formés par pressage à l'ambiante.

Des matériaux divers ont été mis en forme de cette manière produisant par exemple  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  avec un ZT de  $\sim 1,4$  à 370 K [POU08] ou  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  obtenant un ZT de  $\sim 0,85$  à 100 °C [YAN10].

- Frittage flash

Le frittage flash SPS (pour *Spark Plasma Sintering*) est une technique proche du pressage à chaud mais qui diffère par la manière de chauffer l'ensemble moule/poudre. Avec ce procédé, le chauffage est issu de l'application d'un courant électrique direct ou par impulsions à un moule en graphite. Lorsque le courant traverse l'échantillon, des échauffements localisés dus à l'effet Joule sont produits au niveau des joints de grain permettant une densification du matériau. L'élévation de température est donc limitée à ces zones permettant ainsi de limiter le grossissement des grains. La durée du procédé est généralement très courte, de l'ordre de 5 à 20 min. Le SPS est une technique permettant de densifier les échantillons rapidement (95-100% de la densité du massif pur).

Ce procédé a été utilisé pour la compaction de matériaux de type p ou n comme  $\text{Bi}_{0,52}\text{Sb}_{1,48}\text{Te}_3$  avec un ZT 1,56 à 300 K [XIE09] ou encore  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  avec un ZT de 1,23 à 480 K [HON16].

### 1.5.3 – Méthodes alternatives

A côté des voies traditionnelles exposées précédemment, des voies alternatives sont également envisagés afin d'obtenir des matériaux plus performants ou plus faciles à réaliser.

Certains groupes réalisent des massifs hétérostructurés à partir de particules de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [MIN13] ou de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [CAO08], mais certains ont l'idée de réaliser cette hétérostructure au niveau de la particule. Ainsi, Liang *et al.* ont publié la formation d'hétérostructures « core-shell » sur la base de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [LIA14]. L'obtention de ces particules s'obtient en deux étapes de synthèse par voie solvothermale : la première est l'obtention de particules de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  puis la réalisation d'une enveloppe de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  autour des particules. Les matériaux obtenus sont de type p et possèdent un facteur de puissance de 2,04 mW/m.K<sup>2</sup> à 300 K.

De leur côté, Fei *et al.* présentent la réalisation de particules avec un cœur de composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  puis une « couronne » en  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [FEI15]. La synthèse également par voie solvothermale se réalise en deux temps : d'abord l'obtention de particules de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  puis la croissance latérale de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  autour de la particule initiale. Ils ont également noté qu'en l'absence d'eau dans le milieu réactionnel au cours de la seconde étape, leur protocole permet de synthétiser des structures de type « core-shell ».

L'emploi du chauffage par micro-onde se développe dans l'univers de la thermoélectricité. Cette technologie peut être employée pour l'obtention de matériaux par voie en solution mais également par voie solide. Dans le premier cas, la synthèse est similaire à une synthèse par voie solvothermale pour la préparation mais le chauffage se fait par micro-onde pendant une durée de l'ordre de plusieurs minutes seulement, ce qui réduit fortement le temps de réaction (plusieurs heures par réaction solvothermale). Hong *et al.* emploient cette technique pour obtenir des particules de compositions  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  [HON16]. Après compactage par SPS, un ZT de 1,23 à 480K est mesuré pour la composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ .

Kim *et al.* ont réalisé un frittage en phase liquide par SPS pour obtenir un matériau de type p sur la base de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  et d'un excédent de tellure [KIM15]. Ce type de frittage peu conventionnel dans le domaine de la thermoélectricité peut permettre d'augmenter la densité des massifs tout en limitant la croissance des grains du fait de la présence de liquide au niveau des joints de grain. Ils obtiennent ainsi un ZT de 1,86 à 320 K de cette manière, une valeur 40% supérieure à celle de l'échantillon qui est obtenu sans excédent de tellure. Ils imputent ces bonnes performances principalement à une très faible conductivité thermique de réseau de 0,33 W/m.K obtenue par diffusion des phonons aux dislocations des joints de grain créées par le frittage en phase liquide.

Ces nouvelles techniques et méthodes peu conventionnelles utilisées à différentes étapes de l'obtention des matériaux peuvent permettre d'améliorer le ZT. Son augmentation passe par un bon contrôle de la chimie du matériau et de la microstructure du massif. On remarque que les matériaux de type p donnent plus souvent de meilleures performances que les matériaux de type n.

### 1.5.4 – Performances de ces matériaux

Le Tableau 1 reprend de manière non exhaustive les performances thermoélectriques de différents matériaux thermoélectriques selon les méthodes d'obtention et de pressage.

Tableau 1 – Récapitulatif des performances de différents matériaux thermoélectriques sur la base de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Réf.	Composition	Méthode d'obtention poudre	Méthode de pressage	$\sigma$ (S/m)	S  ( $\mu\text{V/K}$ )	k (W/m.K)	ZT <sub>max</sub> (T)
[FU12]	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ « fleurs »	BU	PC	$\sim 3,6 \cdot 10^4$	$\sim 153$	$\sim 0,48$	$\sim 0,70$ (450 K)
[FU12]	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ « plaquettes »	BU	PC	$\sim 3,5 \cdot 10^4$	$\sim 143$	$\sim 0,59$	$\sim 0,50$ (450 K)
[YAN10]	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	TD	PC	$\sim 6,0 \cdot 10^4$	$\sim 200$	$\sim 1,05$	$\sim 0,85$ (370 K)
[MIN13]	$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0,1}$	BU	SPS	$\sim 3,1 \cdot 10^4$	$\sim 180$	$\sim 0,75$	$\sim 0,67$ (480 K)
[SON12]	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	BU	SPS	$\sim 1,7 \cdot 10^4$	$\sim 260$	$\sim 0,62$	$\sim 0,55$ (315 K)
[HON16]	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	BU	SPS	$\sim 4,8 \cdot 10^4$	$\sim 197$	$\sim 0,73$	$\sim 1,23$ (480 K)
[WAN10]	$(\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})_2(\text{Te}_{0,85}\text{Se}_{0,15})_3$	TD	SPS	$\sim 8,0 \cdot 10^4$	$\sim 167$	$\sim 1,03$	$\sim 1$ (470 K)
[MAO08]	$\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$	TD	PC	$\sim 8,5 \cdot 10^4$	$\sim 211$	$\sim 1,0$	$\sim 1,4$ (300 K)
[POU08]	$\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_3$ (x = 0,43 – 0,51)	TD	PC	$\sim 8,7 \cdot 10^4$	$\sim 210$	$\sim 1,0$	$\sim 1,4$ (300 K)
[KIM15]	$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$	TD	SPS	$\sim 6,5 \cdot 10^4$	$\sim 240$	$\sim 0,65$	$\sim 1,86$ (320 K)
[XIE09]	$\text{Bi}_{0,52}\text{Sb}_{1,48}\text{Te}_3$	TD	SPS	$\sim 6,9 \cdot 10^4$	$\sim 228$	$\sim 0,69$	$\sim 1,56$ (300 K)

BU : Approche « Bottom-Up ». TD : Approche « Top-Down ». PC : Pressage uni-axial à chaud.  
SPS : Frittage flash.

Les résultats présentés dans le tableau précédent sont issus de matériaux pouvant être alliés et/ou structurés entraînant des performances plus importantes que le tellurure de bismuth monocristallin dont le ZT est de  $\sim 0.23$  à 300 K [FLE88].

De plus, et malgré la découverte des propriétés de ce matériau depuis le milieu du XX<sup>ème</sup> siècle pour la thermoélectricité, les performances maximales ne cessent d'augmenter les années passant : c'est ainsi que les performances les plus élevées pour les matériaux de type n et de type p ont été obtenues respectivement en 2016 et 2015 [HER17][HON16][KIM15].

## 1.6 – Problématiques

Dans ce travail de thèse, on se propose de travailler sur un matériau thermoélectrique utile dans le cas de système pour le refroidissement de la microélectronique, c'est-à-dire pouvant fonctionner sur la gamme de la température ambiante jusqu'à  $\sim 500$  K. Le travail portera sur l'exploration d'une voie de synthèse, qui pourrait permettre une maîtrise de la microstructure jusqu'à l'obtention du matériau massif final, et sur l'évaluation de l'intérêt de cette technique sur les propriétés thermoélectriques. De plus, l'approche devra permettre la réalisation de matériaux de type n, qui bénéficient globalement de performances inférieures à celles de matériaux de type p, et posséder la capacité à évoluer depuis l'échelle du laboratoire vers celle d'une production en plus grande quantité.

Une voie de synthèse réunissant ces différents critères est la synthèse de matériaux en phase liquide dans un solvant suivie d'une mise en forme par frittage. Ce type de synthèse peut également permettre d'obtenir des matériaux de composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ou d'un dérivé mais donne également la possibilité de réaliser des alliages. De plus, la possibilité est donnée de limiter les étapes en choisissant un protocole sans surfactant.

Les travaux qui vont suivre s'appuient sur deux publications proposant des synthèses en solution [SON12][MIN13].

La première présente la capacité à synthétiser des matériaux alliés de  $\text{Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3$  en utilisant une synthèse en solution dans du diéthylène glycol [SON12]. Les auteurs ont mis également en évidence une anisotropie sur les performances selon la direction de la mesure. Les performances sont supérieures dans la direction perpendiculaire à l'axe de pressage. Une valeur de  $-259 \mu\text{V}/\text{K}$  pour le coefficient Seebeck a ainsi pu être obtenu pour une composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  et un ZT de 0,54 à 300 K.

La seconde publication rapporte l'obtention de nano-plaquettes de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  à l'aide d'un protocole en solution sans-surfactant [MIN13]. Les auteurs soulignent que l'absence de surfactant leur permet d'effectuer la mise en forme par SPS à relativement basse température ( $250^\circ\text{C}$ ) pendant une courte durée (2 min). La réalisation de matériaux massifs à partir de ces deux poudres permet de diminuer la conductivité thermique ( $< 0,8 \text{ W}/\text{m.K}$ ). Le maximum de ZT

est trouvé pour une composition de l'ordre de 10-15% de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  dans le mélange et vaut  $\sim 0,7$  à 400 K.

Des précisions au niveau de ces deux protocoles seront apportées dans le chapitre suivant, avec les points intéressants qui seront repris pour la réalisation des matériaux dans le cadre de ces travaux de thèse.

## **CHAPITRE 2 :**

### **Partie expérimentale**

2.1 – SYNTHÈSE .....	47
2.1.1 – <i>Le matériau : tellure de bismuth</i> .....	47
2.1.2 – <i>La synthèse en solution</i> .....	48
2.2 – MISE EN FORME : PRESSAGE EN TEMPÉRATURE.....	49
2.3 – CARACTÉRISATIONS MORPHOLOGIQUES.....	51
2.3.1 – <i>Diffraction des rayons X</i> .....	51
2.3.2 – <i>Microscopie électronique</i> .....	53
2.3.2.1 – Microscopie électronique à balayage .....	53
2.3.2.2 – Microscopie électronique à transmission .....	54
2.3.2.3 – Spectroscopie sélective en énergie .....	54
2.3.3 – <i>Microscope à force atomique</i> .....	55
2.4 – CARACTÉRISATIONS FONCTIONNELLES .....	55
2.4.1 – <i>Coefficient Seebeck et conductivité électrique</i> .....	56
2.4.2 – <i>Conductivité thermique</i> .....	57
2.4.2.1 – Diffusivité thermique.....	57
2.4.2.1.1 – Impédancemètre thermique .....	57
2.4.2.1.2 – Analyseur laser flash.....	58
2.4.2.1.3 – Calcul de la diffusivité thermique.....	59
2.4.2.1.4 – Mesure de la diffusivité dans le plan.....	59
2.4.2.2 – Capacité calorifique .....	60
2.4.2.3 – Masse volumique .....	61
2.4.2.3.1 – Méthode hydrostatique .....	61
2.4.2.3.2 – Pycnométrie .....	62
2.4.3 – <i>Concentration de porteurs de charge et mobilité</i> .....	63



L'objectif de ce chapitre est de décrire les méthodes expérimentales utilisées au cours de ce travail. La première partie décrit la synthèse en solution des matériaux tandis que la mise en forme de la poudre est détaillée dans la seconde. Les deux dernières parties présentent les instruments utilisés pour caractériser la morphologie des échantillons ainsi que leurs propriétés fonctionnelles.

## 2.1 – Synthèse

### 2.1.1 – Le matériau : tellure de bismuth

Au préalable de la synthèse en elle-même, cette partie présente les matériaux qui seront employés par la suite. Le tellure de bismuth, de formule  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , cristallise dans une structure rhomboédrique mais il est plus pratique de l'indexer selon un système hexagonal et c'est généralement selon ce système que le matériau est décrit. Ainsi, suivant cette structure, la maille est constituée de trois quintets, chaque quintet étant composé de cinq plans atomiques (trois de tellure et deux de bismuth) (Figure 12). Au sein d'un quintet l'empilement suit toujours la même alternance :  $\text{Te}(1) - \text{Bi} - \text{Te}(2) - \text{Bi} - \text{Te}(1)$ .

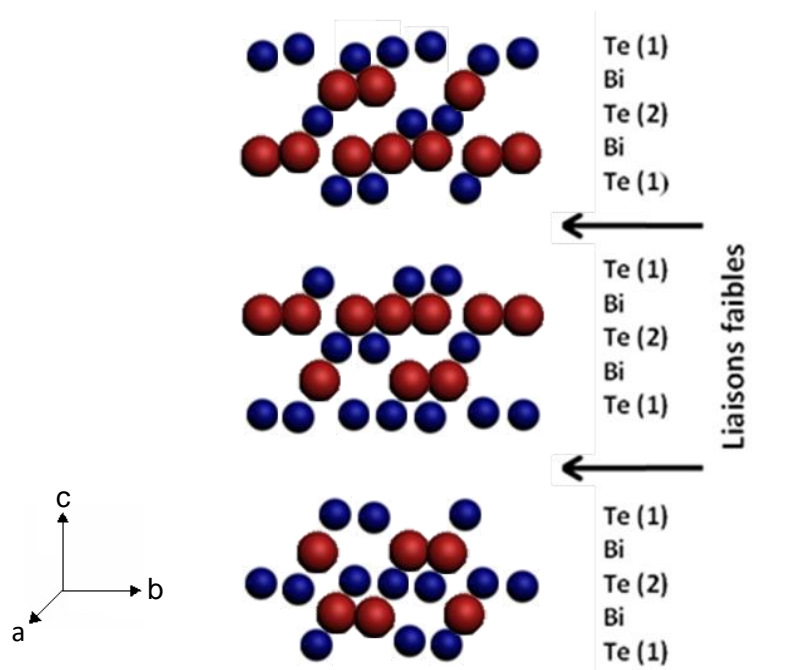


Figure 12 – Structure cristalline de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Les sites des atomes de tellure sont différenciés en fonction de leur position dans le quintet parce que leur environnement est différent. Les atomes placés en site (1) ont comme voisins les atomes de bismuth du même quintet et les atomes de tellure du quintet suivant. Cette différence n'induit pas le même type de liaisons : la liaison Bi-Te est de nature iono-covalente tandis que la liaison Te-Te est de nature faible, constituée de forces de Van der Waals [DRA58]. Les atomes placés en site (2) ont pour leur part uniquement des atomes de bismuth du même



quintet comme voisins. Avec ces derniers, les liaisons sont uniquement de nature iono-covalente [DRA58]. La présence de ces liaisons faibles entre les quintets est à l'origine d'un clivage facilité des plans perpendiculaires à l'axe c.

Le séléniure de bismuth, de formule  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , et le tellure de bismuth sont des matériaux isomorphes. Il est possible de substituer des atomes de tellure par des atomes de sélénium donnant des matériaux du type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ . L'atome de sélénium est plus petit que celui de tellure ce qui conduit à une diminution de la taille de la maille. De plus, compte tenu de la nature des liaisons et parce que le sélénium est plus électronégatif que le tellure, le sélénium substitue d'abord en site (2) et ainsi augmente la force de la liaison [NAK63].

### 2.1.2 – La synthèse en solution

Le protocole de synthèse utilisé dans la suite du manuscrit est inspiré de deux protocoles issus de la littérature.

Le premier est une synthèse sans surfactant utilisé pour la réalisation de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [MIN13]. Les points intéressants de ce protocole sont la réaction à relativement basse température (<200 °C) et l'absence de surfactant pour la synthèse. La présence d'un surfactant peut aider pendant la réaction par exemple pour former des particules individualisées mais il est nécessaire de l'éliminer de la surface des matériaux. L'élimination est plus ou moins difficile à réaliser et nécessite des étapes supplémentaires restreignant l'obtention de rendements élevés [MIN13].

Le second est une synthèse se basant sur les polyols pour la réalisation d'alliage  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  [SON12]. Leur protocole n'utilise pas de surfactant non plus mais la réaction s'opère à une température plus élevée (240 °C). L'élément intéressant est la réalisation de particules alliées à partir du mélange des différents précurseurs dans la solution.

Le protocole qui suit reprend les principaux éléments issus des conditions de synthèse sans surfactant à basse température en l'associant avec la réalisation d'alliages à partir des précurseurs.

Les poudres de  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  sont synthétisées en solution. Une synthèse classique consiste en la dissolution selon un ratio stœchiométrique des sels précurseurs de nitrate de bismuth hydraté  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , de tellurite de sodium  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$  et de sélénite de sodium  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  dans l'éthylène glycol sous agitation magnétique. Le mélange est ensuite chauffé à 185 °C, ce qui d'initialement limpide le rend blanchâtre (Figure 13A). Le déclenchement de la réaction se produit lors de l'ajout du réducteur, l'hydroxylamine  $\text{NH}_2\text{OH}$ . Un précipité noir apparaît dès le début de l'ajout (Figure 13B). La réaction est laissée à température pendant 30 min pour une réaction complète avant de refroidir jusqu'à la température ambiante. La poudre est ensuite récupérée par centrifugation puis lavée plusieurs fois à l'eau distillée, au mélange eau distillée/éthanol, à

l'éthanol et à l'acétone. Pour finir, la poudre est séchée sous vide à 50 °C pendant quelques heures puis stockée sous azote. Le rendement après les lavages est supérieur à 90%. Un protocole détaillé est disponible en annexe A.1.

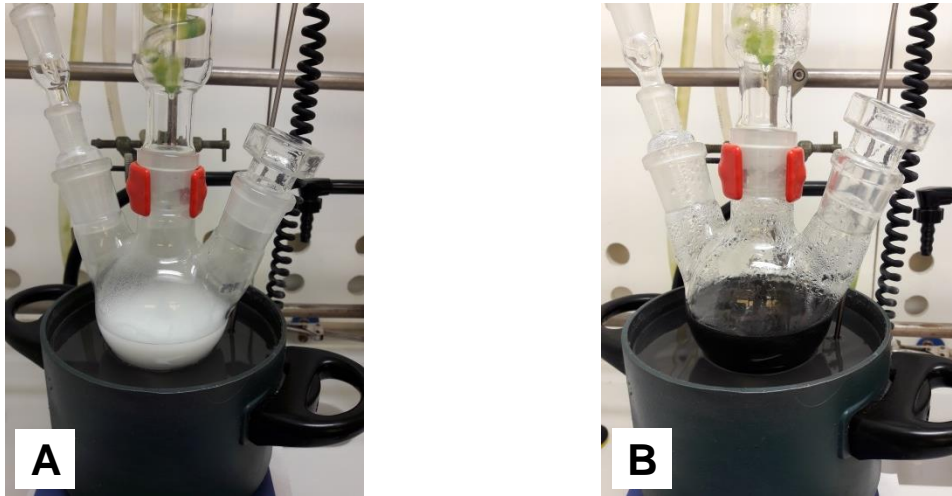


Figure 13 – A) Milieu réactionnel en cours de chauffe. B) Milieu réactionnel après ajout du réducteur.

D'après les publications de [SON12] et [MIN13], les particules attendues sont des « nano-assiettes » de forme hexagonale plus ou moins bien définie (Figure 14). La réalisation de ces « assiettes » implique que les particules ont des épaisseurs fines comparées aux dimensions dans le plan de l'assiette. On observe des agglomérats de particules, conséquence probable du travail en l'absence de surfactant.

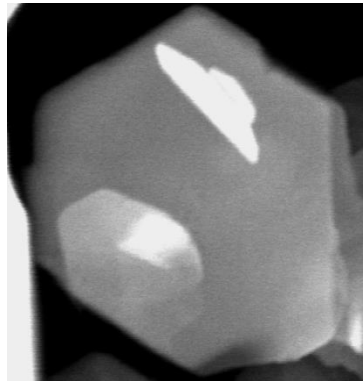


Figure 14 – Illustration du type de particules attendu.

## 2.2 – Mise en forme : Pressage en température

Cette partie décrit la mise en forme par compactage de la poudre afin d'obtenir des échantillons massifs en forme de disque. Cette étape est importante puisque une masse volumique effective élevée est nécessaire pour obtenir des matériaux denses avec de bonnes propriétés de

transport. La mise en forme des échantillons est réalisée par pressage à chaud de la poudre. Le système de chauffage a été réalisé au laboratoire et adapté sur une presse de laboratoire. Il se compose d'un boîtier d'alimentation, d'une résistance chauffante en forme de collier, d'un thermocouple de type K et de l'ensemble moule, pistons et presse (Figure 15). Le boîtier d'alimentation a été réalisé au sein du laboratoire avec un asservissement du chauffage sur le thermocouple. Ce dernier, suite à des soucis de reproductibilité, est placé au plus près de la poudre par l'intermédiaire d'un perçage du moule. La résistance chauffante se place autour du moule et chauffe la poudre par conduction. L'application de la pression est réalisée à l'aide d'une presse hydraulique uni-axiale de laboratoire Specac. Pour limiter l'élévation de la température de l'huile du piston de la presse, un cylindre de céramique et un dissipateur thermique sont rajoutés. Le tout est placé dans une boîte à gants avec circulation d'azote pour éviter l'oxydation des échantillons et protéger l'utilisateur.



Figure 15 – Montage laboratoire de la presse à chaud.

Le processus de mise en forme se fait en deux étapes de pressage :

- La première est un pressage à température ambiante sous vide. La poudre est insérée entre deux pistons dans un moule en acier inoxydable de diamètre 13 mm. Une « trompe » équipe le moule permettant de créer un vide primaire dans la cavité centrale. Une pression de 739 MPa est ensuite appliquée sur les pistons pendant 20 min.
- La seconde étape est un pressage en température. L'échantillon n'est pas retiré du moule. La « trompe » est dévissée pour permettre la mise en place du collier chauffant. Dans un premier temps, le corps du moule est mis à la température désirée et son maintien pendant 30 min permet d'homogénéiser la température dans l'échantillon. Dans un second temps, une pression de 148 MPa est appliquée pendant une durée contrôlée. Dans un dernier temps, la pression est relâchée et l'échantillon maintenu toujours à la même température pendant 30 min pour permettre la relaxation des contraintes (Figure 16A). Le procédé se termine par un retour à température ambiante et une récupération de l'échantillon.

Les échantillons sont d'aspect brillant et réfléchissant comme un miroir sur ses faces (Figure 16B). Ils ont des épaisseurs comprises entre 450 et 1000  $\mu\text{m}$ . Pour les caractérisations, l'échantillon ne subit aucun traitement, excepté dans certains cas où il a été nécessaire de le redimensionner. Dans ce cas-là, l'opération est effectuée à la scie à fil. L'absence de polissage sur les faces peut impliquer des différences d'épaisseurs sur un même échantillon pouvant aller jusqu'à 15  $\mu\text{m}$ .

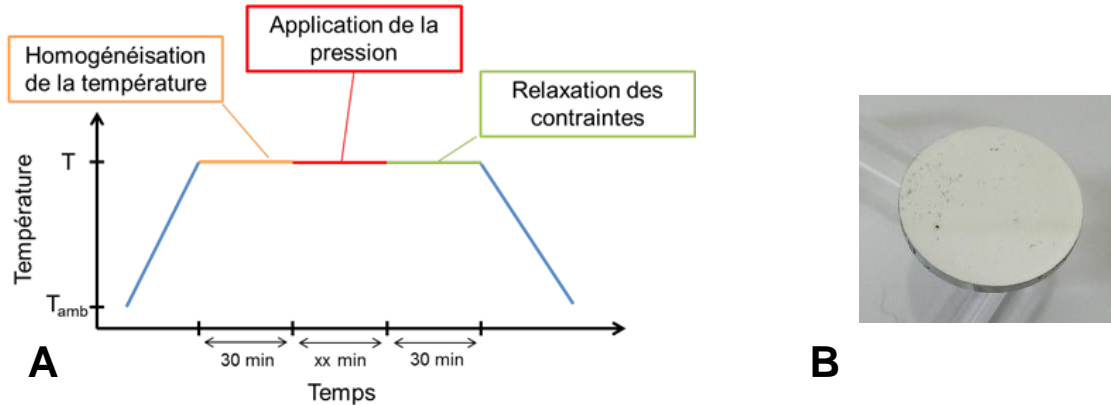


Figure 16 – A) Cycle de l'étape de pressage en température. B) Pastille après mise en forme à 200 °C.

Dans certains cas, des pressages à température ambiante ont été réalisés. Le processus correspond uniquement à la première étape du pressage à chaud.

## 2.3 – Caractérisations morphologiques

Dans cette partie, les différents appareils et techniques utilisés pour les caractérisations morphologiques et structurales des échantillons sont présentés. Les phases présentes sont analysées par diffraction des rayons X, les dimensions et les formes sont déterminées par microscopies électronique et à force atomique et les compositions par spectrométrie sélective en énergie. Ces caractérisations sont nécessaires à la connaissance des matériaux synthésés.

### 2.3.1 – Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est une technique non destructive utilisée pour déterminer la structure des échantillons. A noter que cette analyse ne donne pas la composition chimique du matériau.

Le système utilisé est un diffractomètre Empyrean de PANalytical muni d'un goniomètre  $\theta$ - $\theta$  en position classique de Bragg-Brentano et une source linéaire à anode de cuivre (Figure 17). La source émet un rayonnement  $K\alpha$  du cuivre (1,5414487 Å) avec un générateur programmé à 40 kV et 40 mA. Le montage utilisé possède un miroir elliptique avant focalisant le

faisceau sur le détecteur PIXCel<sup>3D</sup> utilisé en mode dynamique (255 canaux). Le miroir n'élimine pas la composante  $\lambda K_{\alpha 2}$  dans le doublet caractéristique émis par l'anticathode.

Dans ce mode de fonctionnement, le détecteur fonctionne comme un détecteur linéaire où chaque rangée de canaux se comporte comme un détecteur individuel. Ceci signifie que pour un angle particulier  $\omega$ , plusieurs positions  $2\theta$  sont mesurées simultanément. Par rapport à une mesure effectuée à l'aide d'un goniomètre en géométrie de Bragg-Brentano, une fente d'analyse et un détecteur classique, une diminution de la durée des prises de données d'un facteur de plus de 100 peut être atteinte pour la mesure d'échantillons pulvérulents à l'aide du miroir focalisant. Pour autant, le montage permet également de détecter de faibles quantités de phases cristallisées parce que la distance de travail R est courte ( $\sim 25$  cm) et donc que la résolution angulaire  $\omega$  est bonne ( $\omega = 55/R$  en  $\mu\text{m}$  car le pixel unitaire fait  $55 \times 55 \mu\text{m}^2$ ).

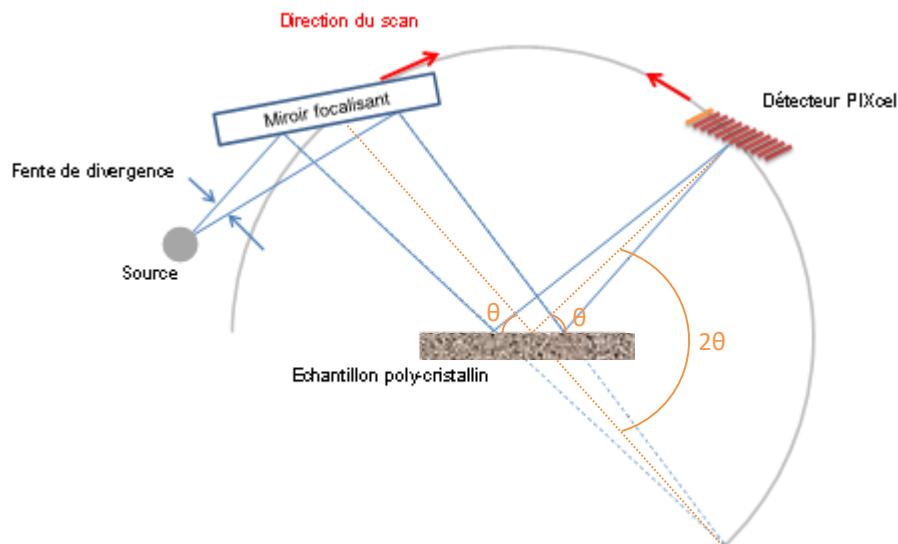


Figure 17 – Principe de fonctionnement du diffractomètre à rayons X.

Les diffractogrammes obtenus sont ensuite traités avec le logiciel EVA de la société Bruker-AXS. La comparaison est effectuée avec ceux issus de la base de données PDF-4+ de l'*International Center for Data Diffraction* (ICDD). Comme vu au début de ce chapitre, le tellure de bismuth cristallise selon une structure rhomboédrique mais par simplicité il est souvent représenté selon une structure hexagonale. Dans la suite du manuscrit, lorsque les plans (hkl) seront indiqués, ils seront donnés dans le contexte de cette dernière structure. La Figure 18 représente les différents plans d'après la base de données pour un matériau  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  polycristallin non orienté (pour plus de clarté, les plans d'intensité inférieure à 1% ne sont pas représentés).

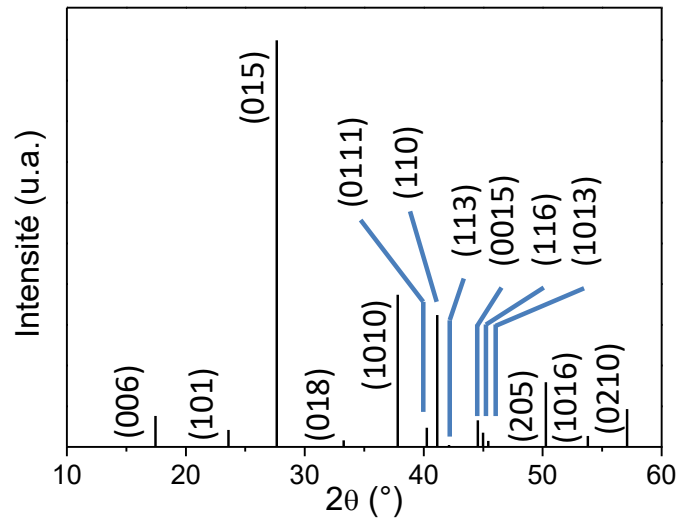


Figure 18 – Plans (hkl) d'un matériau Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> polycristallin non orienté d'après la base de données.

Les diffractogrammes peuvent également donner des informations sur les tailles des grains, longueurs de cohérence des domaines diffractant perpendiculairement aux plans réflecteurs. En effet, en l'absence de contraintes intra-granulaires pouvant provoquer une fluctuation des distances inter-planaires, la largeur des pics de diffraction ne dépend que de la taille des domaines diffractant. Plus ces derniers sont fins et plus les tailles correspondantes sont grandes. La formule de Scherrer donne la relation entre ces variables :

$$t = \frac{\lambda}{\omega \cos \theta (hkl)} \quad \text{Équation 20}$$

t est la taille des particules selon la direction [hkl]\* du réseau réciproque perpendiculaire aux plans (hkl) du réseau direct ;  $\lambda$ , la longueur d'onde de la radiation ;  $\omega$ , la largeur à mi-hauteur en angle  $2\theta$  ( $\omega = \Delta 2\theta$ ) et  $\theta$ , l'angle de diffraction.

## 2.3.2 – Microscopie électronique

### 2.3.2.1 – Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie de la topographie des surfaces. L'observation est fondée sur les interactions entre le faisceau d'électrons généré par l'appareil et la matière. Sous l'impact de ce faisceau balayant la surface de l'échantillon, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires sont générés. Ce sont ces derniers qui sont alors détectés et qui permettent de créer une image de la surface de l'échantillon. La résolution maximale de cette technique est de l'ordre de 1 nm. Deux appareils sont utilisés au laboratoire : le premier est un Hitachi S4000 et le second est un Zeiss Sigma HD (pointe Schottky) équipé d'un détecteur Oxford EDS X-max (détecteur SDD Silicon Drift Detector refroidi par double étage Peltier).

Les échantillons étudiés par la suite sont suffisamment conducteurs électriques pour être observés sans préparation préalable.

### 2.3.2.2 – Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) ou la microscopie électronique à balayage en transmission (MEBT) ne se différencient que par la possibilité pour le second d'avoir un balayage du faisceau d'électrons à la surface de l'échantillon. Leur fonctionnement consiste en un faisceau d'électrons irradiant la surface d'un échantillon et le traversant. Pour cette raison, il est nécessaire d'avoir des échantillons suffisamment fins pour permettre aux électrons de traverser le matériau. Du faisceau d'électrons, une partie est transmise et une autre partie diffracte sur les plans cristallographiques (hkl). Ces deux parties permettent de visualiser sur un écran fluorescent ou sur un écran à l'aide d'une caméra CCD, soit une image, soit un diagramme de diffraction. Il existe différents modes d'observation dont :

- Image en champ clair : cela correspond à l'observation d'une image à partir du faisceau transmis sans contribution du faisceau diffracté. Les régions claires d'une image correspondent à celles qui diffusent peu tandis que les régions sombres sont celles qui diffusent le plus.
- Image en champ sombre : cela correspond à l'observation d'un faisceau diffracté sur les plans (hkl). Seules les régions contenant les plans (hkl) en condition de diffraction sont claires, le reste apparaissant sombre.

Comme on pourra le voir par la suite, un inconvénient de l'observation au TEM est que l'image obtenue ne prend pas en compte la 3D. Si le faisceau a eu la possibilité de passer à travers plusieurs particules, il devient difficile de l'analyser.

Les observations au microscope électronique ont été réalisées, soit à l'Institut de Chimie et des Matériaux – Paris Est avec un FEI Tecnai F20 équipé d'un dispositif à balayage et d'un détecteur EDS EDAX R-TEM Sapphire, soit à Thales avec un Topcon Akashi 002B, avec dans les deux cas une tension d'accélération de 200 kV.

Les échantillons sous forme de poudre sont dispersés dans de l'éthanol au bain à ultrasons puis déposés sur une grille cuivre/carbone. La présence de trous dans le carbone permet d'observer les échantillons sans interférences du support.

### 2.3.2.3 – Spectroscopie sélective en énergie

Les microscopes électroniques peuvent également être équipés d'un spectromètre sélectif en énergie (EDS ou EDX pour *Energy Dispersive X-ray Spectrometer*). Cet équipement permet l'analyse élémentaire de la surface de l'échantillon en se basant sur les raies caractéristiques X

des différents éléments. Lors de l'impact des électrons primaires sur la matière, des électrons sont éjectés des différents niveaux énergétiques des atomes. Ces interactions inélastiques laissent des trous sur ces niveaux. La redistribution des électrons des niveaux supérieurs sur les niveaux où manquent des électrons se fait en compensant la différence énergétique des niveaux par l'émission d'un photon X. Ces photons X émis sont caractéristiques de chaque élément et permettent de remonter à la composition chimique de la zone analysée ainsi qu'à la distribution des éléments.

### 2.3.3 – Microscope à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM pour *Atomic Force Microscopy*) est une technique de microscopie à sonde locale capable d'imager la surface d'un échantillon quelle que soit sa nature. Une sonde composée d'une pointe (de l'ordre de la dizaine de nanomètres) au bout de son micro levier (appelé aussi *cantilever*) balaye la surface et mesure l'interaction entre la pointe de la sonde et l'échantillon pour de faibles distances. Les interactions enregistrées sont les forces d'interactions, attractives ou répulsives. En fonction de ces forces, le levier est déformé. Cette déformation est observée à l'aide de photo-capteurs qui enregistrent les déviations d'un faisceau lumineux réfléchi sur le levier (Figure 19). Il existe trois modes principaux de fonctionnement : le mode contact, le mode contact intermittent et le mode sans contact. Le mode le plus fréquemment utilisé est celui du contact intermittent (également appelé *tapping*) qui consiste à faire vibrer le levier à une haute fréquence : lorsque qu'il y a interaction, cette dernière modifie la fréquence d'oscillation (éloignement de la fréquence de résonance) et entraîne une variation de l'amplitude.

Le microscope à force atomique utilisé est un Icon de la société Bruker.

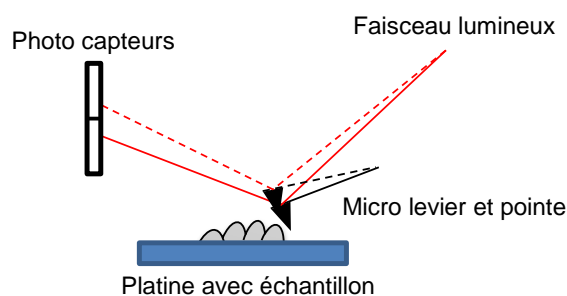


Figure 19 – Schéma de fonctionnement du microscope à force atomique.

## 2.4 – Caractérisations fonctionnelles

Les caractérisations fonctionnelles portent sur les mesures des différentes grandeurs composant le facteur de mérite : le coefficient Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité



thermique. Les techniques et les appareils utilisés pour les mesures sont présentés dans cette partie. Ces différentes méthodes sont complétées par la détermination de la concentration de porteurs et de la mobilité, informations pouvant être utiles à la compréhension des résultats.

### 2.4.1 – Coefficient Seebeck et conductivité électrique

Les échantillons sous forme de pastilles sont utilisés sans aucune transformation. Le coefficient Seebeck et la résistivité électrique sont mesurés simultanément sur le dispositif commercial LSR-3 de Linseis. Les échantillons sont placés dans un four, tenus par deux électrodes et en contact avec deux thermocouples sur une des faces (Figure 20). L'électrode au bas de l'échantillon est équipée d'un chauffage, ce qui permet de créer un gradient de température à l'intérieur de l'échantillon afin de mesurer une tension et d'en calculer le coefficient Seebeck. La résistivité électrique est calculée selon la méthode des 4 pointes en utilisant les deux électrodes et les deux thermocouples. Les mesures sont effectuées de la température ambiante jusqu'à 200 °C sous une atmosphère d'hélium. Les grandeurs sont mesurées parallèlement au plan de l'échantillon.

La Figure 20 montre le montage dans le cas d'un échantillon de forme cylindrique ou parallélépipédique rectangle. Dans le cas d'un échantillon circulaire, une modification du support bas (prévue par le fabricant) est effectuée afin de tenir compte de la nouvelle géométrie. Pour cette dernière géométrie d'échantillon, les valeurs de diamètre et d'épaisseur sont communiquées au logiciel.

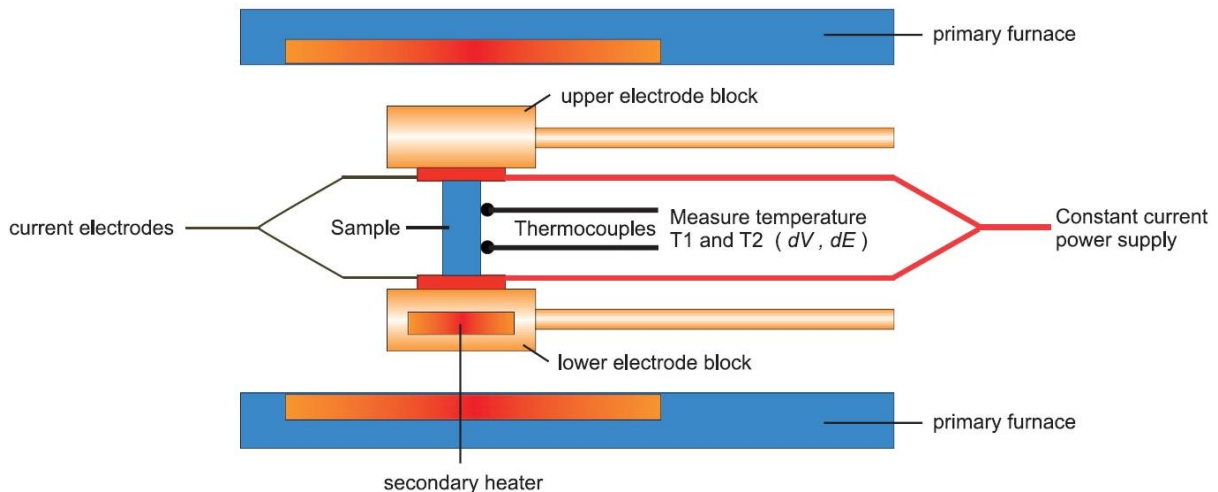


Figure 20 – Montage dans le cas d'un échantillon en forme de barre ou de cylindre pour la mesure simultanée du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique [LSR18].

La présence d'une anisotropie planaire n'a pas été spécifiquement étudiée. Néanmoins la répétition de mesures sans relever le sens de mesure n'a pas montré d'écart significatif dans les résultats, laissant supposer l'absence d'anisotropie planaire.

La valeur mesurée du coefficient Seebeck est la valeur dite relative en raison des propriétés thermoélectriques des contacts. En effet, même si leur valeur est faible, les métaux possèdent leur propre coefficient Seebeck. Pour avoir la valeur propre au matériau mesurée, le coefficient Seebeck absolu, il faut soustraire la composante du métal, ici celle du platine.

## 2.4.2 – Conductivité thermique

La conductivité thermique est le troisième paramètre nécessaire pour le calcul du facteur de mérite ZT. Sa mesure directe n'est pas évidente à réaliser, à la différence des deux paramètres précédents, et est généralement issue du calcul du produit de la diffusivité thermique  $\alpha$ , de la capacité calorifique massique  $C_p$  et de la masse volumique  $\rho$ .

$$k = \alpha C_p \rho \quad \text{Équation 21}$$

La conductivité électrique et le coefficient Seebeck sont mesurés dans le plan de l'échantillon, la conductivité thermique doit également être mesurée dans le même sens afin de pouvoir calculer le facteur de mérite correspondant. La détermination des grandeurs composant la conductivité thermique sont détaillés dans la suite.

### 2.4.2.1 – Diffusivité thermique

La diffusivité thermique est la grandeur qui caractérise la vitesse du transfert de chaleur d'un point chaud à un autre plus froid. Elle s'exprime en  $\text{m}^2/\text{s}$ . Deux appareils sont utilisés : un impédancemètre thermique, Quickline 50 de chez Anter et d'un analyseur laser flash, LFA 447 de chez Netzsch. Le premier permet de faire les mesures de diffusivité perpendiculaires au plan de l'échantillon, de la température ambiante jusqu'à 80 °C. Le second permet la mesure dans le plan et perpendiculairement à celui-ci, mais à cause de problèmes techniques, les mesures n'ont pu être effectuées qu'à température ambiante.

#### 2.4.2.1.1 – Impédancemètre thermique

La mesure effectuée avec cet instrument est impulsionnelle c'est-à-dire que les données sont enregistrées suite à un échauffement court, ici un flash de lumière. Il est composé d'une lampe flash au xénon placée sous l'échantillon et d'un détecteur muni d'un thermocouple en contact avec ce dernier (Figure 21A). Pour permettre de réaliser des mesures en température, un four entoure la position de l'échantillon. Pour réaliser une mesure, l'échantillon sous la forme d'une pastille est inséré sur son support dans le four. La lampe émet un flash très bref (de l'ordre de la milliseconde) en direction de l'échantillon et entraîne une élévation de température sur la face qui le reçoit. La chaleur va ensuite se propager à travers l'échantillon avant de retrouver son équilibre thermique. Cette variation de température est enregistrée sur la face opposée sous la forme d'une tension en fonction du temps (Figure 21B). Ces étapes sont répétées deux fois

supplémentaires puis la valeur utilisée est la moyenne des trois valeurs mesurées. Uniquement les échantillons conducteurs électriques pourront être mesurés sans étapes particulières de préparation.

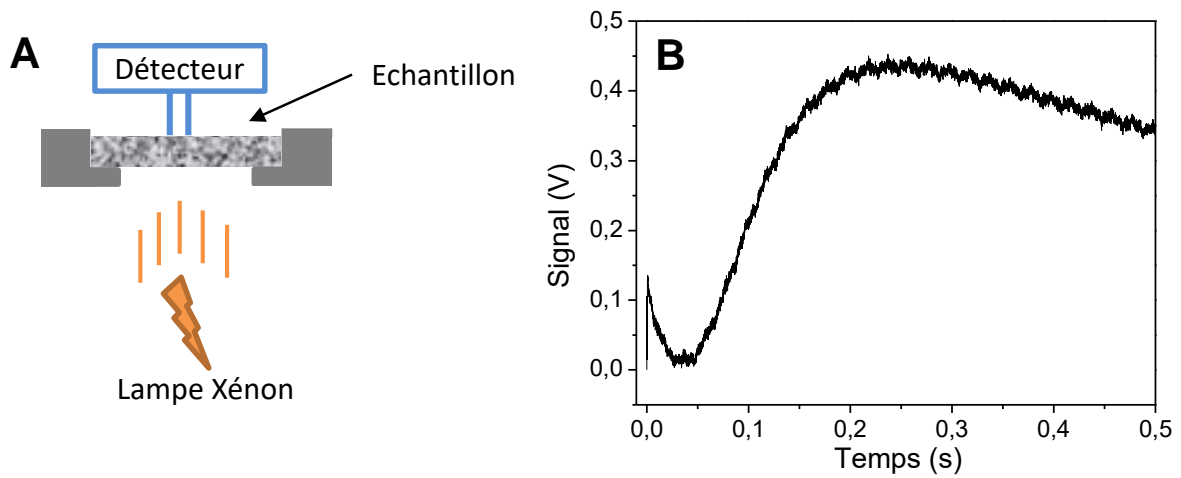


Figure 21 – A) Schéma de principe de l'impédancemètre thermique. B) Enregistrement type du détecteur avec à  $t = 0$  s, le déclenchement du flash.

#### 2.4.2.1.2 – Analyseur laser flash

Cet instrument est similaire au précédent. Il est également équipé d'une lampe xénon et d'un four dans lequel sont placés les échantillons et la différence provient du détecteur utilisé : l'élévation de température est observée par un détecteur infrarouge (Figure 22). Cette différence lui permet de mesurer la diffusivité thermique pour des échantillons conducteurs électriques mais aussi isolants. Deux porte-échantillons différents sont utilisés selon que la diffusivité mesurée soit dans la direction perpendiculaire au plan ou dans la direction parallèle à ce dernier.

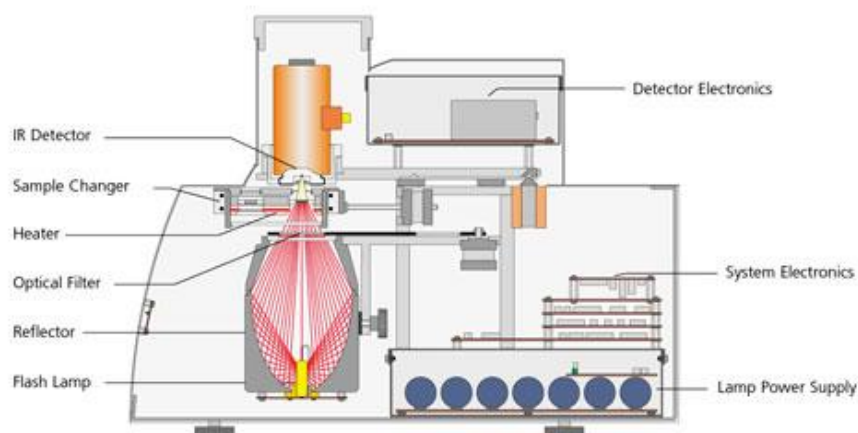


Figure 22 – Schéma de l'analyseur laser flash LFA 447 [LFA18].

L'appareil utilisé est un analyseur laser flash NanoFlash LFA 447 de chez Netzsch. Les mesures ont été réalisées au laboratoire de Mécanique des Sols, Structures et Matériaux (MSSMat) à CentraleSupélec.

### 2.4.2.1.3 – Calcul de la diffusivité thermique

Le principe de la mesure « flash » est développé par Parker en 1961 [PAR61]. Il se base sur le temps de demi-montée  $t_{1/2}$  du signal mesuré sur la face opposée au flash pour calculer la diffusivité thermique. La relation qui relie ces deux grandeurs, connue sous le nom d'équation de Parker, est la suivante :

$$\alpha = \frac{0,1388 * e^2}{t_{1/2}} \quad \text{Équation 22}$$

avec  $\alpha$ , la diffusivité thermique ;  $e$ , l'épaisseur de l'échantillon mesuré et  $t_{1/2}$ , le temps de demi-montée.

Ce modèle considère qu'il n'y a aucun transfert thermique aux limites de l'échantillon. C'est un modèle idéal qui permet de déterminer la diffusivité thermique simplement. Des modèles plus complexes ont été proposés par la suite pour prendre en compte plus d'éléments comme celui de Cowan qui intègre différentes pertes dues aux phénomènes de rayonnement et de conduction avec le porte échantillon [COW63]. La Figure 23 illustre le décalage qui peut exister entre la mesure expérimentale et un modèle sans pertes comme celui de Parker. Celui de Cowan essaye de prendre en compte les pertes pour approcher au mieux des conditions expérimentales.

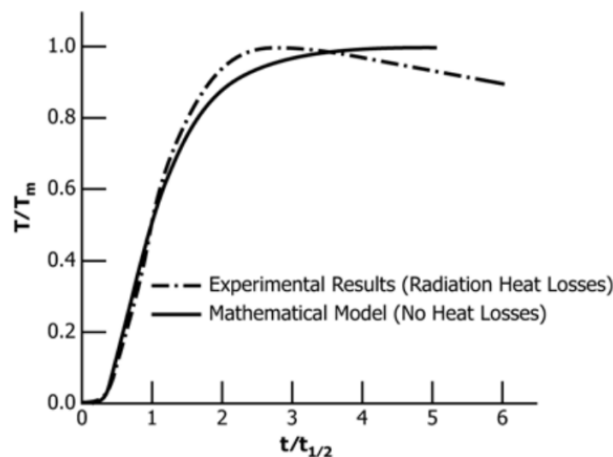


Figure 23 – Comparaison des signaux obtenus du modèle sans pertes et de l'expérience [AST13].

### 2.4.2.1.4 – Mesure de la diffusivité dans le plan

La mesure de la diffusivité dans le plan a été réalisée uniquement à l'aide d'un analyseur laser flash Nanoflash 447 de Netzsch. Des tests avec l'impédancemètre thermique ont été réalisés pour la mesure de la diffusivité dans le plan mais n'ont pas été concluants. Les résultats varient en fonction du positionnement des pointes par rapport à l'ouverture du porte échantillon.

L'utilisation de cet instrument nécessite la réalisation de pièces similaires à celles du fabricant mais adaptées au diamètre de nos échantillons (Figure 24).

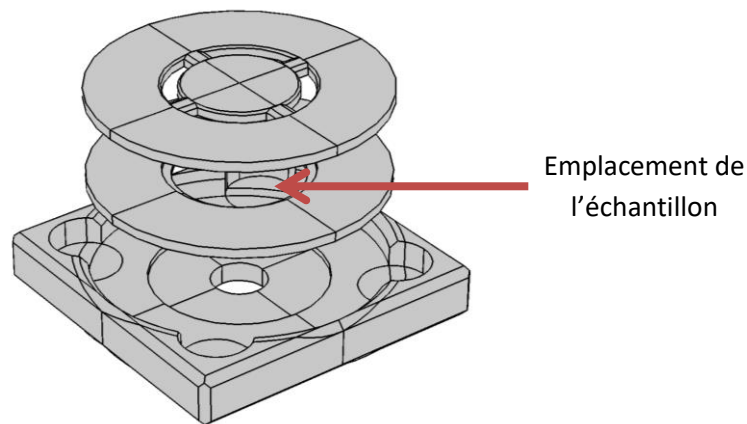


Figure 24 – Schéma du porte-échantillon utilisé pour la mesure de diffusivité dans le plan.

Le porte-échantillon est muni d'une ouverture permettant à l'échantillon de recevoir le flash de lumière en son centre. L'échauffement généré se propage jusqu'à la périphérie de l'échantillon. Le masque posé sur le dessus de l'échantillon permet au détecteur IR de ne voir que la périphérie de l'échantillon. Le signal est ainsi enregistré et la courbe obtenue est similaire à celle de la mesure effectuée à travers l'échantillon.

Le traitement du signal est effectué automatiquement par le logiciel de l'appareil. L'incertitude de la mesure est estimée à 15%.

#### 2.4.2.2 – Capacité calorifique

La capacité calorifique massique  $C_p$  (ou chaleur spécifique) est une propriété intrinsèque du matériau. Elle représente la quantité d'énergie à apporter à un matériau de masse unitaire pour augmenter sa température d'un kelvin à pression constante. Elle s'exprime en joule par kilogramme-kelvin.

L'appareil utilisé pour ces mesures est un calorimètre à balayage différentiel (DSC pour *Differential Scanning Calorimeter*) à flux de chaleur constant, modèle Q20 de TA Instruments. La capacité calorifique est calculée à partir du fonctionnement en température modulée (au programme de température d'une DSC classique est ajoutée une variation sinusoïdale) et plus précisément à partir de l'amplitude du signal de modulation.

Les échantillons sont placés dans une capsule non hermétique (afin de rester dans la condition isobare) et les mesures sont effectuées sur une plage de températures de 20 °C à 150 °C. La mesure est calibrée en utilisant un échantillon de saphir. La calibration est testée sur des échantillons d'aluminium et d'or au préalable des mesures sur les échantillons produits au

laboratoire et un écart, inférieur à 3% par rapport aux données de référence, est observé. La capacité calorifique a été mesurée sur des échantillons de composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Les résultats expérimentaux sont ensuite comparés aux valeurs issues de la littérature [MIL74], calculées selon l'Équation 23 pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . L'écart relevé est inférieur à 2,5%.

$$Cp(\text{Bi}_2\text{Te}_3) = \frac{108,06 + 0,0553 * T}{0,80076} \quad \text{Équation 23}$$

où la capacité calorifique est exprimée en J/kg.K et la température en K.

Une formule équivalente permet de calculer les valeurs pour  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  données dans l'Équation 24 suivante :

$$Cp(\text{Bi}_2\text{Se}_3) = \frac{118,61 + 0,01926 * T}{0,65487} \quad \text{Équation 24}$$

où la capacité calorifique est exprimée en J/kg.K et la température en K.

Suite à des problèmes au niveau des échantillons (surface de contact et masse), les valeurs pour les échantillons contenant du tellure et du sélénium n'ont pu être enregistrées. Pour des soucis d'homogénéité dans l'ensemble du présent document, uniquement les valeurs calculées à partir des deux équations précédentes seront utilisées dans le calcul de la conductivité thermique. Dans le cas des compositions de type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ , la capacité calorifique est estimée de la manière suivante :

$$Cp(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x) = \frac{(3-x)}{3} * Cp(\text{Bi}_2\text{Te}_3) + \frac{x}{3} * Cp(\text{Bi}_2\text{Se}_3) \quad \text{Équation 25}$$

### 2.4.2.3 – Masse volumique

La masse volumique est mesurée par deux méthodes : la mesure hydrostatique et/ou la pycnométrie. Il est alors possible de calculer le pourcentage de densification de l'échantillon en faisant le rapport de la masse volumique mesurée de l'échantillon  $\rho_{\text{mesurée}}$  et de la masse volumique théorique  $\rho_{\text{théorique}}$  c'est-à-dire celle attendue dans le cas d'un matériau massif monocristallin (Équation 26).

$$\%_{\text{densification}} = \frac{\rho_{\text{mesurée}}}{\rho_{\text{théorique}}} \quad \text{Équation 26}$$

#### 2.4.2.3.1 – Méthode hydrostatique

La méthode hydrostatique permet l'obtention de la masse volumique d'un échantillon solide après un set de mesures. Ce set consiste à mesurer la masse de l'échantillon dans l'air,  $m_{\text{air}}$ , puis

plongé dans l'eau,  $m_{eau}$ , lorsqu'il est suspendu à un fil de cuivre de masse  $m_{fil}$ . La masse volumique  $\rho_{éch}$  est alors calculée d'après Équation 27.

$$\rho_{éch} = \frac{m_{air}\rho_{H_2O}}{m_{air} - m_{eau} + m_{fil}} \quad \text{Équation 27}$$

où  $\rho_{H_2O}$  figure la masse volumique de l'eau.

### 2.4.2.3.2 – Pycnométrie

La pycnométrie est une technique qui mesure le volume d'échantillons solides, poudres ou massifs, quel que soit leur forme, à l'aide d'un gaz, l'hélium. Ce gaz inerte ne provoque pas de réaction avec l'échantillon et sa taille lui permet de pénétrer dans les pores facilement. L'instrument se compose de deux chambres : la chambre principale qui contient l'échantillon et la chambre de détente (Figure 25).

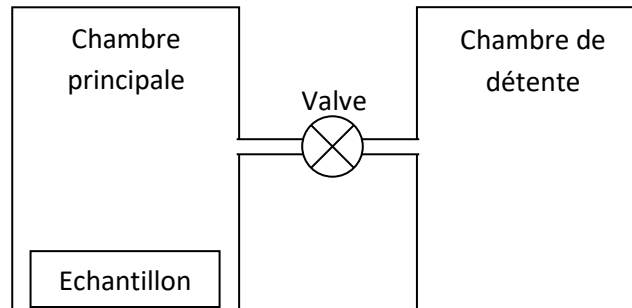


Figure 25 – Schéma simplifié du pycnomètre.

Au repos, la chambre principale de volume  $V_p$  (avec l'échantillon de volume  $V_{éch}$ ) et la chambre de détente de volume  $V_d$  sont à pression ambiante  $P_{amb}$  et à température ambiante  $T_{amb}$ .

Pour la mesure, l'hélium est injecté dans la chambre principale jusqu'à une pression maximale  $P_m$ . D'après la loi des gaz parfaits, l'équilibre dans la chambre principale se traduit par :

$$P_m(V_p - V_{éch}) = n_p RT_{amb} \quad \text{Équation 28}$$

Et celui dans la chambre de détente par :

$$P_{amb}V_d = n_d RT_{amb} \quad \text{Équation 29}$$

où  $n_p$  et  $n_d$  représentent respectivement le nombre de moles dans les chambres principale et de détente et  $R$  correspond la constante des gaz parfaits.

La valve est ensuite ouverte, permettant au gaz de se détendre et de se stabiliser à une nouvelle pression  $P$ . Le nouvel équilibre dans ces conditions est :

$$P(V_p - V_{éch} + V_d) = n_p RT_{amb} + n_d RT_{amb} \quad \text{Équation 30}$$

En utilisant l'Équation 28 et l'Équation 29, l'Équation 30 se réécrit de la manière suivante :

$$P(V_p - V_{éch} + V_d) = P_m(V_p - V_{éch}) + P_{amb}V_d \quad \text{Équation 31}$$

Donnant accès au volume de l'échantillon :

$$V_{éch} = V_p - \frac{V_d}{\frac{P_f - P_{amb}}{P - P_{amb}} - 1} \quad \text{Équation 32}$$

Connaissant maintenant le volume  $V_{éch}$ , il suffit de peser l'échantillon pour obtenir sa masse  $m_{éch}$  et ainsi calculer la masse volumique  $\rho_{éch}$ .

$$\rho_{éch} = \frac{m_{éch}}{V_{éch}} \quad \text{Équation 33}$$

L'appareil utilisé est un pycnomètre AccuPyc 1330 de chez Micromeritics.

### 2.4.3 – Concentration de porteurs de charge et mobilité

La concentration et la mobilité des porteurs de charge n'interviennent pas dans le calcul du facteur de mérite ZT mais peuvent permettre d'interpréter les résultats des grandeurs le composant. En effet, comme on a pu le voir dans le chapitre 1, le coefficient Seebeck et la conductivité électrique sont dépendants de la concentration de porteurs et de leur mobilité (Équation 12 et Équation 14).

Le principe de la mesure se base sur le fait que lorsqu'un matériau semi-conducteur ou métallique est parcouru par un courant électrique  $I$  et soumis à un champ magnétique  $B$  perpendiculaire au courant, alors un champ électrique transverse apparaît. La tension  $V_H$  qui se développe est appelée la tension Hall. L'effet est connu comme l'« effet Hall » et la concentration de porteurs est déterminée à partir de la constante de Hall  $R_H$  définie par :

$$R_H = \frac{V_H d}{I B} = \frac{\rho_H}{B} \quad \text{Équation 34}$$

avec  $\rho_H$ , la résistivité de Hall et  $d$ , l'épaisseur de l'échantillon.

La concentration de porteurs  $n$  et la mobilité  $\mu$  sont déterminées par les relations suivantes :

$$n = \frac{1}{R_H e} \quad \text{Équation 35}$$

et

$$\mu = \frac{1}{\rho_H n e} \quad \text{Équation 36}$$

où  $e$  est la charge élémentaire.



L'équipement utilisé est un système de mesure de l'effet Hall HMS-5500 de chez Ecopia. Les échantillons sont utilisés en forme de disque. Ce n'est pas la forme la plus recommandée [PAU58] mais ainsi l'ensemble des caractérisations peuvent être effectués sur le même échantillon. Les quatre pointes de mesure sont placées sur les bords de l'échantillon. La surface de contact des pointes est plus d'un ordre de grandeur inférieure à la surface de l'échantillon. De plus, l'épaisseur de l'échantillon est au minimum dix fois inférieure aux dimensions dans les deux autres directions. Les mesures sont réalisées à température ambiante automatiquement avec inversion du champ magnétique (0,55 T).

Le signe positif ou négatif de la concentration de porteurs permet de connaître la nature des porteurs majoritaires dans l'échantillon.

## **CHAPITRE 3 :**

### **Optimisation des dimensions**

3.1 – INTERET D’OPTIMISER LA TAILLE.....	67
3.2 – SYNTHESSES DES PARTICULES ET EFFETS SUR LA MORPHOLOGIE .....	67
3.2.1 – <i>Synthèses des poudres</i> .....	67
3.2.2 – <i>Durée d’ajout du réducteur</i> .....	68
3.2.3 – <i>Durée de réaction</i> .....	71
3.3 – MISE EN FORME ET EFFETS .....	75
3.3.1 – <i>Mise en forme</i> .....	75
3.3.2 – <i>Effets</i> .....	77
3.3.2.1 – <i>Effet du chauffage</i> .....	77
3.3.2.2 – <i>Effet des conditions d’obtention des particules</i> .....	78
3.3.2.2.1 – <i>Obtention des particules</i> .....	78
3.3.2.2.2 – <i>Pastilles</i> .....	83
3.4 – CARACTERISATIONS FONCTIONNELLES.....	88
3.4.1 – <i>Facteur de puissance</i> .....	89
3.4.1.1 – <i>Mesures au laboratoire</i> .....	89
3.4.1.2 – <i>Estimation de la précision du coefficient Seebeck</i> .....	93
3.4.2 – <i>Conductivité thermique</i> .....	94
3.4.3 – <i>Facteur de mérite</i> .....	96
3.5 – CONCLUSION .....	98



Ce chapitre a pour objet la recherche d'un optimum de la taille des domaines cristallins. Le protocole utilisé doit permettre un contrôle sur la taille des particules. De plus, la mise en forme de matériaux massifs ne doit pas détruire la structuration. Dans un premier temps, nous verrons d'un point de vue morphologique si un paramètre permet d'ajuster la taille des particules lors de la synthèse puis si cette variation de taille peut être conservée après mise en forme. Dans un second temps, les échantillons obtenus seront caractérisés fonctionnellement pour analyser l'influence de la microstructure.

### **3.1 – Intérêt d'optimiser la taille**

Nous avons vu dans le chapitre 1 qu'une structuration du matériau à l'échelle micrométrique et encore plus à l'échelle nanométrique permet d'accroître le facteur de mérite. Cette augmentation est principalement due à la diminution de la conductivité thermique et ceci à cause de l'augmentation des phonons diffusés aux interfaces de plus en plus nombreuses lorsque la taille des domaines diminue et en limitant l'impact sur la conduction électronique. L'intérêt de cette approche réside dans la possibilité de diminuer la conductivité thermique sans modifier grandement les deux autres paramètres puisque le parcours moyen d'un phonon est plus grand que le parcours moyen électronique. Cependant des dimensions trop petites pourraient également affecter le trajet des électrons en plus de ceux des phonons et potentiellement dégrader les performances globales.

L'objectif est donc de rechercher l'existence de cet optimum de performances en fonction de la taille. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser des protocoles de synthèse et de mise en forme permettant l'ajustement de la taille des grains.

### **3.2 – Synthèses des particules et effets sur la morphologie**

#### **3.2.1 – Synthèses des poudres**

Les échantillons massifs sont obtenus après la synthèse des poudres et leur mise en forme. Afin de bénéficier d'un ajustement le plus adapté possible, obtenir des poudres de différentes tailles lors de la synthèse est un prérequis. Plusieurs paramètres contrôlant la réaction sont susceptibles d'influencer les tailles des particules : la durée d'ajout du réducteur dans le milieu réactif, la durée de réaction et la température à laquelle se déroule la réaction.

Le paramètre retenu est la durée d'ajout du réducteur (Figure 26) et afin que les ajouts soient reproductibles, ils sont effectués par pousse-seringue. Afin de vérifier l'efficacité de ce paramètre, la réaction est testée avec un ajout très rapide par ampoule de coulée (cas initial, [MIN13]), A0-R30, puis avec un ajout très lent en 285 min contrôlé mécaniquement, A285-R30. A la fin de l'ajout, la réaction est laissée se poursuivre pendant 30 min.

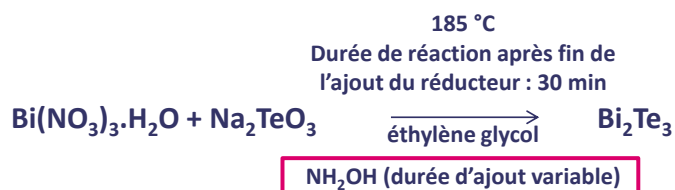


Figure 26 – Schéma de la réaction avec les paramètres utilisés.

### 3.2.2 – Durée d'ajout du réducteur

L'influence du paramètre de la durée d'ajout du réducteur sur la composition et la morphologie est tout d'abord observée en diffraction des rayons X (DRX) sur des échantillons en forme de pastille pressée à température ambiante dans les conditions données au chapitre 2 (Figure 27).

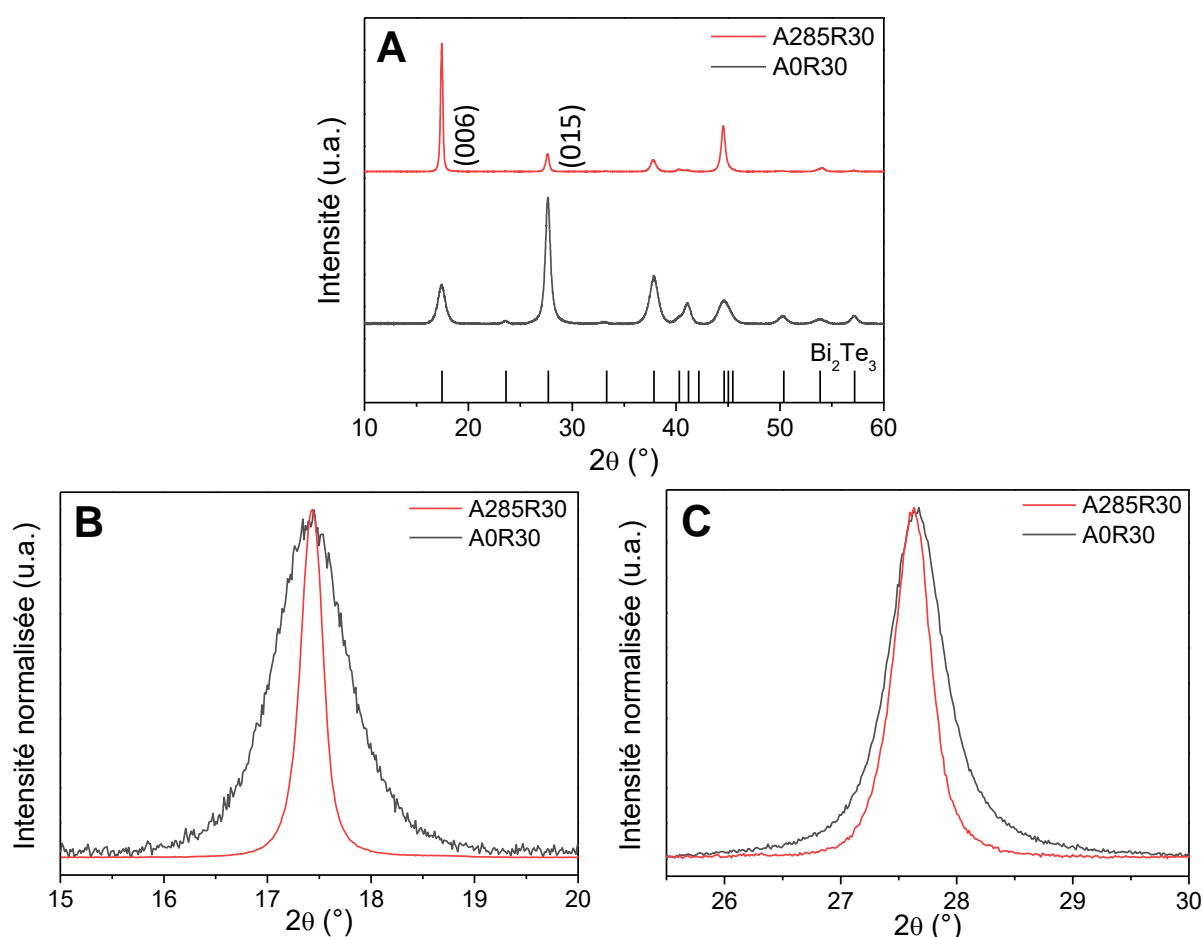


Figure 27 – Influence de la durée d'ajout du réducteur sur les diffractogrammes d'échantillons en forme de pastille par pressage à température ambiante. Diffractogrammes A) général, B) des plans (006) et C) des plans (015).

La Figure 27A compare les relevés expérimentaux des deux échantillons avec les données de référence ICDD pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (n° 00-015-0863). L'ensemble des pics de diffraction des deux composés est attribué à la phase de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . La principale différence de ces deux

diffractogrammes est la modification des ratios d'intensité des pics des plans. Le calcul de  $I(015)/I(006)$  donne un ratio de 3,08 pour A0-R30 et de 0,14 pour A285-R30 tandis que ce ratio d'après la base de donnée ICDD pour un matériau non orienté est 12,5. Cette modification du ratio entre les deux durées d'ajout suppose une modification de la texturation des échantillons au moins au niveau de la surface. Plus le ratio est petit, plus  $I(006)$  est grand et donc plus l'orientation préférentielle  $[006]^*$  est marquée. Le ratio est plus petit lorsque la durée d'incorporation du réducteur augmente. Cette orientation préférentielle  $[006]^*$  de plus en plus marquée peut être liée à des particules de plus en plus grandes ayant conservé un certain rapport de forme, qui suite au pressage uni-axial donc non isotrope se sont orientées plus facilement dans cette direction.

Donnée dans le chapitre 2, la formule de Scherrer montre qu'en l'absence de fluctuation des distances inter-réticulaires liée à des contraintes, la largeur des pics de diffraction sur un ensemble de plans réticulaires est inversement proportionnelle à la taille des grains ou plus exactement à la moyenne des domaines de cohérence dans la direction perpendiculaire à ces plans c'est-à-dire parallèlement à la direction réciproque correspondante. Afin de pouvoir les comparer plus aisément, les valeurs des pics des plans (006) et (015) sont normalisés (Figure 27B et Figure 27C) et leur largeur à mi-hauteur relevée par ajustement du pic avec une fonction pseudo-Voigt (Tableau 2). De cette manière, l'affinement des pics lors de l'augmentation de la durée d'ajout est visuellement constaté pour ces deux plans et confirmé par la mesure des largeurs à mi-hauteur. Ceci implique donc une augmentation des dimensions des particules de A285-R30 par rapport à A0-R30, c'est-à-dire lorsqu'on augmente la durée d'ajout du réducteur.

**Tableau 2 – Largeur à mi-hauteur et ratio d'intensités des pics des plans (006) et (015) en fonction de deux durées d'ajout du réducteur.**

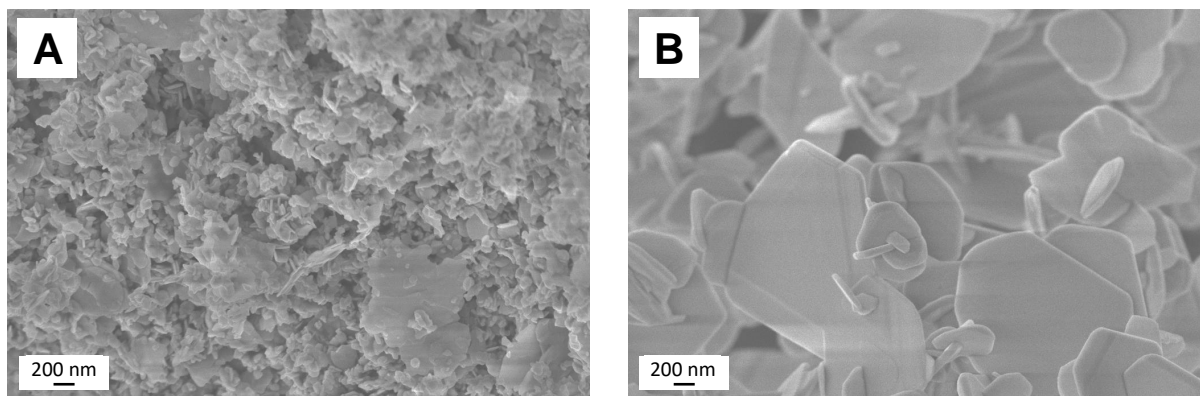
Echantillon	Largeur à mi-hauteur (°)		Ratio $I(015)/I(006)$
	Plans (006)	Plans (015)	
<i>Base de données</i>			12,5
A0-R30	0,86	0,57	3,08
A285-R30	0,25	0,38	0,14

Les matériaux A0-R30 et A285-R30 sous forme de poudre, issus des deux synthèses, sont ensuite observés par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 28).

La Figure 28A est l'image de la poudre avec la durée d'ajout rapide, A0-R30. Les particules présentent des formes très variées mais qui restent difficile à identifier. En effet, la petite taille de ces dernières et le fait qu'elles soient agglomérées rendent plus difficile l'observation des bords des particules. La taille des particules peut varier de quelques dizaines de nanomètres jusqu'à quelques centaines pour les plus grandes. De plus, des « plaques » sont également présentes parmi les particules (en bas à droite de l'image par exemple) et possèdent des

dimensions beaucoup plus importantes que les particules. Ces plaques semblent s'apparenter à des ensembles de particules mais elles pourraient également être de la matière organique. L'hypothèse de cette dernière est vérifiée par la suite.

La Figure 28B quant à elle correspond à la poudre synthétisée par un ajout lent du réducteur, A285-R30. Les particules présentent des dimensions assez grandes, de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres en moyenne (et pouvant aller jusqu'au micromètre pour les plus grandes). Les formes de ces particules sont globalement aléatoires même si une proportion importante de particules hexagonales (ou en partie) est observée. Des croissances particulières sont également observées comme pour ces particules au premier plan de l'image. Certaines particules ne se sont pas formées individuellement mais à la perpendiculaire d'une autre particule. Cette observation a également été constatée dans la publication dont le protocole de synthèse est dérivé et l'origine de ces croissances serait due à l'absence de surfactant [MIN13].



**Figure 28 – Images MEB des poudres synthétisées en fonction de la durée d'ajout du réducteur. A) Ajout rapide par ampoule de coulée. B) Ajout en 285 min par pousse-seringue.**

La présence de « plaques » est observée, principalement pour la durée d'ajout la plus courte (en bas à droite de la Figure 28 par exemple) et la question se pose sur leur nature. Pour essayer d'éliminer la possibilité d'une pollution organique, la poudre est analysée par thermogravimétrie (ATG) et par micro-spectroscopie infrarouge (FTIR). La première consiste à chauffer la poudre et à observer une éventuelle prise ou perte de masse au cours du processus. Aucune perte ou prise de masse n'a été observée sur la gamme de température étudiée (20 à 350 °C). La seconde consiste à détecter les vibrations de molécules ou de fonctions chimiques suite à l'illumination de l'échantillon par diverses longueurs d'onde infrarouges. Cette technique est sensible par exemple aux liaisons carbone-carbone. Suite à cette analyse, aucune relation n'a pu être établie avec des constituants organiques présents dans la poudre. Les deux analyses n'ont donc démontré aucun lien avec de la matière organique et les plaques seraient donc constituées de plusieurs particules.

Une observation plus approfondie de l'échantillon A0-R30 a également montré la présence de quelques croissances particulières similaires à celles observées pour A285-R30. En revanche, leur présence est négligeable comparée à la quantité existant dans l'échantillon A285-R30. Ces

structures consistent en au moins deux particules qui se sont formées à la perpendiculaire l'une de l'autre se servant de support mutuellement. L'apparition de ces formations et la prédominance pour l'une des synthèses peut s'expliquer par deux facteurs :

- le premier est l'absence de surfactant dans le milieu réactionnel lors de la synthèse [MIN13][FIE13]. Sa présence permettrait d'isoler les points de formation des particules et contribuerait à la formation de particules individualisées.
- le second facteur est la différence de durées d'ajout. L'ajout rapide permet d'initier rapidement et en de multiples endroits la réaction et les particules peuvent ainsi se former facilement. Plus il y a de sites de nucléation et plus les particules devraient être petites. En revanche, pour l'ajout lent, le réducteur peu présent dans le milieu réactionnel à un instant donné ne crée que peu de sites de nucléations. L'agitation et la température permettent un accès plus simple aux sites de nucléation et devraient permettre l'obtention de particules plus grandes. Cependant, la réduction par ajout d'un composé peut entrer en conflit avec la réduction par le solvant sur de longues durées. La formation des particules est « compétitive » et conduit à des croissances comme celles observées dans l'objectif de minimiser l'énergie de surface.

Les particules issues de ces différentes synthèses présentent effectivement des tailles différentes : les plus petites sont obtenues pour la durée d'ajout la plus courte et les plus grandes pour la durée d'ajout la plus longue. Ceci est en accord avec les informations obtenues par DRX et la variation de la durée d'ajout permet donc de faire varier la taille des particules. De plus, l'augmentation de la taille des particules s'est faite de manière à conserver le rapport de forme : des dimensions dans le plan de la particule plus importantes que l'épaisseur.

### 3.2.3 – Durée de réaction

La variation de la durée de réaction est un autre paramètre susceptible d'affecter la taille des particules synthétisées. Ce paramètre est expérimenté dans cette partie en premier lieu afin de mieux comprendre le mécanisme de synthèse. Reprenant les conditions initiales de l'échantillon A0-R30, la durée de réaction est portée à 315 min tout en conservant un ajout du réducteur quasi instantané. Ce nouvel échantillon A0-R315 possède ainsi un temps cumulé d'ajout et de réaction identique à l'échantillon de la partie précédente, A285-R30.

Comme précédemment, la première analyse effectuée est l'étude par DRX. Elle est effectuée sur une pastille obtenue par pressage à température ambiante des particules de la nouvelle synthèse et le diffractogramme obtenu est comparé à celui de l'échantillon A0-R30 (Figure 29 et Figure 30).



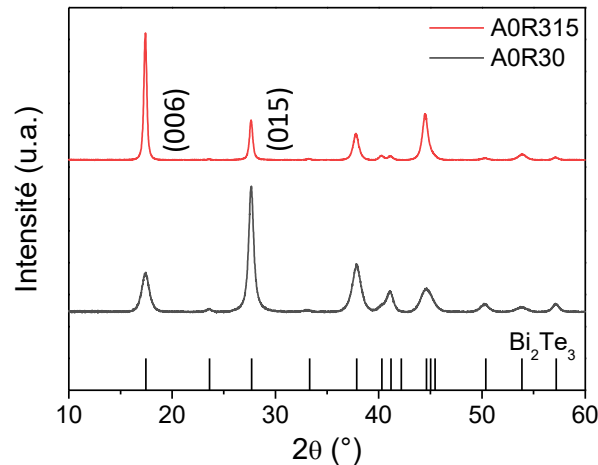


Figure 29 – Influence de la durée de réaction sur le diffractogramme général d'échantillons en forme de pastille par pressage à température ambiante.

Comme pour l'échantillon initial, l'ensemble des pics est identifié à une phase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Entre les deux diffractogrammes, la différence relevée concerne des variations d'intensités de certains plans comme celles des plans (006) et (015). Le calcul du ratio  $I(015)/I(006)$  de A0-R315 donne une valeur 0,32 bien différente de celle obtenue précédemment pour A0-R30 (Tableau 3). L'augmentation de la durée de réaction provoque une modification de la texturation avec un accroissement des particules dont le plan est perpendiculaire à l'axe c c'est-à-dire à la direction de pressage.

Tableau 3 – Variation de la largeur à mi-hauteur et ratio d'intensités des pics des plans (006) et (015) en fonction de la durée d'ajout du réducteur et de la durée de réaction.

Echantillon	Largeur à mi-hauteur (°)		Ratio $I(015)/I(006)$
	Plans (006)	Plans (015)	
<i>Base de données</i>			12,5
A0-R30	0,86	0,57	3,08
A0-R315	0,33	0,37	0,32
A285-R30	0,25	0,38	0,14

L'observation des pics normalisés des plans précédents montre une diminution de la largeur à mi-hauteur lors de l'accroissement de la durée de réaction (Figure 30A et Figure 30B). Les mesures de ces largeurs de pics sont données dans le Tableau 3 et comparées avec les valeurs obtenues pour les échantillons A0-R30 et A285-R30.

La comparaison avec A0-R30 confirme une finesse des pics plus grande lorsque la durée de réaction est allongée conduisant d'après la formule de Scherrer à des particules plus grandes. A nombre identique de germes initiaux, plus la réaction dure et plus l'orientation (006) est marquée. Cela peut correspondre au fait que les plans (006) sont des plans denses minimisant ainsi l'énergie mais nécessitant plus de temps pour croître [HOR17].

En revanche, comparé à A0-R285, ce dernier a une largeur de pic plus fine pour le plan (006) et identique pour le plan (015). Dans ce cas, les grains sont plus gros suite à la limitation du nombre de germes dans le milieu réactionnel, ce qui permet aux grains de se développer plus. A temps cumulé identique, il semble que les particules obtenues par un ajout lent du réducteur soient plus grandes.

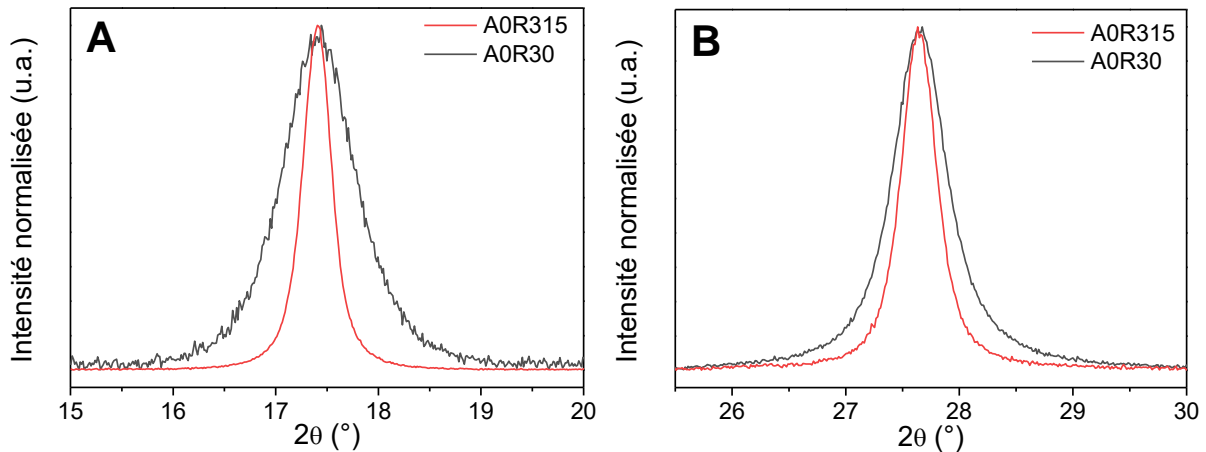


Figure 30 – Influence de la durée de réaction sur les diffractogrammes d'échantillons en forme de pastille par pressage à température ambiante. Diffractogrammes A) du plan (006) et B) du plan (015).

La poudre de l'échantillon A0-R315 est ensuite observée au MEB dont une image est montrée en Figure 31.

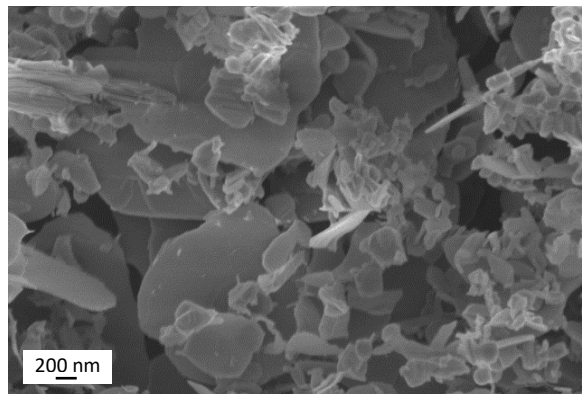


Figure 31 – Image MEB de la poudre synthétisée avec l'allongement de la durée de réaction.

La première information est la présence de deux tailles principales de population parmi les particules. La première regroupe des particules relativement petites, de plusieurs dizaines à quelques centaines de nanomètres, tandis que la seconde correspond à des particules beaucoup plus grandes faisant plus de 1  $\mu\text{m}$ . Les formes de ces particules sont très aléatoires avec très peu de forme hexagonale observée.

L'observation précédente de l'échantillon A0-R30 a montré qu'il est composé de particules de petites tailles avec la présence de « plaques » de tailles beaucoup plus importantes. Or cet

échantillon correspond à un état transitoire pour l'échantillon A0-R315 et en se basant sur ce fait, un rapprochement peut être effectué entre les deux observations. Les petites particules observées pour A0-R30 correspondraient à la population de petite taille de A0-R315 tandis que les plaques du premier correspondraient à la population de grande taille du second. La différence tient dans les tailles plus importantes lorsque la réaction est laissée sans intervention pendant une durée plus longue. Les plaques de A0-R30 ne seraient donc pas des impuretés.

Comparé à A285-R30, A0-R315 possède peu de points communs excepté la durée cumulée d'ajout et de réaction identique. La population de particules est plus dispersée en taille et l'absence de forme hexagonale montre la rapidité avec laquelle se sont formées les particules.

En considérant les éléments issus des deux points précédents, une supposition de mécanisme peut être évoquée. Tout d'abord, le réducteur jouant le rôle de déclencheur de la réaction, l'ajouter rapidement permet de créer plusieurs points de nucléation provoquant l'obtention d'un grand nombre de particules mais de petites dimensions. En revanche, un ajout plus lent ne permet la réaction que progressivement, donnant ainsi la possibilité aux éléments de venir s'ajouter aux particules naissantes entraînant des dimensions plus importantes. De plus, laisser du temps à la formation des particules permet d'obtenir des particules ayant une forme plus hexagonale qui correspond à la forme attendue du  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . A noter que l'absence de surfactant permet à des particules de croître perpendiculairement à la surface d'une autre, phénomène observé dans la publication d'origine du protocole [MIN13].

La synthèse se déroule en deux étapes : une étape de nucléation et une étape de croissance. Lorsque l'on compare les synthèses provenant de l'allongement de la durée d'ajout et de l'allongement de la durée de réaction, on note que la première est limitée lors de l'étape de nucléation par la faible concentration de réducteur dans le milieu réactionnel. En revanche, l'ajout rapide du réducteur permet de créer de nombreux points de nucléations lors de la première étape. Lors de l'étape de croissance, plusieurs cas sont possibles [FIE13][SIL97] :

- la croissance par apport d'atomes ou d'ions,
- la croissance par coalescence des petites particules,
- la croissance par dissolution des petites particules et recristallisation sur des plus grandes (mûrissement d'Ostwald).

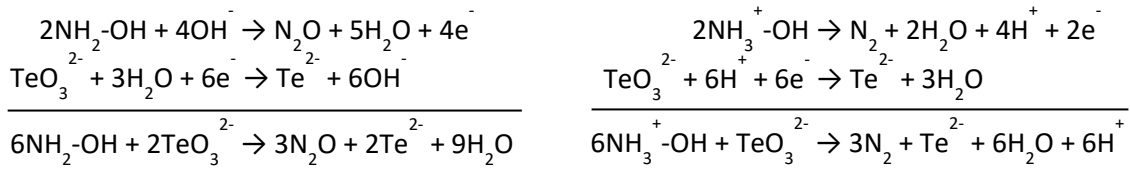
Le nombre de points de nucléation par volume de solution étant faible dans le cas de la synthèse avec ajout lent du réducteur, la croissance par coalescence à une plus faible probabilité de se produire permettant ainsi la formation de particules aux formes mieux définies [FIE13].

Dans les deux cas, la formation de grandes particules est favorisée thermodynamiquement comparée à de petites particules qui possèdent de grandes surfaces [FIE13].

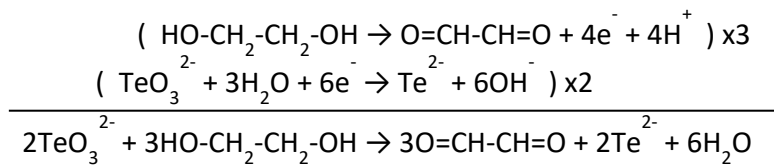
La réaction serait régulée par deux mécanismes de réduction en compétition, celui de la réduction par l'hydroxylamine et celui de la réduction par l'éthylène glycol. Pour les synthèses avec des ajouts rapides, la réaction serait dominée par la réduction de l'hydroxylamine mais

pour les ajouts les plus longs, la réduction par l'éthylène glycol pourrait également avoir lieu. Ci-dessous sont indiquées deux hypothèses de réaction pour l'obtention de  $\text{Te}^{2-}$  avant réaction avec  $\text{Bi}^{3+}$  pour former  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  :

Réduction par l'hydroxylamine (deux voies) :



Réduction par l'éthylène glycol :



### 3.3 – Mise en forme et effets

#### 3.3.1 – Mise en forme

Lors de la synthèse de la poudre, nous avons vu qu'il était possible d'obtenir des particules de tailles variées en ajustant simplement la durée d'ajout du réducteur. Comme indiqué dans le chapitre précédent, la poudre est mise en forme par pressage à 200 °C afin d'être ensuite caractérisée. Cette technique doit permettre d'obtenir des matériaux plus denses pour de meilleures propriétés. Cependant on peut s'interroger sur l'influence de la taille des particules initiales sur la microstructure du massif sachant qu'un grossissement des grains est attendu. Les effets de cette mise en forme sont analysés sous deux aspects : l'effet de la température sur la structure, la taille des domaines et l'effet du compactage à chaud selon les tailles de particules initiales.

La Figure 32 représente des observations MEB effectuées sur les échantillons A0-R30 et A285-R30 en forme de pastilles obtenues par pressage à chaud. Les vues de la tranche de ces échantillons correspondent à des endroits brisés dans l'épaisseur et non au bord de la pastille après pressage.

La Figure 32A et la Figure 32B sont les images de l'échantillon pressé à chaud suite à la synthèse ayant la durée d'ajout du réducteur la plus courte. La première représente la surface de A0-R30. La surface est lisse et aucun motif n'est observé. La seconde image est la vue de la tranche. Même à un plus grand grossissement, la surface ne laisse pas apparaître d'aspérités. Pour la tranche, des motifs se dessinent qui pourraient s'apparenter à la forme des particules.

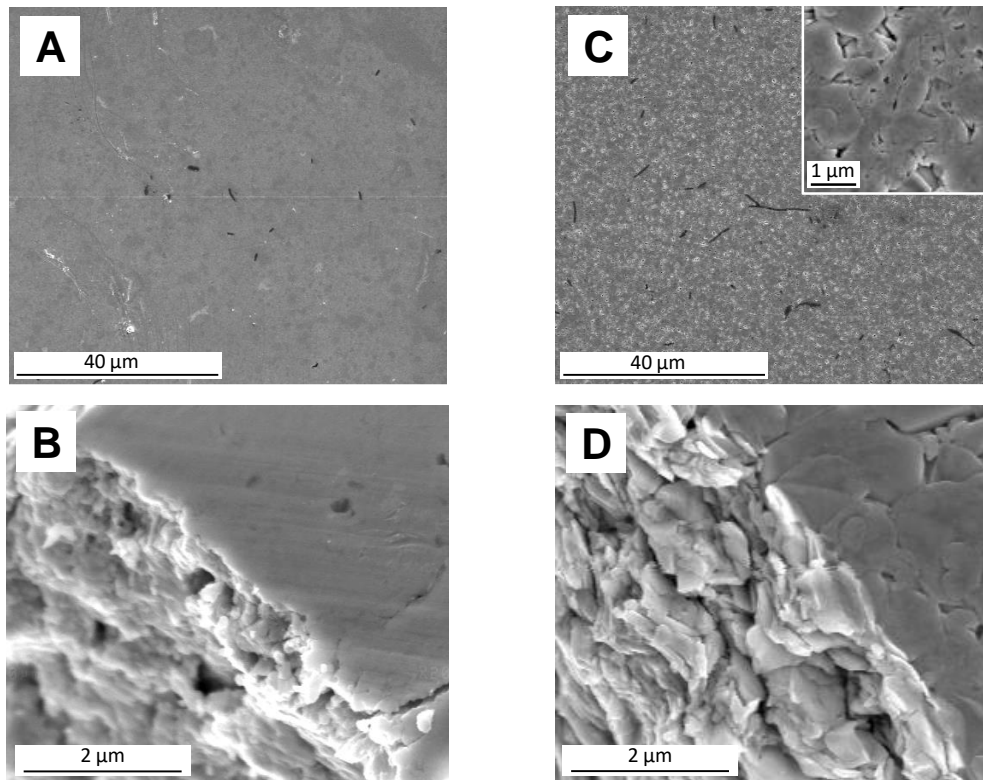


Figure 32 – Images MEB des échantillons après pressage à chaud. A) Surface et B) tranche de A0-R30. C) Surface (avec en encart une vue agrandie) et D) tranche de A285-R30.

La Figure 32C et la Figure 32D sont des images de l'échantillon provenant de la synthèse avec la durée d'ajout la plus longue, A285-R30. La première vue est la surface de la pastille. Elle semble être parcourue d'une multitude de petits trous. L'encart de cette image présente une vue grossie de la surface. A cette échelle, les formes des particules sont distinguées en surface et les trous observés précédemment correspondent à des zones entre particules. La tranche présentée sur la seconde image montre également des particules dans l'épaisseur de la pastille.

Les deux échantillons présentent des morphologies différentes. Pour A0-R30, aucune forme de particule ou autre n'est observée à la surface de la pastille, ce qui n'est pas le cas pour A285-R30, pour lequel on distingue nettement des formes similaires à celles observées sur la poudre. Les vues des tranches de ces échantillons font également état d'une différence. Dans le cas de l'ajout rapide, on n'observe pas de corrélation entre la taille des structures cristallines et la taille des particules. En revanche, pour l'ajout lent, le motif est beaucoup plus gros et s'apparente aux particules. Le lien avec la surface tend à confirmer que ces motifs aux différents endroits sont bien initialement des particules.

Les deux échantillons présentent des éléments de dimensions différentes. La reconnaissance de particules sur l'échantillon A285-R30 laisse penser que les tailles initiales des particules influencent les dimensions dans le massif.

### 3.3.2 – Effets

#### 3.3.2.1 – Effet du chauffage

Pour analyser l'effet du chauffage sur la mise en forme, des échantillons en forme de pastille pressée à 200 °C sont analysés par DRX et comparés aux diffractogrammes provenant des échantillons pressés à température ambiante (Figure 33 et Figure 34).

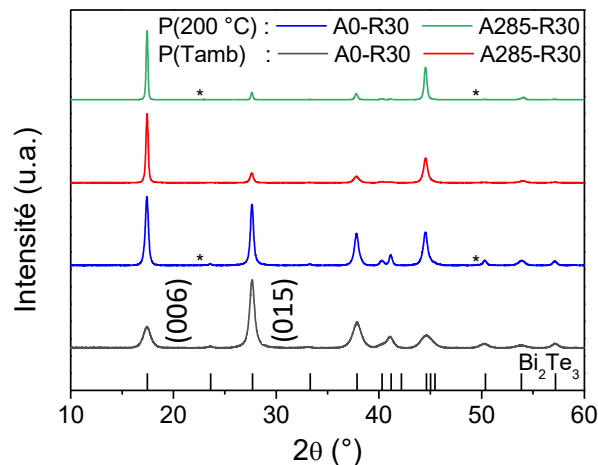


Figure 33 – Influence de la température de pressage sur le diffractogramme général d'échantillons en forme de pastille. La phase de tellure est identifiée par les étoiles.

Les diffractogrammes des échantillons par pressage en température représentés sur la Figure 34 correspondent à une phase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  comme identifiée sur les échantillons pressés à température ambiante et à une phase cristallisée de tellure. Cette dernière, sous forme de traces, est apparue suite au chauffage lors de la mise en forme (un diffractogramme en échelle logarithmique est présenté en annexe A.2). Pour ces nouveaux échantillons, le calcul du ratio d'intensité  $I(015)/I(006)$  donne une valeur de 0,89 pour l'ajout le plus court et 0,11 pour l'ajout le plus long. Ces deux échantillons sont orientés selon l'axe  $[006]^*$  c'est-à-dire des plans (006) parallèles à la surface. Comparée aux valeurs relevées dans le cas du pressage à température ambiante (Tableau 4), la mise en forme à chaud a accentué la texturation  $\langle 006 \rangle$ .

Tableau 4 – Variation de la largeur à mi-hauteur et ratio d'intensités des pics des plans (006) et (015) en fonction de la durée d'ajout du réducteur entre pastilles pressées à température ambiante et à 200 °C.

Echantillon	Température de pressage	Largeur à mi-hauteur (°)		Ratio $I(015)/I(006)$
		Plans (006)	Plans (015)	
<i>Base de données</i>				12,5
A0-R30	$T_{\text{amb}}$	0,86	0,57	3,08
	200 °C	0,36	0,36	0,89
A285-R30	$T_{\text{amb}}$	0,25	0,38	0,14
	200 °C	0,20	0,24	0,11

La Figure 34A et la Figure 34B représentent respectivement les plans (006) et (015) pour les deux échantillons et dans les deux conditions de pressage. Ces figures montrent des pics plus fins pour les échantillons pressés à 200 °C que pour leur équivalent à température ambiante. Les largeurs à mi-hauteur de ces différents pics sont données dans le Tableau 4. La diminution des largeurs est constatée pour les deux ensembles de plans des deux échantillons après mise en forme en température. Ces observations correspondent d'après la formule de Scherrer à des grains plus gros suite à une croissance cristalline au cours de la mise en forme. Le grossissement des grains attendu a bien eu lieu. De plus, les largeurs obtenues après chauffage ne sont pas les mêmes entre A0-R30 et A285-R30. Les différentes tailles de particules initiales ont donc permis d'obtenir des massifs ayant des tailles de grain différentes et les conditions de chauffage appliquées n'ont pas effacé cette différence. En résumé, le nombre de germes de nucléation lors de la synthèse conditionne la taille finale des cristallites.

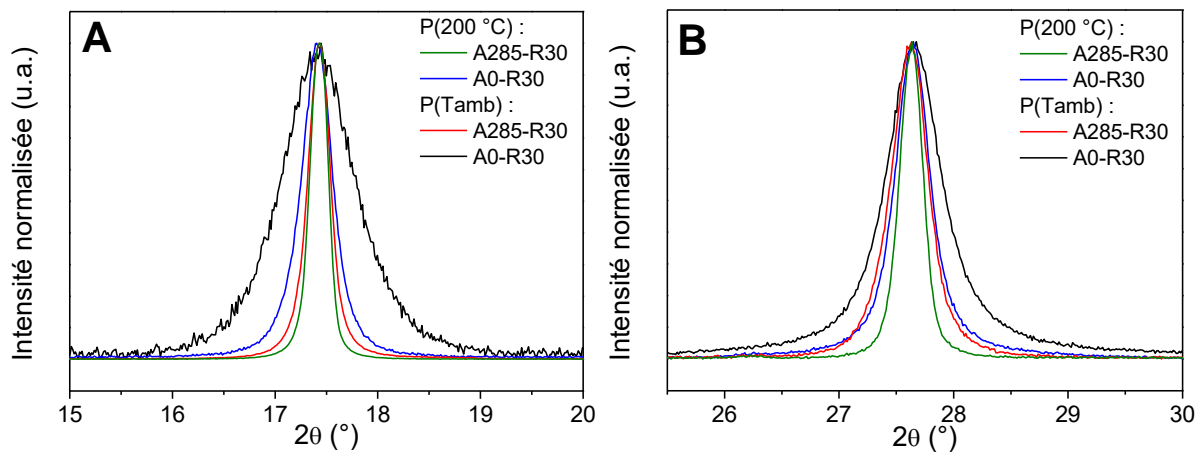


Figure 34 – Influence de la température de pressage sur les diffractogrammes d'échantillons en forme de pastille. Diffractogrammes A) des plans (006) et B) des plans (015).

Les poudres issues de synthèses avec deux durées d'ajout du réducteur ont été mises en forme par pressage en température à 200 °C. Les pastilles obtenues ont été étudiées par MEB et DRX. La technique d'imagerie a montré des aspects différents entre les deux échantillons avec une surface lisse pour l'ajout le plus court et une surface sur laquelle se distinguent des formes de particules pour l'ajout le plus long. La DRX a apporté de nouvelles informations qui tendent à confirmer une texturation <006> et comme attendu, de la croissance cristalline a eu lieu pendant le chauffage mais une différence de tailles de grain a été conservée.

### 3.3.2.2 – Effet des conditions d'obtention des particules

#### 3.3.2.2.1 – Obtention des particules

Dans les parties précédentes, nous avons pu voir qu'il était possible d'ajuster la taille des particules obtenues après synthèse et de conserver ces différences après mise en forme par pressage en température. Il est maintenant nécessaire d'approfondir l'effet de la taille des particules sur les échantillons après mise en forme. Pour cela, en plus des deux conditions de

synthèse déjà utilisées, deux nouvelles durées intermédiaires d'ajout du réducteur sont employées, 10 et 60 min, toujours contrôlées mécaniquement par pousse-seringue.

Les quatre échantillons sous forme de pastilles pressées à température ambiante sont analysés par DRX (Figure 40) et la phase synthétisée est bien celle de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  pour chacun des échantillons. Les pics des différents plans observés s'affinent lorsque la durée d'ajout s'allonge. Ces diffractogrammes seront abordés plus en détail lors de la comparaison avec ceux des échantillons pressés à chaud.

Les particules obtenues par les nouvelles durées d'ajout sont observées au MEB (Figure 35). Les particules des deux autres durées d'ajout ont déjà été observées et commentées précédemment et leurs images sont présentes dans un but de comparaison (Figure 35A et Figure 35D).

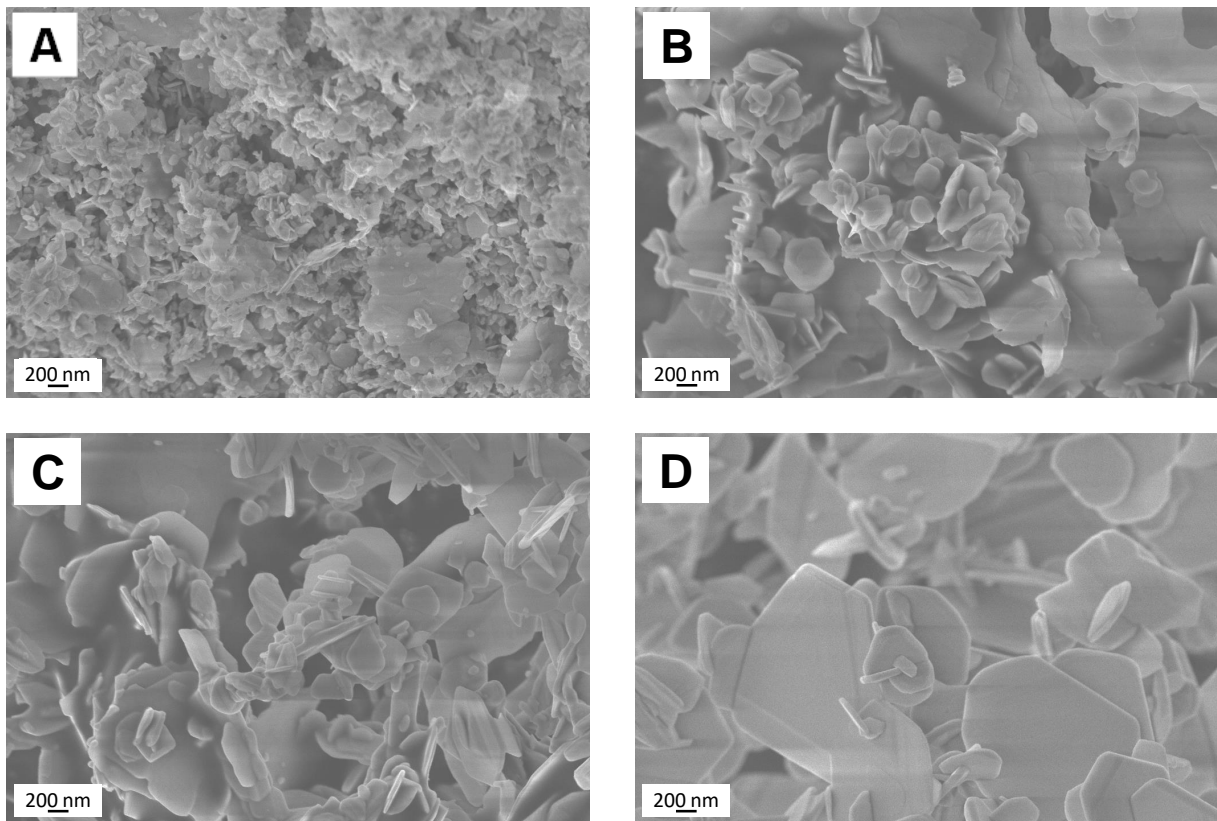


Figure 35 – Images MEB des échantillons poudres avec variation de la durée d'ajout du réducteur. A) A0-R30. B) A10-R30. C) A60-R30. D) A285-R30.

La Figure 35B est l'image de la poudre provenant de la synthèse avec ajout du réducteur en 10 min, A10-R30. Les particules présentent des formes irrégulières et aléatoires et sont relativement de petites tailles, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Cependant de très grandes particules ou plaques sont visibles au second plan de l'image.

La Figure 35C correspond au résultat de la synthèse dont l'ajout du réducteur a été effectué en 60 min. Certaines particules commencent à avoir des formes hexagonales plus ou moins



marquées mais une grande partie reste de formes aléatoires. Les plus petites particules sont de l'ordre de la centaine de nanomètres tandis que les plus grandes font plusieurs centaines de nanomètres.

En tenant compte de l'ensemble des synthèses, deux autres évolutions sont constatées en fonction de la durée d'ajout du réducteur. La première concerne la forme globale des particules. De particules aux formes aléatoires et irrégulières, les particules sont de plus en plus hexagonales avec l'augmentation de la durée d'ajout. De plus, la taille des particules varie également en fonction de la durée d'ajout : une augmentation des dimensions des particules est observée avec l'allongement de la durée d'ajout. Une plus grande disparité de tailles est aussi constatée avec l'augmentation des tailles qui peut être le signe d'un mûrissement d'Oswald. En revanche, quelle que soit la durée d'ajout, un rapport de forme similaire est conservé : des dimensions planaires plus importantes que celle de l'épaisseur permettant de garder un aspect en « assiette ».

Les particules provenant des quatre synthèses sont également observées par microscopie électronique à transmission (MET). Les démarches de préparation des échantillons sont données dans le chapitre 2. Les images sont représentées sur la Figure 36.

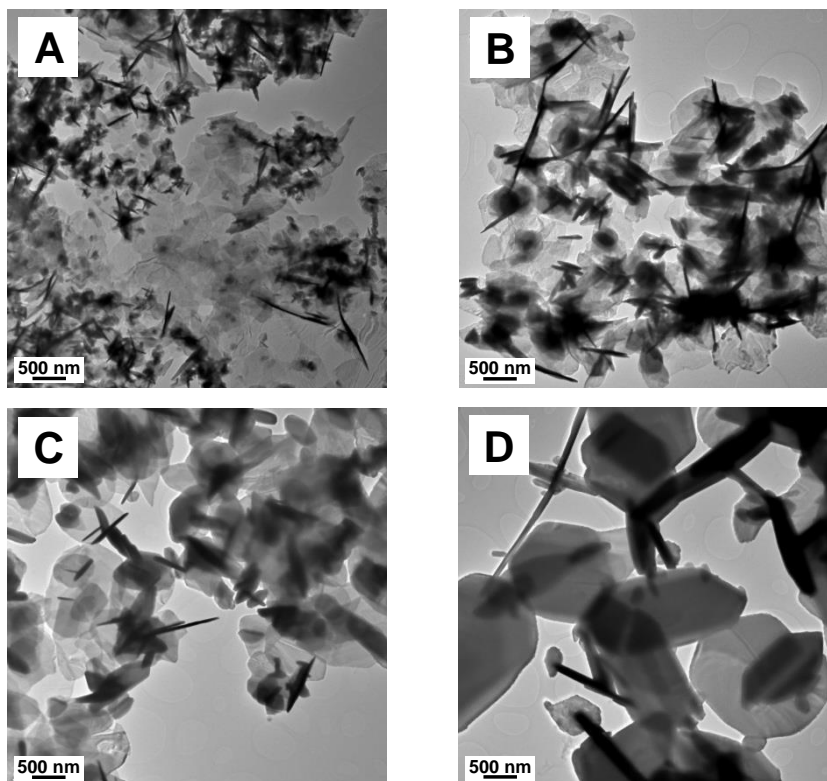


Figure 36 – Images MET des échantillons poudres avec différentes durées d'ajout du réducteur. A) A0-R30. B) A10-R30. C) A60-R30. D) A285-R30.

L'évolution de la forme des particules observée au MEB est confirmée également au MET : les particules ont des formes hexagonales plus prononcées avec l'allongement de la durée d'ajout.

De même que pour les observations sur la taille, les deux techniques s'accordent. De plus, sur ces différentes images, différentes particules sont présentes sur la tranche permettant de se rendre compte de la finesse en épaisseur des particules qui font en général moins de 100 nm.

Des structures particulières ont également été observées sur les échantillons avec les durées d'ajout les plus courtes, A0-R30 et A10-R30 (Figure 37). Des structures similaires sont également visibles pour les autres synthèses mais elles sont beaucoup plus petites et moins fréquentes.

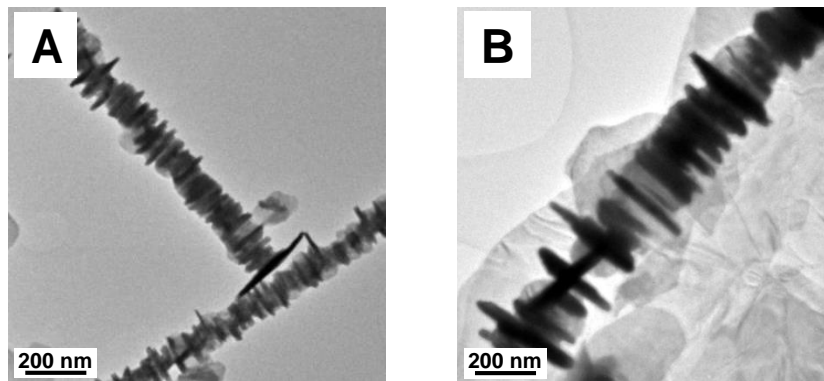


Figure 37 – Images MET des échantillons A) A0-R30 et B) A10-R30.

Ces structures consistent en un empilement linéaire de particules plan contre plan. Des structures similaires ont déjà pu être observées dans la littérature. Elles se séparent en deux catégories :

- la première correspond à des structures composées d'une aiguille de tellure et « d'assiettes » de tellurure de bismuth [ZHA13][DEN10][DEN06][CHE16]. L'aiguille sert de support à la croissance des « assiettes » de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  perpendiculairement à son axe (Figure 38A et Figure 38B). L'aiguille de tellure ne semble pas être masquée en totalité par les particules qui ont crû sur elle comme le montre le haut de la structure sur la Figure 38A. Les résultats des analyses par spectroscopie sélective en énergie (EDS) rapportées dans la littérature sur les particules et sur l'aiguille relient leur composition respective à  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et Te comme l'illustre la Figure 38B [DEN10]. Dans certains cas, la cartographie EDS ne fait pas ressortir le support de croissance en tellure quand les particules autour sont trop denses [MI10].
- le second correspond à des structures composées uniquement « d'assiettes » de composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (Figure 38C) [DEN03][DEN04]. Les résultats EDS sur ces particules donnent un ratio correspondant à  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

En dépit de la différence de l'aiguille de tellure, les structures sont similaires (Figure 38). Dans le cas de la présence de l'aiguille, on remarque qu'il semble possible d'apercevoir la partie uniquement en tellure par endroits.

Les structures observées sur les échantillons A0-R30 et A10-R30 semblent également similaires à celles de la Figure 38. En se basant uniquement sur les observations, il n'est pas possible de statuer précisément sur l'une ou l'autre de ces formations.

L'absence de phase de tellure sur les diffractogrammes des échantillons synthétisés au laboratoire n'apporte pas d'informations supplémentaires. Selon les publications qui présentent ces structures, les diffractogrammes peuvent présenter une phase tellure [DEN10] ou non [MI10].

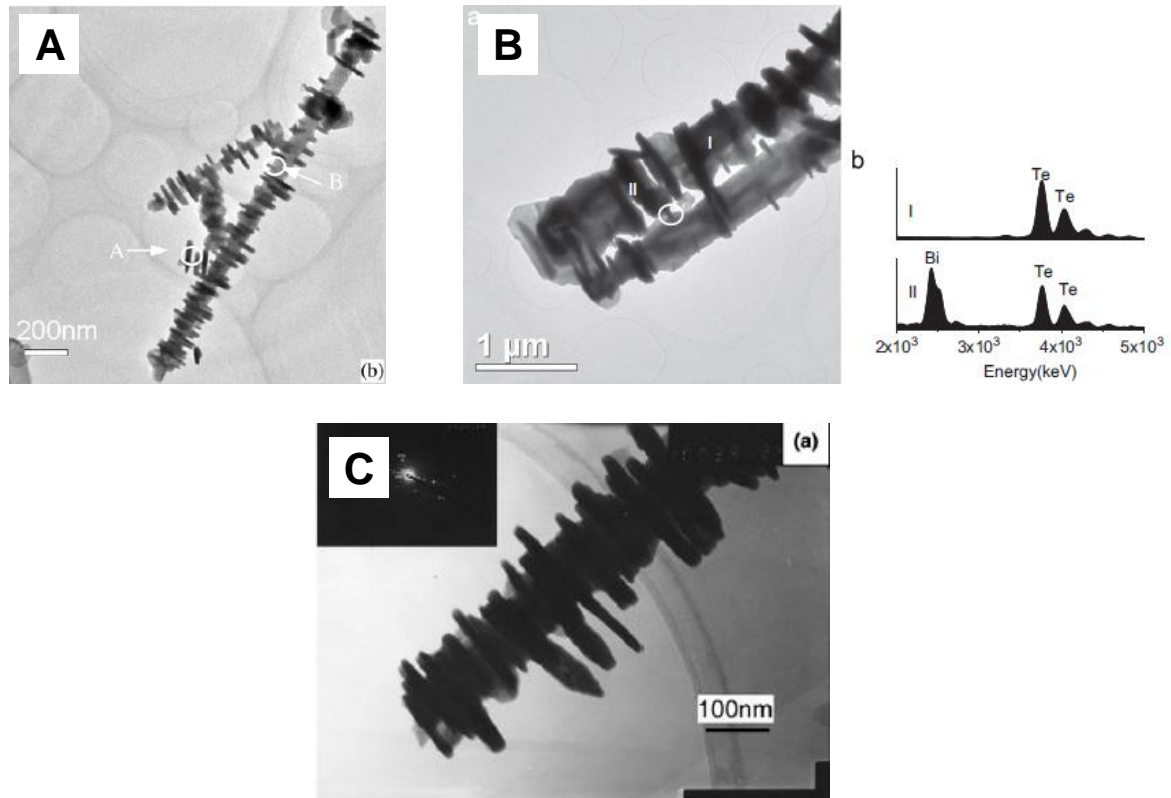


Figure 38 – A) Image MET d'une structure Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te [DEN06]. B) Image MET d'une structure Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te avec analyses EDS [DEN10]. C) Image MET d'une structure Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [DEN03].

La nature exacte de ces structures reste non élucidée d'un point de vue des caractérisations. Néanmoins, lorsqu'on regarde ce que proposent Den *et al.* pour la formation de structures composées uniquement de particules de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, on s'aperçoit que celles-ci ne sont pas vraiment compatibles avec les conditions utilisées pour synthétiser les matériaux de ce manuscrit. Ils imputent la formation de ces structures à la présence d'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA) utilisé dans leur protocole qui servirait de pont entre plusieurs nuclei de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> avant d'obtenir la structure observée après croissance. L'absence de surfactant ou d'autres molécules similaires dans notre protocole ne tend pas dans ce sens. Les structures observées pourraient donc être composées d'une aiguille de tellure mais cela reste à confirmer.

Au cours de cette dernière partie, quatre synthèses ont été réalisées avec différentes durées d'ajout du réducteur. Les différentes poudres issues de ces synthèses ont été analysées par

microscopies électroniques et par DRX. Les résultats ont montré une influence du paramètre du temps de l'ajout sur la morphologie et la structure avec une orientation préférentielle [006]\* mais également sur la taille des particules synthétisées.

La prochaine étape est de réaliser la mise en forme par pressage en température de ces particules afin de vérifier que la variation de la taille observée sur les particules le sera également sur les quatre massifs.

### 3.3.2.2.2 – Pastilles

Les différentes poudres issues des synthèses avec variation de la durée d'ajout du réducteur sont mises en forme de pastille par pressage à 200 °C.

Les diffractogrammes de ces échantillons, pressés à température ambiante et à chaud, sont représentés sur les Figure 39 et Figure 40. La description précédente des résultats de DRX des échantillons pressés à température ambiante étant succincte, ils seront également décrits dans cette partie et serviront de base de comparaison pour l'effet de la mise en forme à chaud.

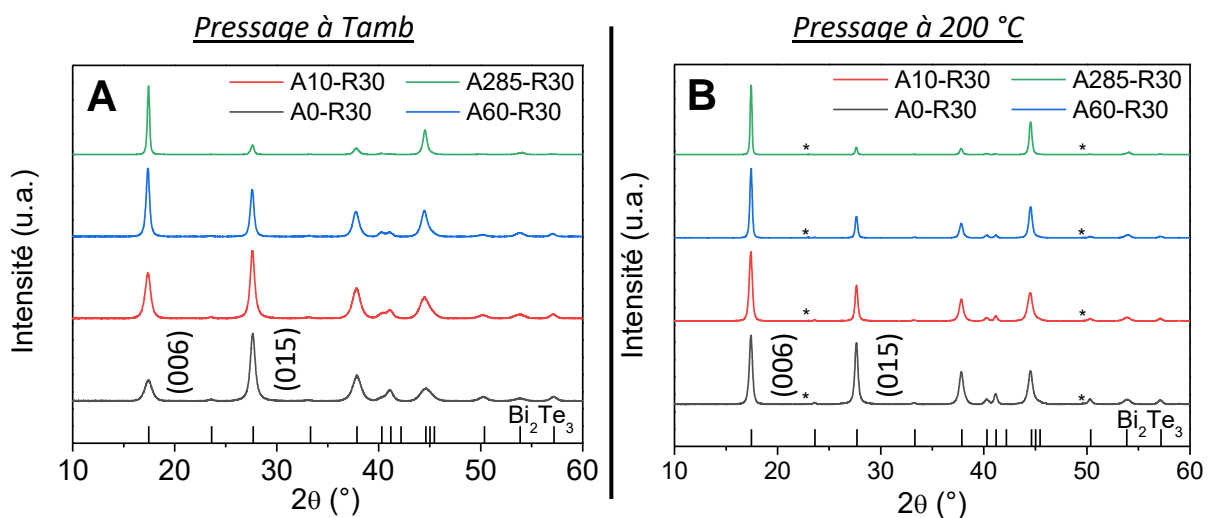


Figure 39 – Influence de la durée d'ajout du réducteur sur le diffractogramme général d'échantillons en forme de pastille en fonction de la température de pressage. A) Échantillons obtenus par pressage à température ambiante. B) Échantillons obtenus par pressage à 200 °C. La phase cristallisée du tellure est identifiée par les étoiles.

La Figure 39 correspond aux diffractogrammes sur une plage de 10 à 60° (2θ) pour les deux types d'échantillons. Pour les échantillons pressés à température ambiante, seule la phase correspondant à  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  est identifiée (Figure 39A). La première différence relevée est la variation d'intensité selon les durées d'ajout. Pour les échantillons A0-R30 et A10-R30, les deux durées d'ajout les plus courtes, l'intensité maximale est atteinte pour le pic des plans (015). En revanche, pour les deux durées les plus longues, c'est le pic des plans (006) qui possède

l'intensité maximale. Le calcul du ratio d'intensité  $I(015)/I(006)$  illustre ces observations (Tableau 5). L'orientation préférentielle varie donc avec la durée d'ajout.

La Figure 39B montre le diffractogramme des échantillons pressés à chaud. Le profil de raies s'identifie à une phase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , cohérent avec la phase initiale de la poudre, mais également à une phase de tellure cristallin comme cela avait pu être identifié précédemment. Cette nouvelle phase est présente à l'état de traces (cf. annexe A.2). Pour les quatre échantillons, l'intensité maximale est observée pour le pic des plans (006). Les ratios d'intensité entre les plans (015) et (006) sont donnés dans le Tableau 5. Cela montre que, quel que soit l'échantillon, l'orientation préférentielle est toujours  $[006]^*$  et que le poids du pic (006) comparé à celui de (015) est de plus en plus important dans l'orientation de l'échantillon lorsque la durée d'ajout s'allonge.

**Tableau 5 - Ratio d'intensités des pics des plans (015) et (006) en fonction de la durée d'ajout du réducteur et des conditions de pressage.**

Echantillon	Ratio $I(015)/I(006)$	
	Pressage Tamb	Pressage 200 °C
<i>Base de données</i>	<i>12,5</i>	
A0-R30	3,07	0,89
A10-R30	1,46	0,52
A60-R30	0,69	0,31
A285-R30	0,14	0,11

La Figure 40 représente les vues normalisées des plans (006) et (015) pour les deux types d'échantillons. Les Figure 40A et Figure 40B concernent les échantillons pressés à température ambiante. Elles font état d'un affinement constant du pic des deux plans avec l'augmentation de la durée d'ajout du réducteur. La largeur des pics à mi-hauteur est donnée dans le Tableau 6. En accord avec la formule de Scherrer, on confirme que l'allongement de la durée d'ajout permet d'obtenir des particules de tailles croissantes.

La Figure 40C et la Figure 40D correspondent aux échantillons pressés à 200 °C dont les largeurs des pics sont regroupées dans le Tableau 6. Le comportement selon les deux plans est un peu différent. Dans le cas des plans (006), la largeur est trouvée identique pour les échantillons issus des deux durées d'ajout les plus courtes puis elle diminue pour les deux derniers ajouts. Pour les plans (015), la largeur diminue continuellement lorsque la durée d'ajout augmente. La mise en forme par pressage à chaud semble donc permettre de maintenir une différence au niveau des domaines cristallins à partir de particules initialement de tailles différentes.

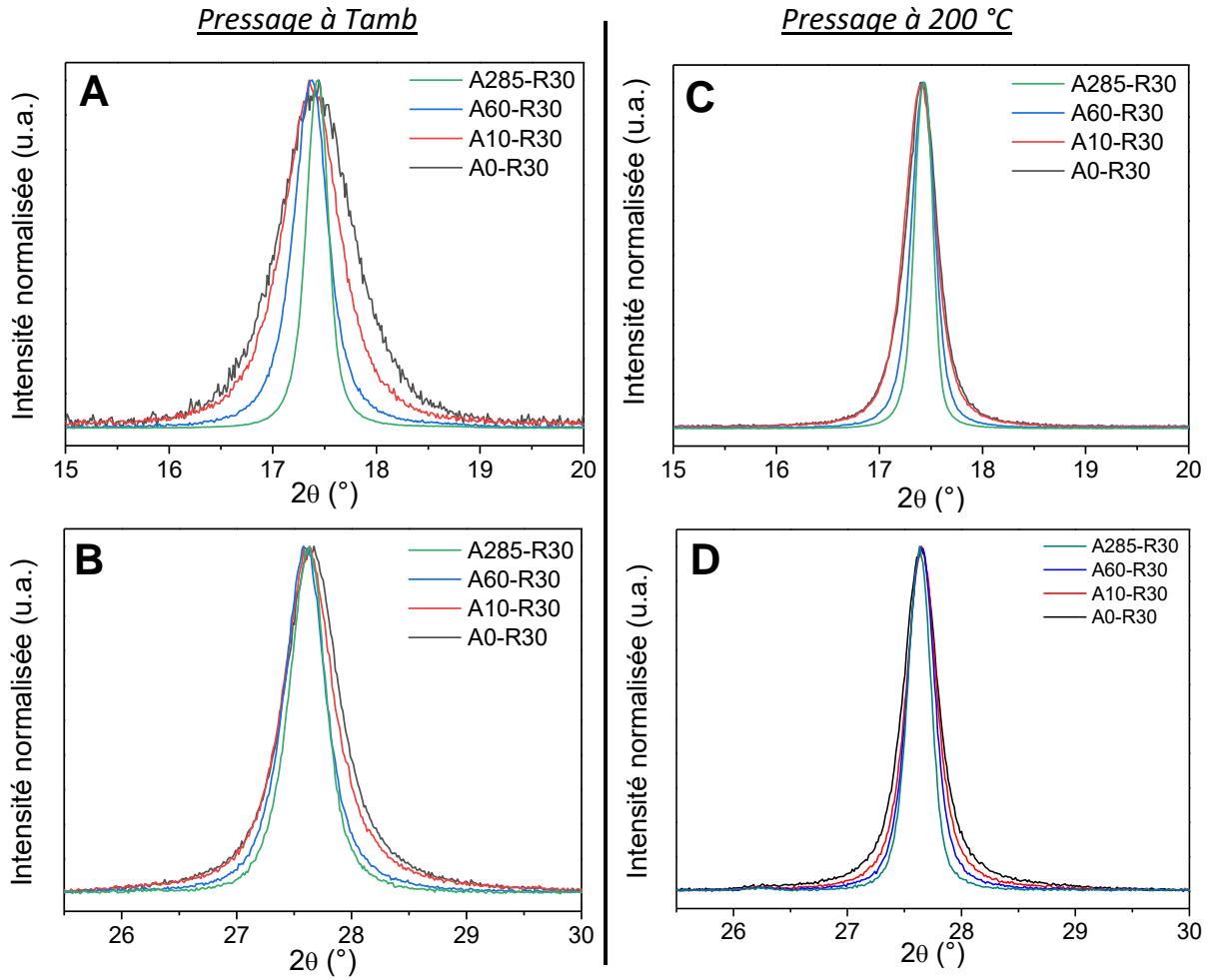


Figure 40 – Influence de la durée d’ajout du réducteur sur les diffractogrammes d’échantillons en forme de pastille et de la température de pressage. Diffractogrammes A) des plans (006) et B) des plans (015) d’échantillons obtenus par pressage à température ambiante. Diffractogrammes C) des plans (006) et D) des plans (015) d’échantillons obtenus par pressage à 200 °C.

Tableau 6 – Variation de la largeur à mi-hauteur et ratio d’intensités des pics des plans (006) et (015) en fonction de la durée d’ajout du réducteur.

Echantillon	Largeurs à mi-hauteur (°)			
	Pressage Tamb		Pressage 200 °C	
	Plans (006)	Plans (015)	Plans 006	Plans 015
A0-R30	0,86	0,57	0,36	0,36
A10-R30	0,65	0,52	0,36	0,31
A60-R30	0,39	0,43	0,27	0,28
A285-R30	0,25	0,38	0,21	0,24

Suite à la présence de deux phases, dont une de tellure seule, sur les échantillons issus des poudres pressées à 200 °C, une analyse EDS est réalisée afin d'identifier un défaut ou un excès de l'un des deux éléments par rapport à la stœchiométrie attendue de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Les valeurs mesurées ainsi que les compositions calculées sont présentées dans le Tableau 7 suivant :

Tableau 7 – Compositions des échantillons pressés à 200 °C estimées par EDS.

Référence	Pourcentage atomique (%)		Compositions
	Bi	Te	
<i>Théorique</i>	40	60	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$
A0-R30	40,2 ± 0,1	59,8 ± 0,1	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,98}$
A10-R30	39,5 ± 0,2	60,5 ± 0,2	$\text{Bi}_2\text{Te}_{3,06}$
A60-R30	39,5 ± 0,2	60,5 ± 0,2	$\text{Bi}_2\text{Te}_{3,06}$
A285-R30	39,0 ± 0,1	61,0 ± 0,1	$\text{Bi}_2\text{Te}_{3,13}$

Le calcul des compositions sous la forme  $\text{Bi}_2\text{Te}_x$  à partir des pourcentages montre un excédent en tellure par rapport à la composition référence pour 75% des échantillons. Néanmoins, compte tenu de la précision sur la composition atomique estimée à ± 0,1, les échantillons A10-R30 et A60-R30 pourraient donc être considérés comme étant du  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sans excédent de tellure. La composition de l'échantillon A0-R30 est en accord avec celle attendue mais en revanche, pour A285-R30, le taux de tellure est légèrement plus élevé. Cela pourrait être lié à une phase tellure métallique ségréguée détectée par DRX après l'étape de frittage.

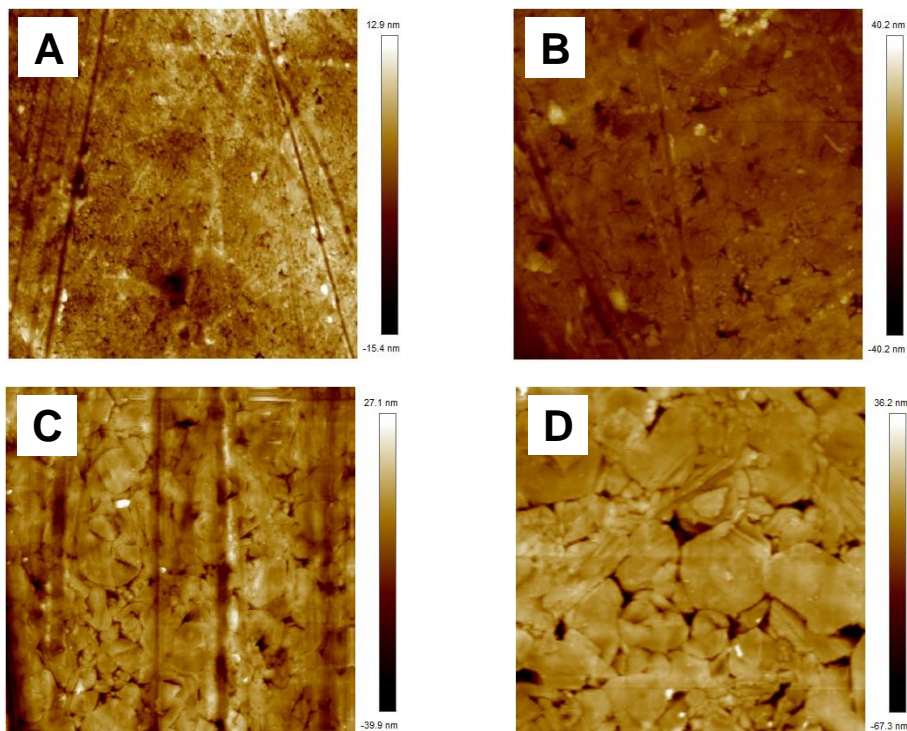
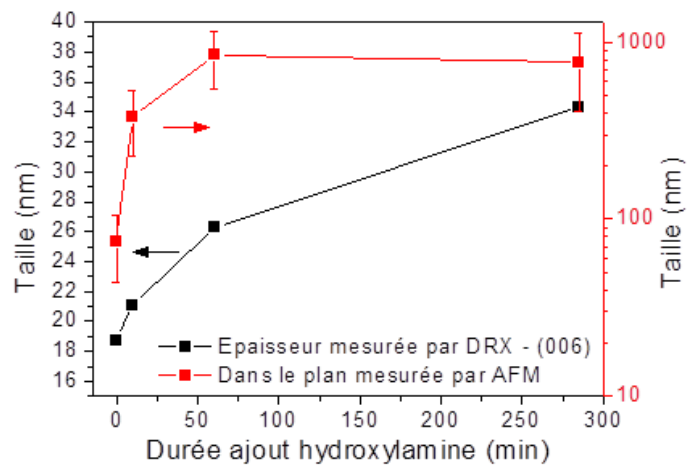


Figure 41 – Images AFM 5 x 5  $\mu\text{m}^2$  de la surface des échantillons pressés à chaud avec variation de la durée d'ajout du réducteur. A) A0-R30. B) A10-R30. C) A60-R30. D) A285-R30.

Les premières analyses ont confirmé la variation de la taille des grains en fonction de la durée d'ajout. La mesure de la taille des grains est plus complexe dans un matériau massif que sous forme de poudre. Une analyse topographique par AFM est réalisée avec pour objectif la mesure des dimensions dans le plan des grains (Figure 41). Les différentes images des échantillons mettent en avant une différence de taille à la surface des échantillons. Sur ces photos, la perception à l'œil des grains n'est possible qu'à partir de l'échantillon A10-R285.

Les valeurs sont relevées en utilisant le logiciel NanoScope Analysis à partir des mesures vallée à vallée présentes de chaque côté des particules dans toutes les directions du plan. Les valeurs moyennes dans le plan issues de ces relevés sont données sur la Figure 42. Elles sont complétées par des valeurs d'épaisseur issues des diffractogrammes sur les plans (006). Les mesures dans les deux directions permettent de se donner uniquement une idée du rapport de forme. En effet, les largeurs de raie mesurées en DRX correspondent à la moyenne des longueurs de cohérence perpendiculairement aux plans diffractant, qu'elles appartiennent ou non au même grain. Il serait également possible d'estimer les dimensions dans le plan des cristallites en utilisant les plans (110), soit en ajustant les conditions d'enregistrement du diffractogramme pour avoir plus de signal, soit en réalisant la mesure sur des coupes d'échantillons. Le vrai rapport de forme serait obtenu par exemple avec des mesures sur les surfaces et les tranches d'échantillons par observations au MEB.



**Figure 42 – Mesures des tailles de particules en fonction de la durée d'ajout du réducteur. La mesure DRX est effectuée sur les plans (006).**

Concernant les dimensions issues des mesures en AFM, elles augmentent dans le cas des trois premiers échantillons puis se stabilisent pour le dernier échantillon avec la durée d'ajout la plus longue. Pour A0-R30, la taille moyenne estimée est inférieure à 100 nm puis elle augmente à 370 nm pour A10-R30, pour finir autour de 800 à 900 nm pour les deux derniers ajouts. Les barres d'erreurs montrent cependant que plus la durée d'ajout est importante et plus la gamme de tailles s'agrandit : d'une gamme d'environ 70 nm pour A0-R10, nous passons à une gamme de plus de 700 nm pour A285-R30. Ceci souligne une plus grande disparité dans les tailles qui avait pu déjà être constatée au niveau des particules avant mise en forme.



Concernant les épaisseurs mesurées par AFM, leur évolution est croissante pour l'ensemble des échantillons mais à un rythme plus lent passant de 18 nm pour A0-R30 à 35 nm pour A285-R30. Ces valeurs issues des deux directions (plan et épaisseur) confirment le rapport de forme présent au niveau des particules.

Pour compléter les informations disponibles, des mesures de masse volumique ont été pratiquées sur les échantillons. La méthode est décrite dans le chapitre 2. Les valeurs mesurées et le pourcentage de densification sont donnés dans le Tableau 8.

La masse volumique augmente lorsque la durée d'ajout est augmentée et donc lorsque les particules sont plus grandes. Dans le cas des deux durées les plus longues, une densification proche ou supérieure à 95% par rapport au massif  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  est atteinte. En revanche, dans le cas de A0-R30, une densification de 89% est obtenue, ce qui peut rester faible pour obtenir de bonnes propriétés électroniques. Notons quand même l'évolution de la densification après pressage en température puisque le pourcentage de densification des échantillons A0-R30 pressés uniquement à température ambiante est de l'ordre de 81%, soit une amélioration de 10%.

**Tableau 8 – Masses volumiques des échantillons pressés à chaud.**

Durée ajout réducteur (min)	Masse volumique ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	%densification / $\text{Bi}_2\text{Te}_3$
0	7,01	89,5
10	7,30	93,2
60	7,40	94,5
285	7,64	97,6

Tout au long de cette dernière partie, les effets de la mise en forme à chaud ont été étudiés sur des échantillons issus de synthèses avec quatre durées d'ajout du réducteur différentes. La durée d'ajout influence la forme et la taille des particules. La mise en forme conserve ces différences de tailles initiales. De plus, la densification est également variable et améliorée par rapport à des échantillons pressés uniquement à température ambiante.

### 3.4 – Caractérisations fonctionnelles

Jusqu'à présent les analyses ont principalement porté sur l'aspect morphologique des échantillons. Maintenant que des échantillons avec des tailles de domaines différentes ont pu être obtenus, il convient d'analyser les propriétés fonctionnelles de ces matériaux afin d'identifier l'existence ou non d'une influence de la taille de domaines et si oui, dans quelle mesure.

### 3.4.1 – Facteur de puissance

#### 3.4.1.1 – Mesures au laboratoire

Les premières mesures effectuées sont celles de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck qui conditionnent le facteur de puissance. La description de la mesure et le type d'appareil sont donnés dans le chapitre 2. Les mesures sont réalisées simultanément sur des échantillons en forme de pastilles, dans la direction parallèle au plan de ces dernières.

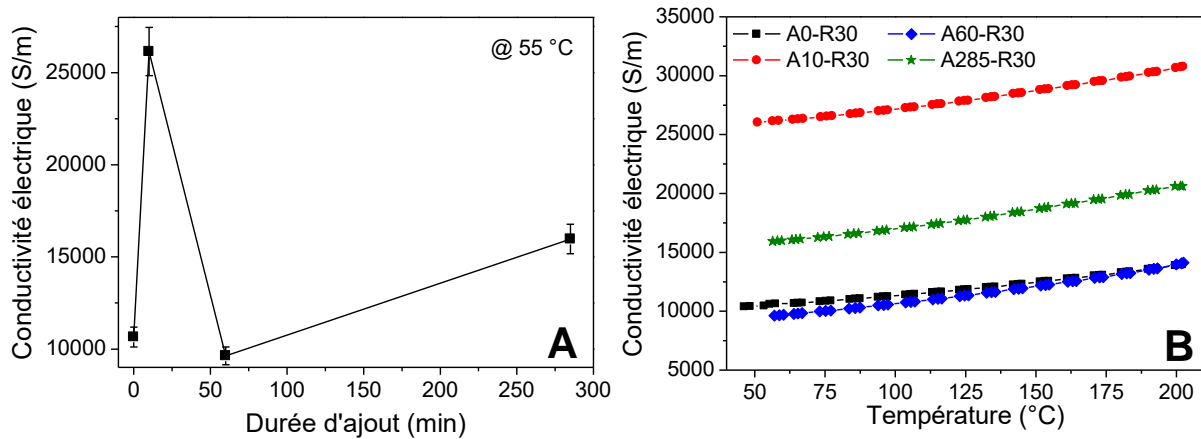


Figure 43 – Conductivité électrique des échantillons pressés à 200 °C A) en fonction de la durée d'ajout du réducteur à 55 °C et B) en fonction de la température.

La Figure 43A montre la conductivité électrique à 55 °C en fonction de la durée d'ajout du réducteur. En augmentant la durée d'ajout, la conductivité électrique augmente fortement entre les deux premières durées puis diminue fortement également à la troisième avant de s'accroître à nouveau. L'échantillon A10-R30 prédomine sur ses voisins à cette température.

L'évolution de la conductivité en fonction de la température (Figure 43B) est croissante avec l'élévation de la température sur la gamme mesurée, indépendamment de l'échantillon. L'échantillon A10-R30 présente la meilleure conductivité électrique allant de  $2,6 \cdot 10^4$  à  $3,1 \cdot 10^4$  S/m sur la gamme de température, soit des valeurs plus élevées de 1,5 à 2,7 fois que celles des autres échantillons.

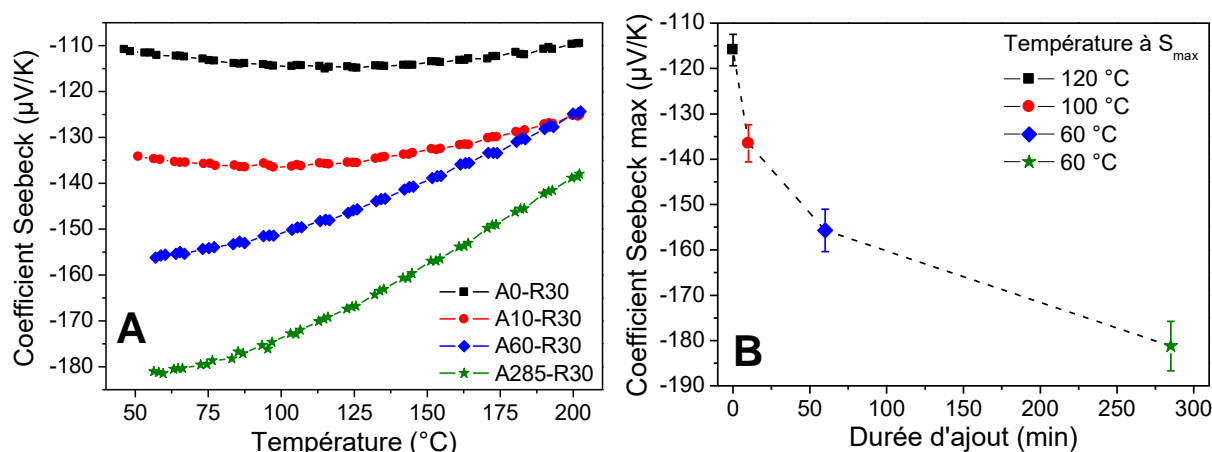


Figure 44 – A) Coefficient Seebeck des échantillons pressés à 200 °C en fonction de la température. B) Coefficient Seebeck maximal de chaque échantillon en fonction de la durée d’ajout du réducteur.

La Figure 44A représente le coefficient Seebeck en fonction de la température pour les différents échantillons. Les valeurs mesurées des coefficients Seebeck sont toutes négatives, ce qui confirme la synthèse de matériaux de type n comme attendu.

Le maximum en valeur absolue du coefficient varie en fonction de la température : plus la durée d’ajout du réducteur est courte, et plus le maximum apparaît à basse température. La durée d’ajout influe également sur les valeurs du coefficient ainsi que sur leur évolution en fonction de la température. Plus la durée d’ajout augmente, plus les valeurs absolues de S sont importantes. Ceci est illustré par la Figure 44B qui montre le coefficient Seebeck maximal atteint pour chaque échantillon en fonction de la durée d’ajout. Au niveau du comportement en température, la diminution du coefficient Seebeck en valeurs absolues est d’autant plus marquée que la durée d’ajout diminue.

Sur la gamme de température mesurée, l’échantillon A285-R30 présente les plus hautes valeurs de coefficient Seebeck avec un maximum de 181 µV/K.

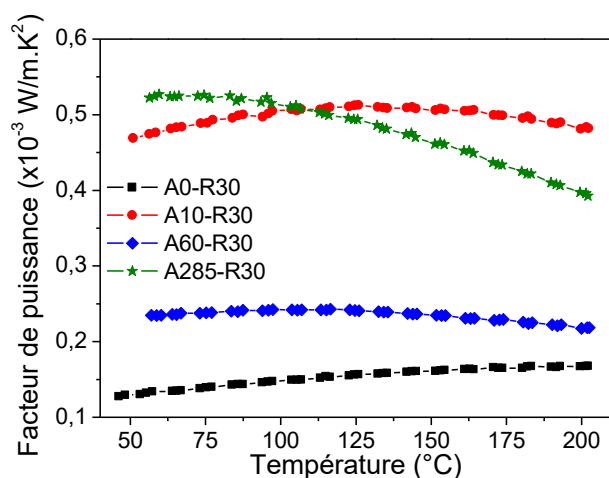


Figure 45 – Facteur de puissance en fonction de la température pour les échantillons avec différentes durées d’ajout du réducteur.

Le résultat du calcul du facteur de puissance est présenté sur la Figure 45. Les échantillons A0-R30 et A60-R30 ont un facteur de puissance au mieux inférieur d'un facteur 2 par rapport aux deux autres échantillons. Concernant ces deux derniers, le facteur de puissance de A285-30 est plus élevé jusqu'à  $\sim 105$  °C, température à partir de laquelle c'est l'échantillon A10-R30 qui a le facteur de puissance le plus grand. Ces évolutions sont dues au coefficient Seebeck élevé de A285-R30 et pour A10-R30, à sa bonne conductivité électrique et son coefficient Seebeck diminuant moins rapidement que celui de A285-R30.

Le plus grand facteur de puissance est obtenu pour A285-R30 avec  $5,3 \cdot 10^{-4}$  W/m.K<sup>2</sup> autour de 50 °C mais diminue ensuite. Les valeurs de A10-R30 augmentent jusqu'aux alentours de 125 °C pour atteindre une valeur de  $5,1 \cdot 10^{-4}$  W/m.K<sup>2</sup> avant de diminuer sur le reste de la plage de température.

La conductivité électrique et le coefficient Seebeck des matériaux mesurés précédemment varient en fonction de la durée d'ajout du réducteur lors de la synthèse et donc de la taille. Pour comprendre cette évolution, la concentration de porteurs et la mobilité ont été mesurées à température ambiante et les résultats sont présentés sur la Figure 46. L'appareil permet également la mesure de la conductivité électrique. Pour chaque échantillon, elle est supérieure à celle mesurée précédemment et l'écart augmente à chaque fois, de moins de 3% pour A0-R30 jusqu'à 22% pour A0-R285.

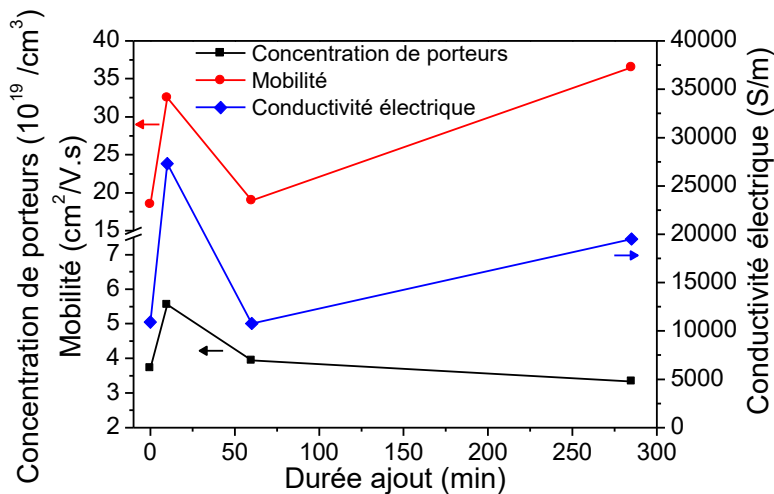


Figure 46 – Concentration de porteurs, mobilité et conductivité électrique en fonction de la durée d'ajout du réducteur à température ambiante.

Les concentrations de porteur sont comprises entre  $3,3 \cdot 10^{19}$  et  $5,6 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$  pour l'ensemble des échantillons. Elles se trouvent dans la fourchette correspondant aux ZT les plus élevés d'après la théorie (cf. chapitre 1). Elle augmente entre A0-R30 et A10-R30 puis diminue constamment pour les deux derniers.

Les mobilités de ces échantillons varient entre 18,5 et 36,5  $\text{cm}^2/\text{V.s}$  ; des mobilités plutôt faibles comparées à celles provenant d'autres échantillons de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  provenant de synthèse en solution

qui sont plutôt de l'ordre de  $100/200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  [HON16]. La mobilité augmente entre A0-R30 et A10-R30 puis diminue pour A60-R30 avant d'augmenter à nouveau pour A285-R30.

La bonne conductivité électrique de A10-R30 est due au cumul d'une concentration de porteurs plus élevée ainsi qu'à une mobilité plus grande. L'augmentation de la conductivité électrique de A285-R30 par rapport à A60-R30 est liée à une meilleure mobilité qui est quasiment le double.

On a vu dans le chapitre 1 que le coefficient Seebeck est inversement proportionnel à la concentration de porteurs or le coefficient Seebeck croît continuellement avec l'allongement de la durée d'ajout, ce qui ne correspond pas aux observations sur la concentration de porteurs. Cependant, le coefficient Seebeck est également dépendant de la masse effective des porteurs qui intervient aussi dans la mobilité (cf. chapitre 1). La durée d'ajout n'influe donc pas seulement sur la taille des particules mais également sur le dopage du matériau.

Le comportement en température de la conductivité électrique est similaire à celui d'un semi-conducteur non-dégénéré [SON12B]. Alors qu'un comportement métallique (décroissance de la conductivité électrique avec l'élévation de la température) est attendu pour des matériaux  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de type n [BOS07], des comportements équivalents sont trouvés pour d'autres matériaux à base de tellure de bismuth [SON12B][SCH09][ZHA10B][SCH10]. D'après les différentes publications, ce phénomène peut être expliqué par la diffusion des charges aux interfaces. Lorsque la diffusion majoritaire des charges dans le matériau est liée à la barrière de potentiel  $E_B$ , la conductivité électrique peut s'exprimer comme  $\sigma(T) \propto T^{-1/2} \exp(-E_B/k_B T)$  [SON12B]. Ainsi, pour certaines températures et certaines barrières de potentiel aux joints de grain, la conductivité électrique peut augmenter avec l'élévation de la température.

Le comportement du coefficient Seebeck qui augmente lorsque la taille des grains augmente reste pour le moment non expliqué. Une étude théorique réalisée sur un matériau thermoélectrique polycristallin montre que le coefficient Seebeck augmente lorsque la taille des grains diminue [GAO10], cette tendance va à l'encontre des résultats expérimentaux obtenus dans le cas présent.

Les résultats de A0-R30 sont comparés avec ceux de l'échantillon de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de la publication [MIN13] qui correspondent tous les deux à une synthèse similaire mais à une mise en forme par *Spark Plasma Sintering* (SPS) pour le dernier. Alors que le facteur de puissance de A0-R30 est de  $\sim 0,13 \cdot 10^{-4} \text{ W/m.K}^2$  à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  celui de l'échantillon de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  vaut  $\sim 0,8 \text{ W/m.K}^2$  soit environ 6 fois plus. Cette différence provient de la conductivité électrique qui est 4 fois supérieure mais aussi du coefficient Seebeck dont la valeur est de  $\sim 140 \mu\text{V/K}$  contre  $112 \mu\text{V/K}$  pour A0-R30. L'évolution de la conductivité électrique est décroissante en fonction de la température tandis que l'inverse est observé pour A0-R30. Les éléments donnés ne permettent pas d'identifier une cause à ces écarts sachant que la densification est plus importante pour A0-R30 (89,5%) que pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (84%).

### 3.4.1.2 – Estimation de la précision du coefficient Seebeck

La possibilité a été donnée de mesurer le coefficient Seebeck de ces matériaux sur un autre instrument, permettant ainsi de comparer les valeurs obtenues précédemment. Cet instrument a été conçu et réalisé au sein du laboratoire de Chimie Métallurgique des Terres Rares (CMTR) de l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est (ICMPE) à Thiais. La description complète du système est présentée dans la littérature [ROU13].

La mesure sur l'appareil du laboratoire CMTR s'effectue sur des barreaux. Un lot spécifique d'échantillons a été réalisé à cette occasion. Les pastilles obtenues sont découpées en leur centre en barreaux d'environ 2 x 1 mm<sup>2</sup> de section et 13 mm de long à la scie à fil. Une comparaison de mesures entre échantillons de différents lots est disponible en annexe A.3.

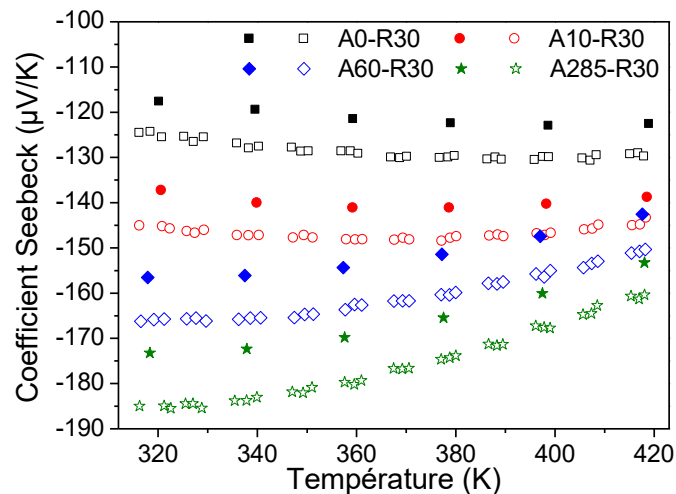


Figure 47 – Comparaison de la mesure du coefficient Seebeck entre l'appareil du laboratoire CMTR (symboles pleins) et celui du laboratoire de Thales (symboles vides).

Les quatre échantillons sont mesurés en température de 310 à 420 K sur les deux instruments. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 47 avec en symboles pleins les valeurs du laboratoire CMTR. Les valeurs mesurées dans les deux laboratoires sont négatives, ce qui correspond à des matériaux de type n comme attendu suite aux précédentes mesures. Chaque échantillon a un comportement défini par sa durée d'ajout mais qui est retrouvé sur les deux appareils. Cependant un écart sur les mesures est constaté. En valeurs absolues, nos résultats sont plus importants que ceux issus du laboratoire CMTR pour l'ensemble des échantillons. L'écart entre les valeurs varie de 3% à 6,6% avec une moyenne à 5,5%. L'incertitude sur leur mesure de coefficient Seebeck est estimée à ~3% [ROU13], ce qui est également le cas pour notre mesure.

### 3.4.2 – Conductivité thermique

La conductivité thermique est le dernier paramètre nécessaire au calcul du facteur de mérite. Son calcul nécessite de connaître la masse volumique (mesurée précédemment dans le chapitre), la capacité calorifique (155,5 J/kg.K, cf. chapitre 2) et la diffusivité thermique (cf. chapitre 2 pour la technique employée). Cette dernière n'ayant pu être mesurée qu'à température ambiante, la conductivité thermique est seulement calculée pour cette température.

La Figure 48 représente les valeurs de conductivité thermique en fonction de la durée d'ajout selon deux directions : perpendiculaire et parallèle au plan des échantillons. Indépendamment de la direction de la mesure, la conductivité thermique augmente avec l'allongement de l'ajout du réducteur. Cependant elle est plus élevée lorsque mesurée parallèlement au plan de l'échantillon. Selon cette orientation, la conductivité thermique varie de 0,52 W/m.K pour A0-R30 à 1,0 W/m.K pour A285-R30. Dans la direction perpendiculaire au plan, la conductivité thermique augmente de 0,35 W/m.K pour A0-R30 à 0,64 W/m.K pour A285-R30. Entre les valeurs extrêmes, la conductivité thermique est quasiment doublée.

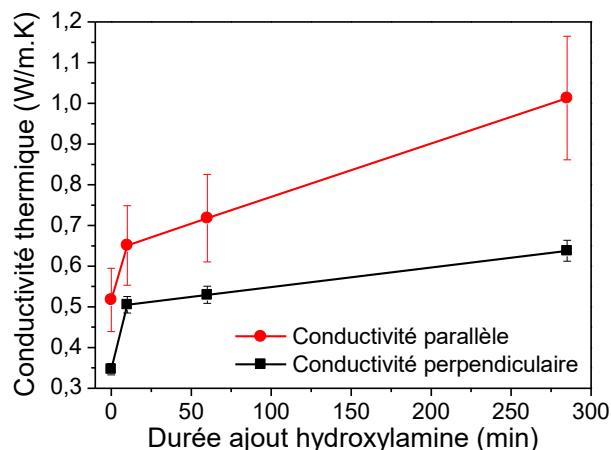


Figure 48 – Conductivités thermiques parallèle et perpendiculaire au plan de l'échantillon en fonction de la durée d'ajout du réducteur à température ambiante.

La taille déterminée par la durée d'ajout du réducteur influence la conductivité thermique : plus les dimensions sont grandes, donc moins de joints de grain, et plus la conductivité est importante. La différence de conductivité thermique entre les deux directions montre également la présence d'une anisotropie des massifs et donc d'une texturation. Ces informations peuvent être recoupées avec les observations effectuées précédemment en microscopie électronique et en DRX sur les échantillons. Sous l'action du pressage, les particules ont tendance à s'orienter perpendiculairement à la direction de pressage augmentant ainsi le nombre d'interfaces possibles selon cette direction. De plus, la DRX a révélé l'orientation préférentielle dans la direction [006]\* or celle-ci correspond à des plans atomiques (006) parallèles à la surface, donc perpendiculaires à la direction de pressage. L'anisotropie du matériau massif peut donc être en

partie reliée à l'effet provoqué par le rapport de forme des particules mais également par l'anisotropie du monocristal. L'augmentation plus rapide de la conductivité thermique parallèle par rapport à la conductivité perpendiculaire peut être reliée à la taille dans le plan des particules qui augmente plus rapidement que l'épaisseur et donc probablement à une diffusion réduite aux joints de grain.

Cette différence selon l'axe de mesure a déjà été observée dans la littérature [YAN10]. Yan et coll. ont d'ailleurs montré que cette anisotropie se retrouvait aussi sur la conductivité électrique mais pas de manière concluante sur le coefficient Seebeck. Les mesures effectuées perpendiculairement à la direction de pressage présentent des conductivités électriques et thermiques supérieures aux mesures effectuées parallèlement à la direction de pressage. L'augmentation de conductivité électrique est plus grande que celle de la conductivité thermique ce qui permet d'obtenir un facteur de mérite plus important.

Pour nos échantillons, la conductivité thermique parallèle est 30% à 60% supérieure à la conductivité thermique perpendiculaire. Ces écarts sont comparés avec des résultats d'anisotropie publiés.

Yan et coll. ont mesuré l'anisotropie sur des échantillons de  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  obtenus par *ball milling* et pressage à chaud [YAN10]. La conductivité thermique perpendiculaire au plan de l'échantillon est plus basse que la conductivité thermique parallèle. La conductivité thermique parallèle est supérieure de ~17% à température ambiante et de ~4% à 250 °C.

Kim et coll. ont regardé l'anisotropie sur un échantillon de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  obtenu par synthèse en solution puis compacté par SPS [KIM11]. Leurs conductivités thermiques sont plus grandes lorsqu'elles sont mesurées dans le plan de l'échantillon. Les écarts relevés sont de ~7% et ~15% respectivement à 25 °C et 300 °C.

Les échantillons synthétisés en solution puis mis en forme par SPS de Hong et coll. présentent des valeurs de conductivité thermique un peu plus importantes parallèlement au plan de l'échantillon que perpendiculairement [HON16]. L'écart représente moins de 4%.

Les écarts obtenus sur nos échantillons semblent relativement importants comparés à ceux issus de la littérature. Les raisons de ces écarts peuvent provenir de différences au niveau des méthodes employées, d'orientations différentes des grains dans le matériau massif mais également de la technique de mesure.

La méthode dérivée de la méthode « flash » utilisée pour déterminer la conductivité thermique des échantillons dans le plan étant moins classique que pour la détermination hors du plan, les résultats présentés ici doivent être pris avec précautions. Le chapitre 6 présente la démarche entreprise pour préciser ces valeurs.



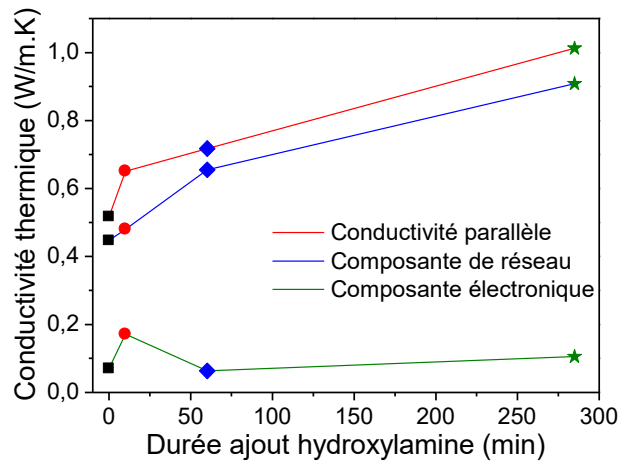


Figure 49 – Conductivité thermique parallèle avec ses composantes de réseau et électronique en fonction de la durée d’ajout du réducteur à température ambiante.

La Figure 49 regroupe la conductivité thermique parallèle avec ses différentes composantes de réseau et électronique. La conductivité thermique de réseau peut être obtenue en soustrayant la composante électronique à la conductivité thermique parallèle globale. Le calcul de la contribution électronique est effectué à partir de l’Équation 18 du chapitre 1 avec un nombre de Lorenz de  $2.10^{-8} \text{ V}^2\text{K}^2$ . Quel que soit l’échantillon, la plus grande part de la conductivité est due à sa composante de réseau, c’est-à-dire aux phonons. Alors que la conductivité de réseau des trois échantillons évolue de manière similaire à la conductivité thermique globale, ce n’est pas le cas pour celle de l’échantillon A10-R30. Cet échantillon bénéficie de la plus petite contribution de la composante de réseau dans sa conductivité thermique parallèle, probablement due aux tailles de grain les plus petites.

### 3.4.3 – Facteur de mérite

Résultant des trois paramètres obtenus précédemment, les valeurs du facteur de mérite ZT sont données sur la Figure 50. Elles sont calculées uniquement à 55°C puisqu’il n’a pas été possible de mesurer la conductivité thermique des échantillons en température. Après l’étude de nombreuses conductivités thermiques publiées pour des matériaux  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  nanostructurés, pour la plage de température 25-55 °C, la conductivité thermique reste stable voir décroît [MIN13][HON16][ZHA08].

Le ZT le plus élevé est obtenu pour l’échantillon A10-R30 avec un ZT de 0,24, une valeur trois fois supérieure à la valeur la plus faible obtenue pour A0-R30. La valeur diminue pour A60-R30 avant de ré-augmenter pour la durée d’ajout la plus longue à 0,17. Cet effet est obtenu suite au bon facteur de puissance présenté par cet échantillon pour cette température par rapport aux autres.

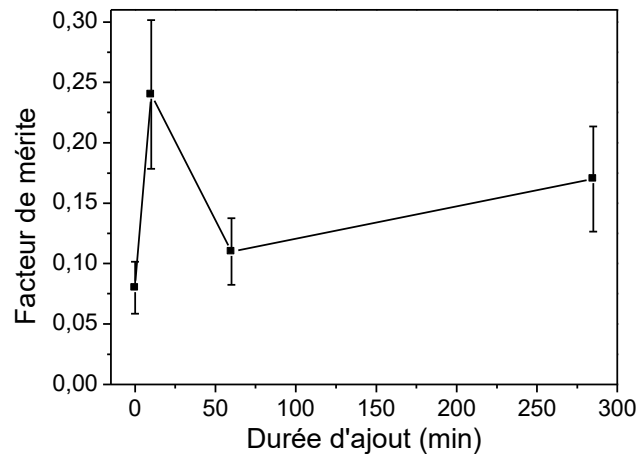


Figure 50 – Facteur de mérite pour les échantillons en fonction de la durée d'ajout à 55 °C.

L'échantillon de Min *et al.* correspondant à l'échantillon A0-R30 présente un ZT de  $\sim 0,41$  à 55°C, soit une valeur plus de quatre fois supérieure à A0-R30 [MIN13]. L'origine de cet écart provient de la différence de facteur de puissance entre les deux échantillons. Alors que souvent le fait d'avoir une bonne densification correspond à une bonne conductivité électrique, le cas inverse est observé ici, avec un échantillon A0-R30 plus dense que celui de Min *et al.* La différence proviendrait alors de la méthode de mise en forme utilisée, qui est dans leur cas du SPS.

Dans la publication de Soni *et al.*, un ZT de  $\sim 0,12$  à 30 °C a été mesuré sur leur échantillon de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [SON12]. Un facteur de mérite proche quoiqu'obtenu à une température plus basse. La densité et le coefficient Seebeck sont similaires et la différence provient d'une meilleure conductivité électrique qui compense une conductivité thermique plus élevée que celle de A0-R30. Leur échantillon est mis en forme par SPS à partir de particules hexagonales d'environ 2-3  $\mu\text{m}$  dans le plan et quelques dizaines de nanomètres en épaisseur. L'échantillon ayant à la base les tailles de particules les plus proches est A285-R30 qui présente un ZT de 0,17 à 55 °C, soit une valeur légèrement supérieure.

D'une manière plus globale, les échantillons issus du compactage d'une poudre par SPS ou pressage à chaud présentent souvent des ZT plus élevés que ceux mesurés sur nos échantillons [ZHA11][GUO16][HON16]. Pour ces publications, à 55 °C, le ZT est compris entre 0,3 et 0,6. Dans les différents cas, la différence provient de la conductivité électrique qui est beaucoup plus élevée. En revanche, les conductivités thermiques mesurées sur nos échantillons sont souvent plus faibles [HON16][ZHA11] mais ne compensent pas l'écart sur la conductivité électrique.

Afin de progresser dans la compréhension des limitations actuelles des performances de ces matériaux, l'étape de mise en forme devra être optimisée. On pourra en particulier s'attacher à préciser l'influence de la pression, de la température et de la durée de frittage sur les propriétés de transport des matériaux.

### 3.5 - Conclusion

L'étude menée dans ce chapitre consistait en la recherche d'un optimum au niveau des tailles de domaines cristallins. Pour cela, il a fallu identifier les paramètres du protocole de synthèse pouvant influencer sur la taille des particules, influence devant être conservée après mise en forme. L'obtention de particules de différentes tailles a pu être possible par ajustement d'un seul paramètre : la durée d'ajout du réducteur dans le milieu réactionnel. De plus, le choix de mettre en forme les échantillons par pressage en température a permis de conserver une variation de la taille dans les échantillons.

Les mesures des propriétés fonctionnelles ont été réalisées sur ces échantillons pressés à 200 °C. Le facteur de mérite le plus élevé, établi pour une seule température, a été calculé pour l'échantillon A10-R30. Il ne bénéficie pas de la conductivité thermique la plus faible mais a la conductivité électrique la plus forte qui lui permet d'obtenir un bon facteur de puissance.

La variation de la durée d'ajout du réducteur a entraîné des différences de tailles jusqu'à l'obtention du matériau massif. Cependant des différences ont également été observées au niveau de la densité des échantillons et des paramètres thermoélectriques en fonction de cette durée d'ajout qui ne sont pas simplement liées à une différence de taille. A travers le contrôle des conditions de synthèse, il est non seulement possible de contrôler la taille mais également les propriétés de transport des matériaux après mise en forme.

## **CHAPITRE 4 :**

### **Optimisation de la composition**

4.1 – INTERET D’OPTIMISER LA COMPOSITION .....	101
4.2 – SYNTHES ET MISES EN FORME.....	101
4.2.1 – Synthèses.....	101
4.2.1.1 – Méthode de la synthèse.....	101
4.2.1.2 – Synthèses des particules .....	102
4.2.2 – Mises en forme.....	105
4.3 – ASPECT COMPOSITION.....	106
4.4 – ASPECT FONCTIONNEL.....	113
4.4.1 – Le facteur de puissance.....	113
4.4.2 – La conductivité thermique.....	118
4.4.3 – Le facteur de mérite .....	120
4.5 – OPTIMISATION CUMULEE DE LA TAILLE ET DE LA COMPOSITION .....	123
4.5.1 – Influence de divers paramètres sur la structure.....	125
4.5.1.1 – Influence de la durée d’ajout .....	125
4.5.1.2 – Influence de la durée d’application de la pression à 200 °C.....	127
4.5.2 – Influence des divers paramètres sur les propriétés fonctionnelles .....	131
4.5.2.1 – Le facteur de puissance.....	132
4.5.2.2 – La conductivité thermique .....	137
4.5.2.3 – Le facteur de mérite.....	138
4.6 – CONCLUSION.....	139



Ce chapitre présente une étude dont l'objectif est la recherche d'un optimum en composition des matériaux synthétisés. On s'intéresse en particulier à l'influence de la composition du milieu réactionnel sur la composition et la morphologie des particules lors de l'étape de synthèse en solution. Nous verrons tout d'abord la faisabilité de cette réaction puis l'impact sur la structure des matériaux et pour finir l'influence sur les propriétés fonctionnelles après mise en forme.

## 4.1 – Intérêt d'optimiser la composition

Dans le chapitre 1, nous avons vu différentes options susceptibles d'augmenter le facteur de mérite. Parmi ces dernières, il est possible de réaliser des substitutions, des hétérostructures ou encore des alliages afin par exemple de créer des défauts ou d'ajuster plus favorablement les niveaux d'énergie dans le matériau. L'intérêt est donc d'ajuster au mieux la composition de notre matériau afin si possible d'améliorer les performances. Dans notre cas, la variation de composition est envisagée avec l'introduction de sélénium, élément déjà connu pour permettre une augmentation des performances. Dans les publications de [SON12] et [MIN13], leurs matériaux utilisent du sélénium : pour le premier, pour la réalisation d'alliages et pour le deuxième, pour la réalisation d'hétérostructures  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

## 4.2 – Synthèses et mises en forme

### 4.2.1 – Synthèses

#### 4.2.1.1 – Méthode de la synthèse

La réalisation d'échantillons avec diverses compositions se fait par ajustement des concentrations des différents sels précurseurs de bismuth, tellure et sélénium en fonction de la composition visée  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) (Figure 51). Afin de vérifier la faisabilité de cette démarche, quatre synthèses sont réalisées avec pour composition cible  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_1$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_1\text{Se}_2$  et  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  permettant ainsi de contrôler une large gamme de compositions. Pour ces synthèses, le réducteur de la réaction, l'hydroxylamine, est ajouté au milieu réactionnel par injection rapide à l'aide d'une ampoule de coulée puis la réaction se poursuit pendant 30 min. Ces synthèses permettront de vérifier que le protocole conduit effectivement à la variation du rapport tellure/sélénium et d'identifier le type de composition (alliage, hétérostructure...).

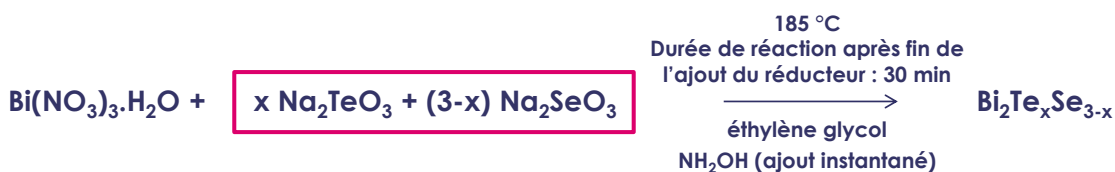


Figure 51 – Schéma de la réaction avec les paramètres utilisés.

### 4.2.1.2 – Synthèses des particules

L'influence de la variation de la concentration des sels précurseurs sur les phases présentes dans les matériaux synthétisés est étudiée par diffraction des rayons X (DRX). La caractérisation s'effectue sur des échantillons constitués de poudres compactées manuellement dans un portoir de mesure (Figure 52).

La Figure 52A compare les diffractogrammes de ces quatre échantillons avec les données des composés purs  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  issues des références ICDD (n° 01-080-6959 pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et n° 00-033-0214 pour  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ). Aucune phase inconnue n'est détectée et les phases détectées correspondent aux compositions des phases pures ou intermédiaires. L'évolution du ratio tellure/sélénium dans les compositions est observée plus précisément à l'aide de la diffraction sur les plans (006) et (015) représentés respectivement sur les Figure 52B et Figure 52C.

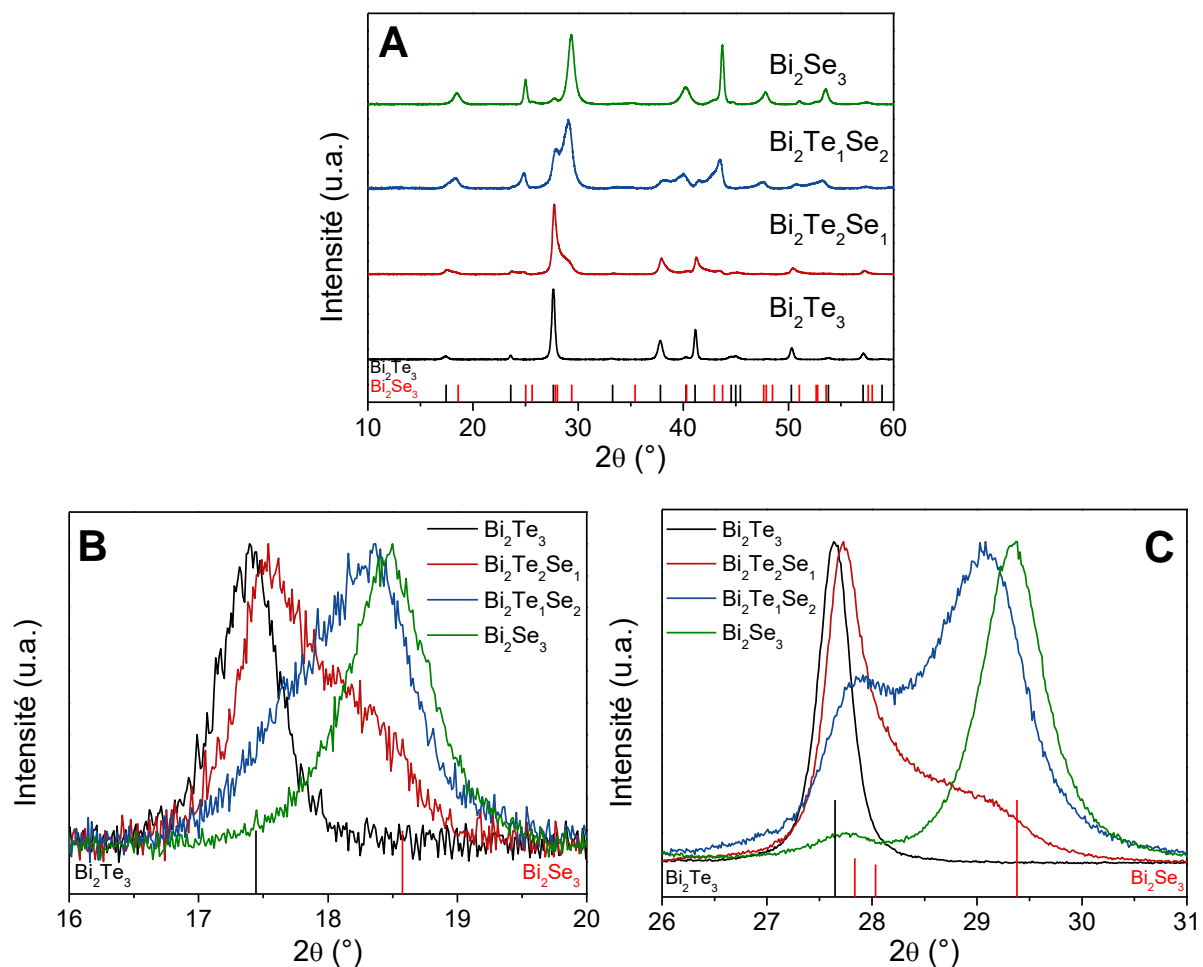


Figure 52 – Influence de la composition sur les diffractogrammes des produits de synthèse sous forme de poudre. Diffractogrammes A) général, B) des plans (006) et C) des plans (015).

En observant la Figure 52B, un décalage des pics est constaté vers des angles plus grands lorsque le pourcentage de sélénium dans l'échantillon augmente. Tandis que les composés purs,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , n'ont qu'un seul pic, les échantillons de compositions intermédiaires présentent un pic

avec des épaulements. Ce phénomène suggère la présence de plusieurs pics en lieu et place d'un seul pour les pics des compositions extrêmes et donc l'existence d'au moins deux phases.

La Figure 52C correspondant à la diffraction sur les plans (015) fait état d'un même décalage des pics vers les grands angles lorsque la proportion de sélénium augmente. De même, des épaulements sont remarqués sur les pics des compositions intermédiaires. Cependant ces derniers sont plus prononcés que sur les plans précédents, surtout pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_1\text{Se}_2$  qui fait apparaître un deuxième maximum au niveau de l'épaulement. Ce comportement favorise l'hypothèse de la coexistence de deux phases et non d'une seule comme attendue. Le pic de faible intensité détecté à  $\sim 27,8^\circ$  est un pic présent normalement sur le diffractogramme de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  pur correspondant aux plans (104) et ne reflète pas l'existence d'une seconde phase.

Le décalage observé des pics sur les deux plans précédents est cohérent avec la substitution des atomes de tellure par ceux de sélénium, de taille plus petite, conduisant ainsi à une diminution des dimensions de la maille.

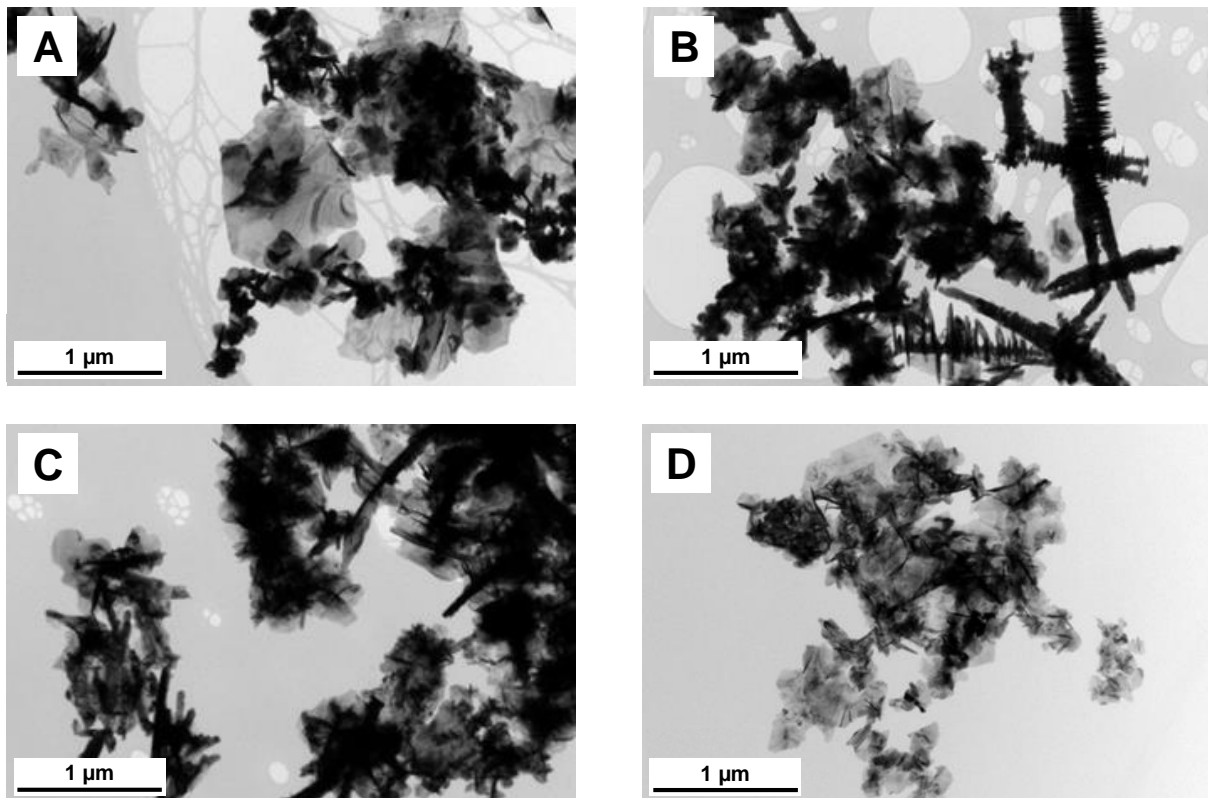


Figure 53 – Images MET des échantillons poudres de différentes compositions : A)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . B)  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_1$ . C)  $\text{Bi}_2\text{Te}_1\text{Se}_2$ . D)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

La morphologie des particules des quatre poudres synthétisées est observée par microscopie électronique à transmission (MET) (Figure 53).

Pour l'ensemble des compositions, les particules sont petites et fines mais ne présentent pas de formes particulières hormis un rapport de forme, qui avait déjà été constaté sur  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  pur



(chapitre précédent). Les épaisseurs mesurées sur ces particules vont de 5 nm à 25 nm. Du fait du type d'imagerie et de l'agrégation des particules, il n'a pas été possible d'identifier correctement les dimensions planaires de ces particules mais il est estimé qu'elles varient de plusieurs dizaines de nanomètres à quelques centaines de nanomètres. En tout cas, ces observations sont conformes aux remarques réalisées dans le cadre de l'étude sur les différentes durées d'ajout du réducteur. En particulier, contrairement à la durée d'ajout la plus longue du réducteur, la durée la plus courte (qui est employée pour les synthèses de cette partie) ne permet pas l'obtention majoritaire de particules hexagonales.

L'observation des compositions montre à nouveau la présence de structures particulières déjà constatées dans le cas des échantillons du chapitre précédent. Cette structure semble se composer d'une aiguille sur laquelle, perpendiculairement, se présentent des particules alignées. Alors que cela n'était pas évident lors des observations du chapitre 3, la présence d'une aiguille comme support des particules semble se vérifier (Figure 53B).

L'une de ces structures est montrée sur la Figure 54A dans le rectangle blanc. Une analyse cartographique par spectroscopie sélective en énergie (EDS) a pu être réalisée et les résultats en fonction des éléments bismuth, sélénium et tellure sont respectivement donnés sur la Figure 54B, la Figure 54C et la Figure 54D.

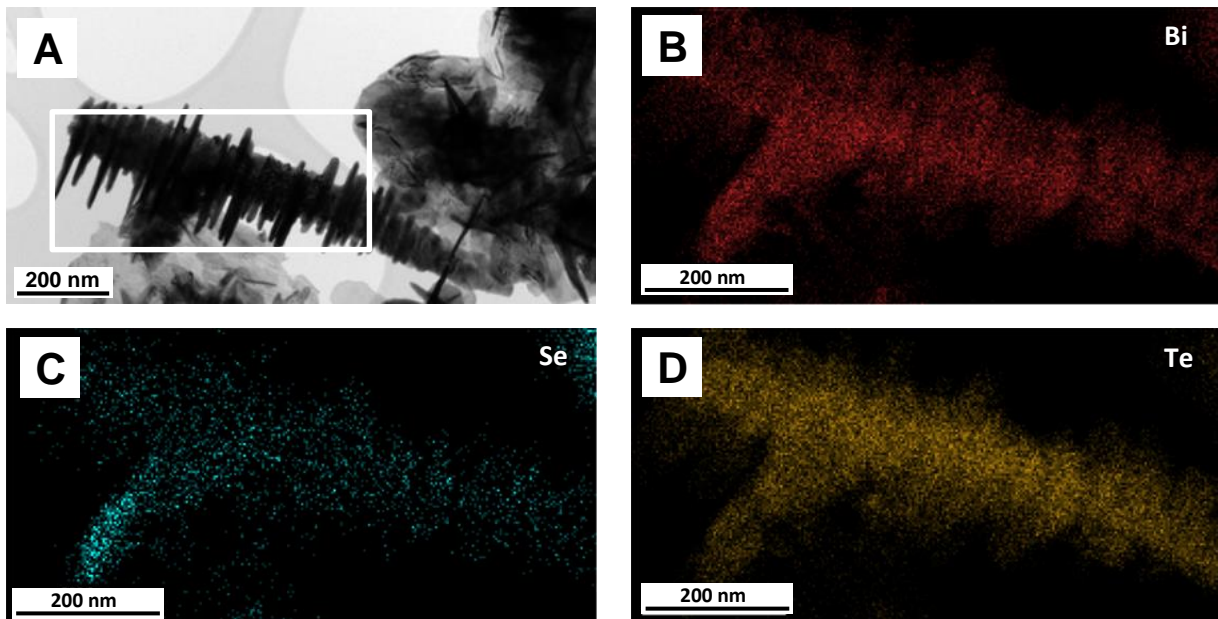


Figure 54 – A) Image MET de la poudre  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_1$ . Le rectangle blanc représente la zone analysée par EDS. B) Cartographie élémentaire du bismuth. C) Cartographie élémentaire du sélénium. D) Cartographie élémentaire du tellure.

La cartographie du sélénium montre deux zones dont l'une très pauvre correspondant à la partie de l'aiguille et des particules perpendiculaires. La seconde est plus riche et correspond à un enchevêtrement de particules. Les pourcentages mesurés des éléments bismuth, sélénium et tellure au niveau de la structure branche/assiettes sont respectivement 41%/1%/58%. Le faible

pourcentage relevé pour le sélénium souligne son absence dans la structure. En revanche, les pourcentages de bismuth et de tellure sont en accord avec la composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . La présence d'une aiguille de tellure n'a pu être vérifiée visuellement comme cela est parfois le cas pour certaines structures similaires [ZHA13]. Cependant la comparaison entre les Figure 53B et Figure 53C laisse penser à la présence d'une aiguille de tellure par l'intensité du signal de tellure selon l'axe de la structure comparée à celle du signal lorsque le tellure n'est pas au niveau de la structure. Si tel est le cas, l'aiguille de tellure, formée en premier, servirait de support de croissance pour des particules de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [DEN06]. L'orientation perpendiculaire s'effectue ainsi afin de minimiser les énergies mises en jeu [DEN06].

#### 4.2.2 – Mises en forme

Pour poursuivre l'étude, les poudres synthétisées précédemment sont compactées à 200 °C en forme de pastille. Les conditions utilisées sont décrites dans le chapitre 2. Les effets sur les phases seront observés par DRX et les diffractogrammes sont montrés sur la Figure 55.

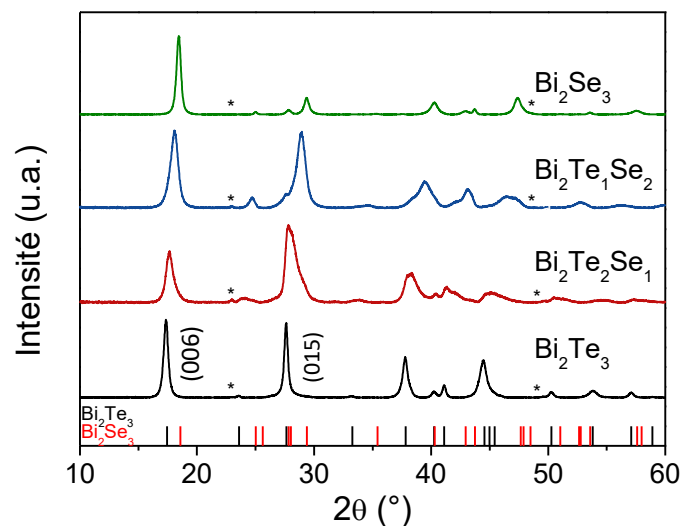


Figure 55 – Influence de la composition sur les diffractogrammes des échantillons compactés à 200 °C en forme de pastille. Le tellure métallique est identifiée par les étoiles.

La comparaison avec la base de données indique que les échantillons présentent toujours des phases correspondant à  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ou à  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ou à un intermédiaire. Cependant comme cela avait pu être observé dans le chapitre précédent, les échantillons après mise en forme présentent également une phase tellure sous forme de traces (un diffractogramme en échelle logarithmique est présenté dans l'annexe A.2). Pour l'ensemble des échantillons, l'orientation préférentielle est l'axe  $[006]^*$ .

L'étude des diffractogrammes montre une structure a priori complexe. Les plans (006) semblent montrer comme attendu un déplacement du pic de diffraction, cohérent avec la génération d'un alliage. D'autre part, on constate sur le pic de diffraction sur les plans (015) que la structure peut

être plus complexe : il est en effet possible de distinguer plusieurs pics. Ce comportement est étudié plus précisément ci-après.

### 4.3 – Aspect composition

Les phases identifiées au début de ce chapitre ne correspondent pas directement à la présence d'un alliage. En effet, un alliage aurait conduit à un déplacement d'un seul pic entre celui des phases pures de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . En revanche la synthèse uniquement de phases  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  à partir du mélange aurait effectivement donné deux pics mais centrés chacun sur leur position respective avec uniquement une variation d'intensité. Dans notre cas, nous avons pu observer deux pics dont les centres semblent mobiles et différents de ceux des matériaux purs. A première vue, on peut postuler que le matériau  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  est constitué de plusieurs phases  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  dont une serait riche en tellure et l'autre riche en sélénium.

Afin d'approfondir le point relevé précédemment sur les phases, de nouvelles compositions intermédiaires sont réalisées :  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  ;  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,2}\text{Se}_{0,8}$  ;  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1,8}\text{Se}_{1,2}$  et  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ . Ces quatre nouvelles compositions et les quatre précédentes, soit un total de huit compositions différentes, sont étudiées par DRX sous la forme d'une poudre, d'une pastille pressée à température ambiante et d'une pastille compactée à 200 °C. Les diffractogrammes des poudres de ces nouvelles compositions, correspondant à des phases apparentées à  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ou  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ou d'un de leurs dérivés, ne sont pas représentés pour des soucis de clarté. En revanche, les diffractogrammes représentant les plans (006) et (015) seront représentés dans chaque cas.

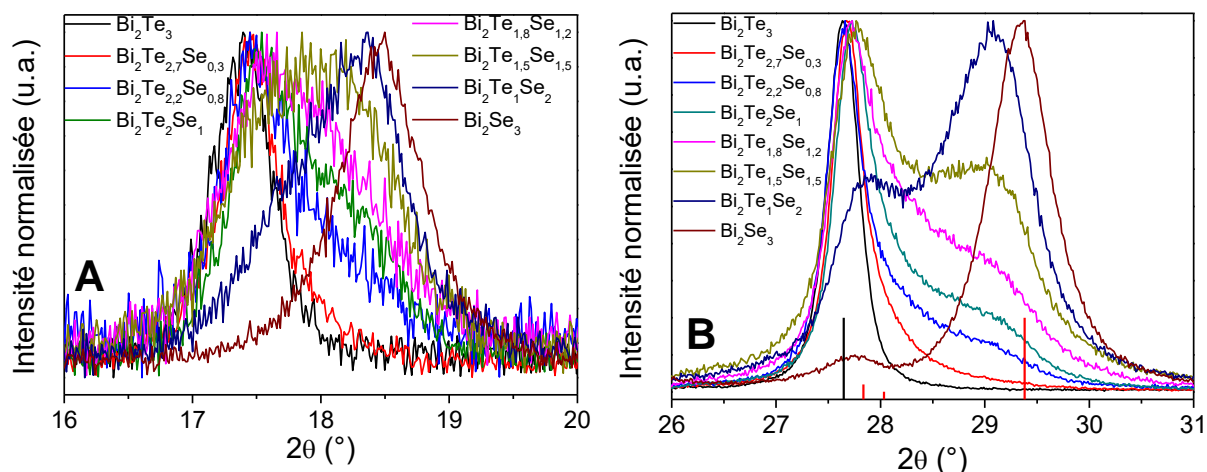


Figure 56 – Diffractogrammes normalisés des échantillons en poudre de différentes compositions. A) Plans (006). B) Plans (015).

La Figure 56A et la Figure 56B représentent respectivement les raies (006) et (015) pour les échantillons en forme de poudre. Les pics (006) étant relativement peu intenses pour les différentes compositions, le bruit de mesure détériore la qualité d'affichage des pics. On observe pour ces plans qu'une proportion de sélénium de plus en plus importante dans la composition

entraîne l'apparition d'un épaulement de plus en plus marqué jusqu'à conduire au déplacement du pic vers des angles plus grands.

Pour étudier le profil de raies de ces plans, l'ajustement d'une fonction par la méthode des moindres carrés est employé afin d'analyser les pics présents dans l'enveloppe. La fonction utilisée, appelée pseudo-fonction de Voigt, est la combinaison linéaire d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne possédant le même sommet. Des exemples d'ajustement sont présentés en annexe A.4. Le meilleur ajustement pour ces diffractogrammes est obtenu pour deux raies.

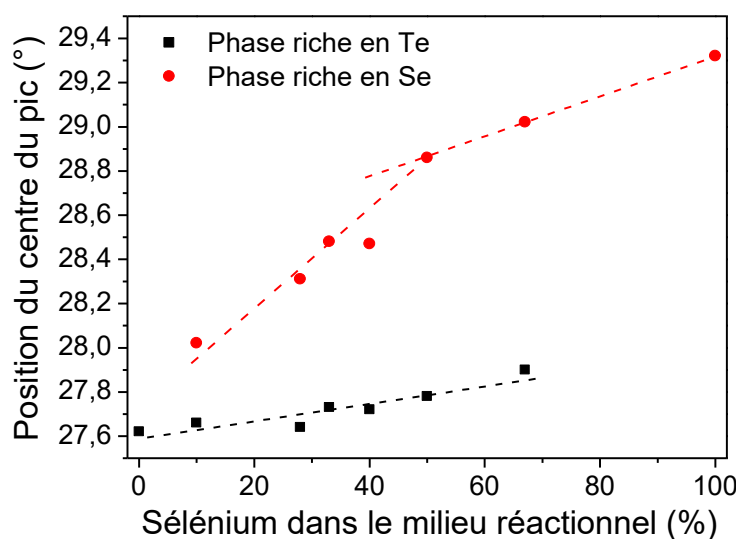


Figure 57 – Evolution du centre des pics de diffraction des plans (015) après ajustement en fonction du pourcentage de sélénium dans le milieu réactionnel pour les échantillons sous forme de poudres.

La position des pics obtenue après ajustement est tracée en fonction du pourcentage de sélénium dans les compositions (Figure 57). Deux comportements distincts sont observés.

Le premier correspond aux points noirs et s'apparente à des phases « riches » en tellure. En effet les pics représentant ces phases sont faiblement décalés avec le pourcentage croissant de sélénium. Cependant l'absence de compositions entre  $\text{Bi}_2\text{Te}_1\text{Se}_2$  et  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ne permet pas de supposer d'un comportement particulier de cette phase pour un pourcentage en sélénium supérieur à 66%.

Le second comportement correspond à des phases considérées comme « riches » en sélénium. Il évolue selon deux tendances linéaires dont la transition s'effectue dans un domaine de compositions compris entre 28 et 50% de sélénium. La position du pic pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_1$  ne permet pas d'affiner cette gamme. En dessous de cette composition de transition, l'évolution est caractérisée par une forte pente associée au décalage « rapide » du pic vers les grands angles. Au-delà de cette composition, la pente est plus douce. Un décalage vers les grands angles d'un pic correspond à une diminution du paramètre de maille. De plus, la structure de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  présente deux sites différents pour l'atome de tellure que ses voisins ne soient que des atomes de bismuth ou qu'il y ait également des atomes de tellure (cf. chapitre 2). Le remplacement d'un

atome de tellure par un atome de sélénium en site 2 entraîne une contraction plus forte de la maille du fait de la nature iono-covalente des liaisons. L'évolution observée dans le cas de la phase riche en sélénium serait un remplacement préférentiel de l'atome de tellure placé en site 2.

Pour poursuivre ces investigations, les mêmes travaux d'analyse sont effectués sur des échantillons sous forme de pastilles pressées à température ambiante. L'étude des raies (006) des échantillons sous forme de poudre est difficile compte tenu de leur faible intensité. La pression appliquée lors de cette mise en forme est relativement élevée pour permettre suffisamment de tenue à l'échantillon et pourrait permettre l'obtention d'une raie (006) plus intense et donc potentiellement plus exploitable.

Le diffractogramme complet des différents échantillons ne présente pas d'apparition ou de disparition de phases suite à cette mise en forme par rapport à celui de la poudre. Afin d'étudier plus précisément l'évolution dans la seconde moitié des compositions, des compositions supplémentaires ont été réalisées. Cependant pour alléger la visibilité des courbes, uniquement les compositions utilisées tout au long de ce chapitre sont représentées sur les diffractogrammes des plans (006) et (015) (Figure 58A et Figure 58B).

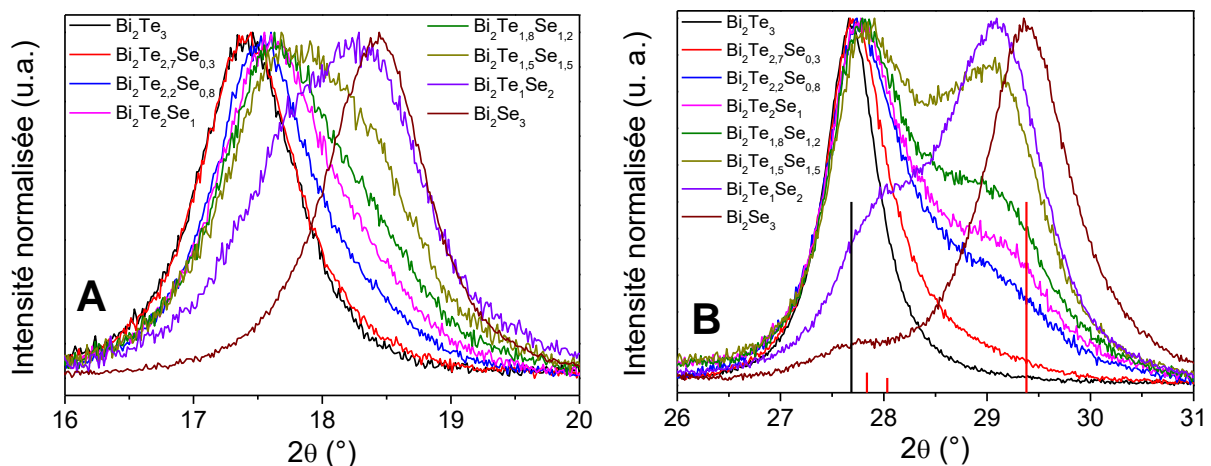


Figure 58 – Diffractogrammes des pastilles pressées à température ambiante pour différentes compositions. A) Plans (006). B) Plans (015).

Après mise en forme à température ambiante, pour chacun des plans, les épaulements des pics pour les compositions intermédiaires sont toujours présents.

L'intensité de la raie (006) étant plus importante pour l'ensemble des échantillons, la Figure 58A, représentant les diffractogrammes sur ces plans, gagne en clarté. On observe un épaulement grandissant à la droite du pic à faible teneur en sélénium puis pour les compositions à plus de 50% en sélénium, l'épaulement devient un pic avec nouvel épaulement à gauche.

La Figure 58B correspond à la raie (015). L'évolution constatée selon la composition pour la raie (006) est également présente pour cette raie. Le meilleur ajustement est trouvé pour deux pics

comme cela était le cas des poudres. Le tracé de la position de ces pics en fonction du pourcentage de sélénium est représenté sur la Figure 59. De nouvelles compositions complètent l'échantillonnage avec deux nouvelles compositions à 5% et 20% de sélénium et trois autres comprises entre 66% et 100% de sélénium.

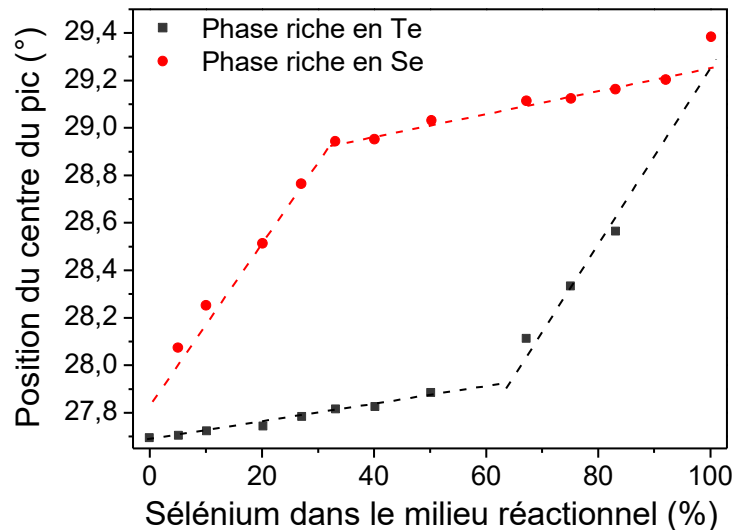


Figure 59 – Evolution du centre des pics des plans (015) après ajustement en fonction du pourcentage de sélénium dans le milieu réactionnel pour les échantillons sous forme de pastilles pressées à température ambiante.

Deux comportements sont à nouveau observés, très similaires à ceux constatés dans le cas de la poudre : l'un concernant une phase riche en tellure et l'autre, une phase riche en sélénium. Dans le cas de la phase riche en tellure, on retrouve un déplacement lent et linéaire vers des angles plus grands jusqu'aux environs de 60-65% de sélénium. Au-delà de cette composition, le déplacement se poursuit dans le même sens mais plus rapidement. L'absence de ces compositions pour la poudre n'avait pas permis d'identifier un comportement sur cette portion. Dans le cas de la phase riche en sélénium, le comportement observé précédemment dans le cas de la poudre est retrouvé : deux portions linéaires, la première évoluant rapidement et la seconde plus lentement. Pour ces échantillons, le point d'inflexion entre les deux portions est trouvé pour une composition comprenant 33% de sélénium, soit  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_1$ .

Pour comprendre cette évolution, on observe la structure du matériau. Comme il a été vu dans le chapitre 2, le tellure de bismuth possède deux sites différents pour le tellure en fonction de son environnement. Les atomes en site (1) représentent 67% des positions et ont pour voisin soit un atome de tellure, soit un atome de bismuth. Les atomes en site (2) représentent 33% des positions possibles et ont pour voisins uniquement des atomes de bismuth. La position des points d'inflexion suggère une corrélation avec le taux de substitution de chaque site. La Figure 60 représente l'évolution supposée en fonction de la phase dite riche en tellure et celle dite riche en sélénium.

- Phase « riche » en sélénium : les atomes de sélénium substituent d'abord les atomes de tellure en site (2) jusqu'à une composition de 33% en sélénium. Au-delà les sites (1) sont remplis aléatoirement jusqu'à obtenir  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .
- Phase « riche » en tellure : les atomes de sélénium substituent d'abord les atomes en site (2) jusqu'à une composition de 67% en sélénium et ensuite les atomes en site (1) pour obtenir  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

La variation de la position du pic est plus marquée lorsque l'hypothèse est un remplacement d'un atome en site (2) parce que les deux liaisons sont iono-covalentes et que l'atome de sélénium est plus petit favorisant un rétrécissement plus important de la maille.

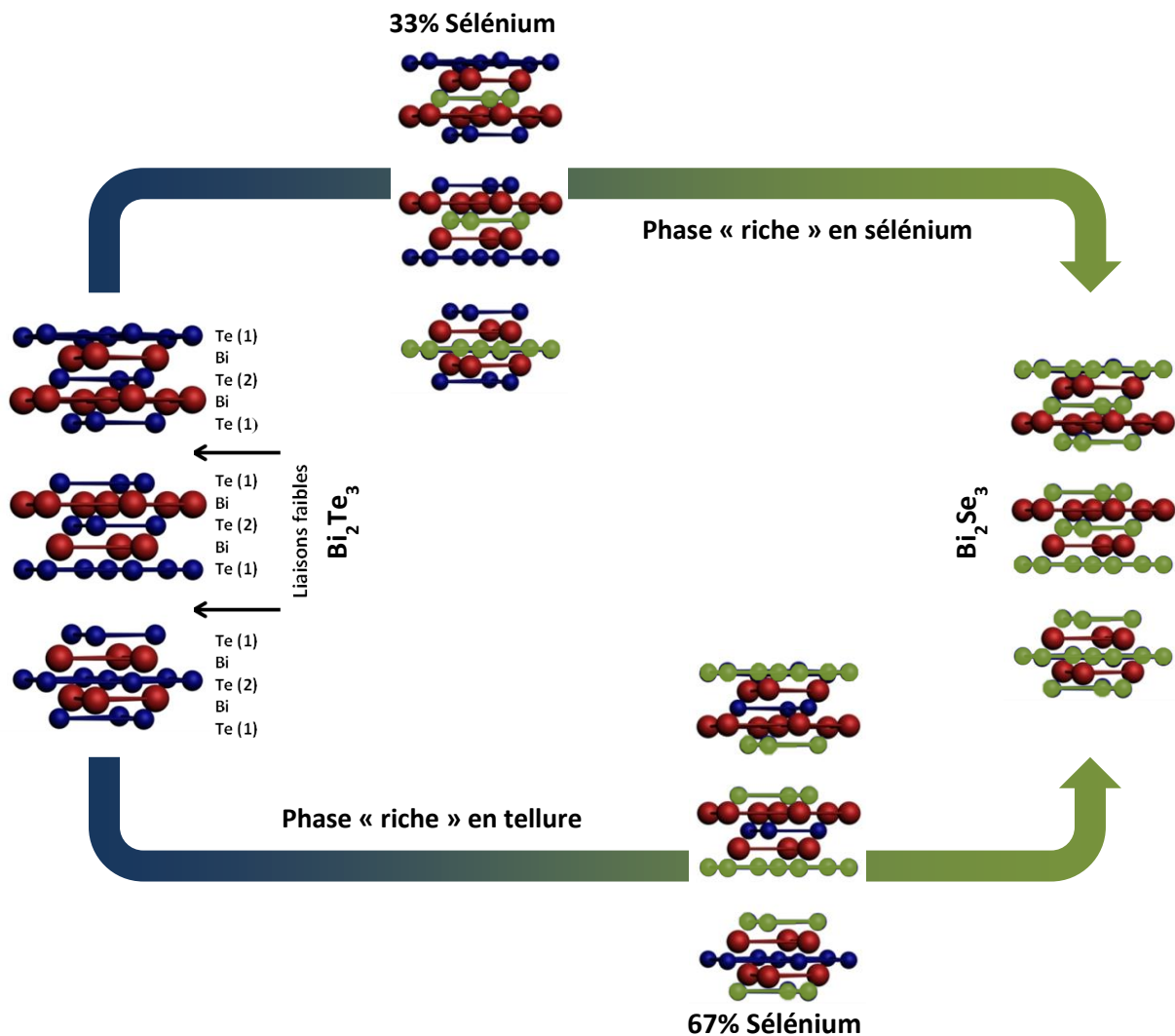


Figure 60 – Schématisation de l'évolution de la structure en fonction de la composition selon les deux phases observées en DRX. En rouge, les atomes de bismuth ; en bleu, les atomes de tellure et en vert, les atomes de sélénium.

La présence de plusieurs phases semble se retrouver dans certaines publications [SON12][LIU17][HON16]. Le point commun entre ces différentes publications est que les

matériaux sont obtenus par des synthèses en solution, mais aucune ne présente une étude précise de ce comportement particulier, justifiant la forme par un élargissement lié à la petite taille des particules ou par un désordre dans la structure lié à la présence du sélénium [SON12][LIU17].

Pour finir cette étude, les analyses sont réalisées sur des échantillons en forme de pastille pressée à 200 °C. Les diffractogrammes globaux ne sont pas représentés toujours pour des soucis de clarté. L'ensemble des échantillons présente des phases identifiables à  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  ainsi qu'une phase tellure métallique sous forme de traces (cf. annexe A.2). Les phases observées  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  correspondent toujours à  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ou  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  pour les composés purs et à des compositions intermédiaires pour les autres. Les diffractogrammes des plans (006) et (015) sont représentés sur les Figure 61A et Figure 61B.

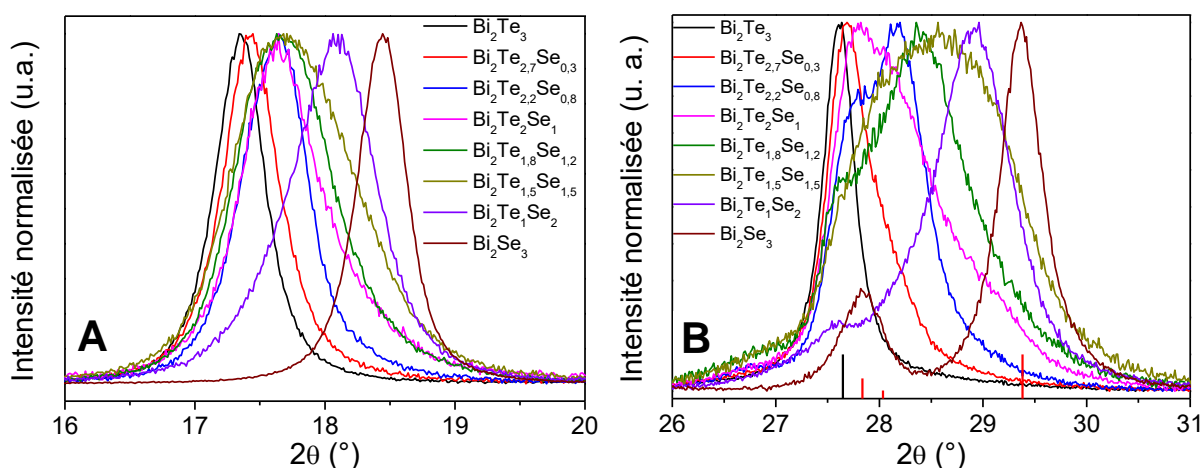


Figure 61 – Diffractogrammes des échantillons sous forme d'une pastille pressée à chaud de différentes compositions. A) Plan (006). B) Plan (015).

Le profil de raies de ces échantillons pressés à chaud diffère de celui observé pour la poudre ou les échantillons pressés à température ambiante. Pour la raie (006), les épaulements observés précédemment tendent à disparaître pour laisser la place à un pic plus large et plus symétrique. Cette observation est également valable pour la raie (015). Le cas des compositions comprenant un pourcentage élevé en sélénium, typiquement  $\text{Bi}_2\text{Te}_1\text{Se}_2$  et  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , est particulier puisque la phase  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  possède des raies à des emplacements proches de celle de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (plans (104) à  $\sim 27,8^\circ$ ). En revanche, si nous prenons l'exemple de la composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ , l'ensemble de deux pics disparaît au profit d'un seul plus large. Par ailleurs, les ajustements de fonctions effectués sur ces courbes correspondent à la présence de trois pics plutôt que de deux comme dans les cas précédents.

L'évolution du centre des pics ajustés en fonction du pourcentage de sélénium est représentée sur la Figure 62. En plus des phases considérées comme « riche » en tellure et « riche » en sélénium, une troisième phase intermédiaire est maintenant présente. Les phases riches en tellure et en sélénium ne suivent plus les comportements identifiés auparavant et aucun



nouveau comportement précis se dessine pour ces phases. En revanche, la troisième et nouvelle phase suit une évolution linéaire en fonction du pourcentage de sélénium depuis  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  jusqu'à  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Certains de ces points sont comparés aux valeurs issues de la base de données ICDD pour différentes compositions ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_1$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_1\text{Se}_2$  et  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ). Les deux positionnements sont plutôt en accord et tendent à confirmer l'obtention d'une phase caractérisée par une substitution aléatoire du tellure par le sélénium.

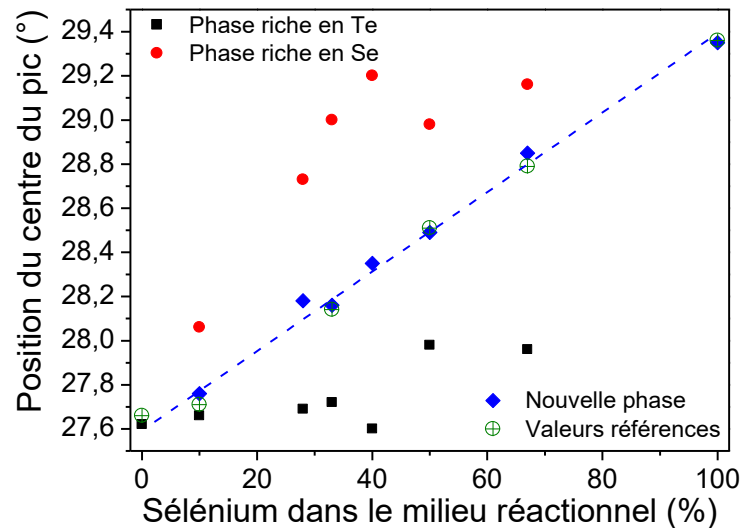


Figure 62 – Evolution du centre des pics de diffraction sur les plans (015) après ajustement en fonction du pourcentage de sélénium dans le milieu réactionnel pour les échantillons sous forme de pastilles pressées à 200 °C.

Le chauffage permet une homogénéisation de l'échantillon. Par son action, la phase riche en tellure et celle riche en sélénium ont tendance à disparaître au profit d'une phase unique correspondant à une substitution aléatoire des atomes de tellure par ceux de sélénium (similaire à ce qui est obtenu par un processus de fusion). Ici, l'évolution n'est pas complète et la phase homogène coexiste avec les deux phases initiales : trois phases sont présentes dans les échantillons. On peut nuancer cependant la présence de trois pics par la possibilité d'en avoir plus dans l'enveloppe correspondant à la présence d'un gradient de concentration dans le matériau, ce qui est difficile à confirmer par un ajustement.

Pour compléter cette étude sur les phases, les échantillons pressés à chaud ont été analysés par EDS. Cette analyse permet de quantifier la concentration de chaque élément et d'en déduire une composition et ainsi voir si ces modifications de phases et le pressage à chaud n'ont pas entraîné d'importantes variations par rapport aux compositions cibles initiales. Les rendements élevés des synthèses valident l'hypothèse qu'au niveau de la poudre, malgré la présence de différentes phases, à une large échelle la composition correspondant au ratio des précurseurs est présente. Les valeurs mesurées ainsi que la composition correspondante pour chaque échantillon sont présentées dans le Tableau 9 ci-dessous. Les compositions calculées sont en adéquation avec les compositions recherchées lors de la réalisation des synthèses.

Tableau 9 – Compositions des échantillons pressés à chaud déterminées par EDS.

Echantillon	Pourcentage atomique (%)			Compositions
	Bi	Te	Se	
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	$40,7 \pm 0,3$	$59,3 \pm 0,3$		$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,91}$
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	$39,6 \pm 0,6$	$55,2 \pm 0,3$	$5,2 \pm 0,7$	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,79}\text{Se}_{0,26}$
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,2}\text{Se}_{0,8}$	$40,1 \pm 0,1$	$43,9 \pm 0,3$	$16,0 \pm 0,2$	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,19}\text{Se}_{0,80}$
$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_1$	$39,7 \pm 0,2$	$40,1 \pm 0,4$	$20,2 \pm 0,3$	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,02}\text{Se}_{1,02}$
$\text{Bi}_2\text{Te}_{1,8}\text{Se}_{1,2}$	$39,5 \pm 0,1$	$35,1 \pm 0,7$	$25,5 \pm 0,6$	$\text{Bi}_2\text{Te}_{1,78}\text{Se}_{1,29}$
$\text{Bi}_2\text{Te}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$	$40,5 \pm 0,2$	$31,5 \pm 1,8$	$28,2 \pm 1,9$	$\text{Bi}_2\text{Te}_{1,56}\text{Se}_{1,40}$
$\text{Bi}_2\text{Te}_1\text{Se}_2$	$40,1 \pm 0,3$	$19,0 \pm 1,8$	$41,0 \pm 1,6$	$\text{Bi}_2\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{2,04}$
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	$40,3 \pm 0,1$		$59,7 \pm 0,1$	$\text{Bi}_2\text{Se}_{2,96}$

Au cours de cette partie, des échantillons de différentes compositions et selon différentes mises en forme ont été étudiés par DRX, en se concentrant sur le comportement selon les plans (015). Cela a mis en évidence, pour les matériaux qui ne sont pas purs, la présence de deux phases, l'une riche en tellure et la seconde riche en sélénium, sur les matériaux après synthèses. L'évolution de ces phases en fonction de la composition en sélénium laisse penser à une substitution préférentielle des atomes de tellure par ceux de sélénium.

Le compactage à chaud influe sur ces phases et tend à homogénéiser le matériau. Une troisième phase apparaît qui correspond à une substitution aléatoire des atomes de tellure. La présence de ces trois phases dans le matériau est originale. La question de l'impact de ces phases sur la conductivité thermique de l'échantillon se pose.

## 4.4 – Aspect fonctionnel

Après avoir observé la structure des matériaux et l'évolution des phases en fonction de la composition, nous nous intéressons maintenant à la caractérisation fonctionnelle de ces échantillons. On peut s'interroger sur l'influence sur les propriétés des matériaux de l'ajout de sélénium et de la présence de plusieurs phases dans les échantillons.

### 4.4.1 – Le facteur de puissance

La conductivité électrique et le coefficient Seebeck de ces échantillons sont mesurés afin de calculer le facteur de puissance. La mesure de chacune des grandeurs est effectuée simultanément sur des échantillons pressés à 200 °C en forme de pastille, selon une direction parallèle au plan. De plus amples détails concernant l'appareil et sa mesure sont donnés dans le

chapitre 2. Ces grandeurs sont observées en fonction de la température mais également en fonction du pourcentage de sélénium dans les matériaux.

La conductivité électrique en fonction de la température est représentée sur la Figure 63A. Elle augmente, quel que soit la composition de l'échantillon, avec l'élévation de la température sur la gamme mesurée. La présence de sélénium dans les compositions permet d'obtenir des conductivités plus grandes qu'en son absence. Tandis que la majorité de ces échantillons possède une conductivité comprise entre  $1,2 \cdot 10^4$  et  $1,9 \cdot 10^4$  S/m, deux compositions,  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1,8}\text{Se}_{1,2}$  et  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$  se démarquent par des valeurs supérieures à  $2,1 \cdot 10^4$  S/m.

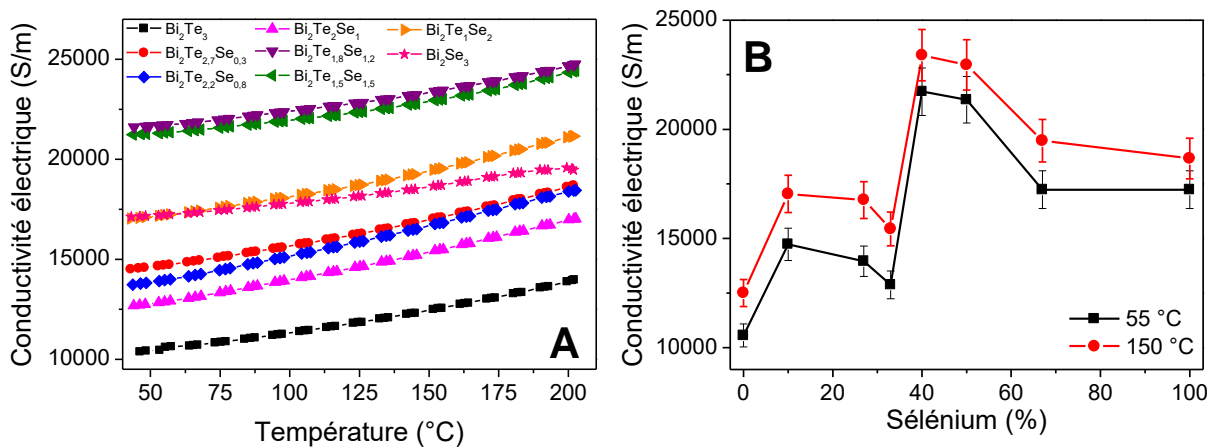


Figure 63 – Echantillons de compositions variables compactés à 200 °C. A) Conductivité électrique en fonction de la température. B) Conductivité électrique en fonction du pourcentage de sélénium à 55 °C et 150 °C.

La Figure 63B montre la conductivité électrique en fonction du taux de sélénium dans les matériaux. La conductivité électrique à 55 °C augmente dès que du sélénium est substitué au tellure dans le matériau. Un maximum local de  $1,47 \cdot 10^4$  S/m est obtenu pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  entre 0% et 33% de sélénium. Puis un maximum global de  $2,17 \cdot 10^4$  S/m est atteint pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1,8}\text{Se}_{1,2}$ , avant de voir sa conductivité diminuer et se stabiliser pour les dernières compositions. Les conductivités électriques à 150 °C sont plus élevées mais suivent la même évolution. La mesure de l'échantillon  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1,8}\text{Se}_{1,2}$  donne une valeur de  $2,34 \cdot 10^4$  S/m, soit une augmentation de ~8% par rapport à la valeur à 55 °C.

La Figure 64A montre le coefficient Seebeck  $S$  de ces différents échantillons en fonction de la température. Les valeurs négatives du coefficient confirment l'obtention de matériaux de type n indifféremment du ratio tellure/sélénium dans les compositions.

L'évolution du paramètre en fonction de la température est variable selon la composition. Seules les compositions  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  ont leur maximum en valeur absolue sur la gamme de température respectivement à ~120 °C et à ~145 °C. Pour les autres compositions, quel que soit le taux de sélénium, la valeur absolue de  $S$  est d'autant plus grande que la température l'est aussi et leur maximum n'est pas atteint sur la plage de température étudiée.

De plus, une faible augmentation de la proportion de sélénium permet d'améliorer les valeurs du coefficient Seebeck mais au-delà de 28% de sélénium, les résultats décroissent. C'est ainsi que les valeurs maximales sont obtenues pour la composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,2}\text{Se}_{0,8}$ .

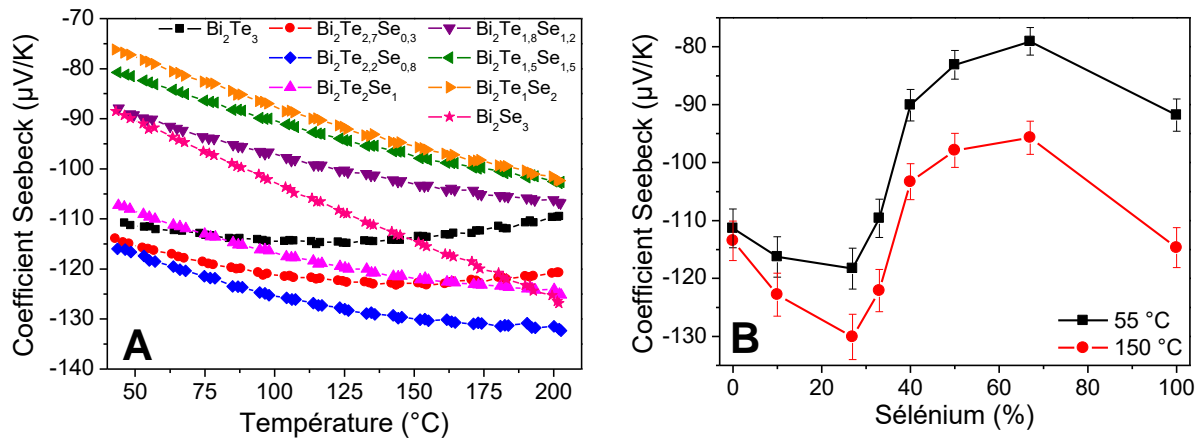


Figure 64 – Echantillons de compositions variables compactés à 200 °C. A) Coefficient Seebeck en fonction de la température. B) Coefficient Seebeck en fonction du pourcentage de sélénium à 55 °C et 150 °C.

Concernant le coefficient Seebeck en fonction du taux de sélénium à 55 °C (Figure 64B), il augmente pour les deux premières compositions mêlant tellure et sélénium puis il diminue continuellement jusqu'à la composition contenant 67% de sélénium et avant d'augmenter à nouveau pour  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . L'évolution du coefficient Seebeck en fonction de la composition à 150 °C est identique. Le maximum en valeur absolue est atteint pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,2}\text{Se}_{0,8}$  avec une valeur de -118 μV/K et de -130 μV/K respectivement à 55 °C et 150 °C.

Le facteur de puissance résultant de ces deux grandeurs est tracé en fonction de la température sur la Figure 65A. Rappelons que le facteur de puissance correspond au numérateur du facteur de mérite, c'est-à-dire au produit de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck élevé au carré.

Comme observé pour le coefficient Seebeck, le facteur de puissance semble augmenter avec un taux croissant de sélénium lorsque la température s'élève. Seuls les échantillons  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  atteignent leur maximum sur la plage de température étudiée. Cela provient du fait que le maximum de leur coefficient Seebeck est atteint sur cette plage.

Jusqu'à 80 °C, les compositions  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  et  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,2}\text{Se}_{0,8}$  sont très proches, à l'avantage de la première grâce à une conductivité électrique supérieure. Cependant, au-dessus de cette température, c'est la seconde composition qui possède le facteur de puissance le plus élevé.

Comparé à  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , globalement l'ajout de sélénium permet d'obtenir des facteurs de puissance plus importants.

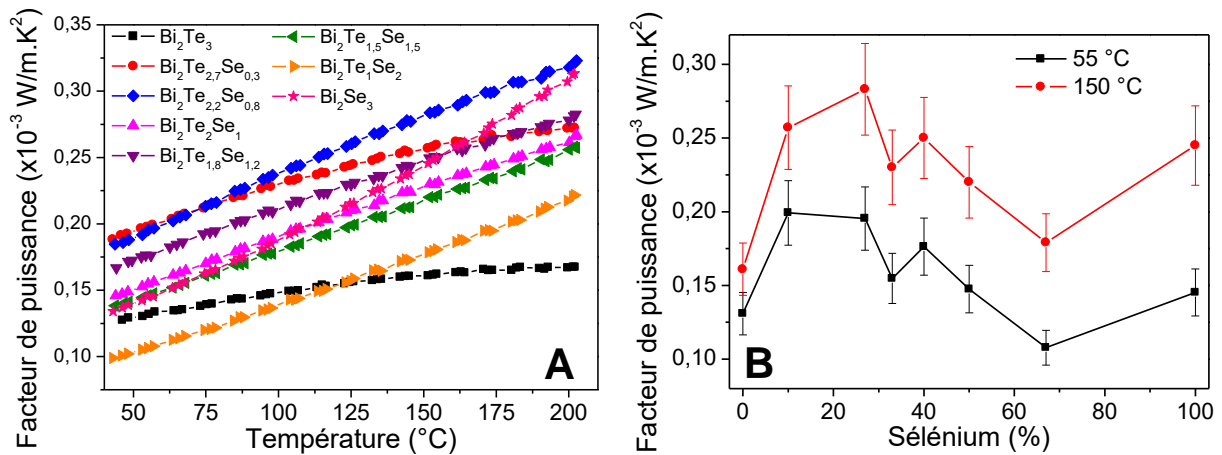


Figure 65 – Echantillons de compositions variables compactés à 200 °C. A) Facteur de puissance en fonction de la température. B) Facteur de puissance en fonction du pourcentage de sélénium à 55 °C et 150 °C.

La Figure 65B présente le facteur de puissance en fonction du taux de sélénium dans les échantillons. Le maximum de facteur de puissance est obtenu pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  à 55 °C avec une valeur de  $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ W/m.K}^2$  et pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,2}\text{Se}_{0,8}$  à 150 °C avec  $0,28 \cdot 10^{-3} \text{ W/m.K}^2$ . En dépit de leur conductivité électrique importante, les échantillons à 40% et 50% en sélénium ne possèdent pas les facteurs de puissance les plus élevés du fait de faibles coefficients Seebeck. Les meilleurs facteurs de puissance sont obtenus pour une composition comprise entre  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_1$ .

En se basant uniquement sur le facteur de puissance, la substitution du tellure par le sélénium a un intérêt puisqu'il est amélioré de plus de 50% par rapport à  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ .

Pour tenter d'expliquer les comportements de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck en fonction du pourcentage de sélénium dans les matériaux, la concentration de porteurs de charge et la mobilité de ces derniers sont mesurées à température ambiante et les résultats sont donnés sur la Figure 66. La conductivité électrique obtenue lors de la mesure évolue similairement à celle obtenue avec la mesure de coefficient Seebeck. Les valeurs sont supérieures de 3% à 13% par rapport aux valeurs obtenues précédemment par la mesure combinée de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck.

Les concentrations de porteurs de ces échantillons sont globalement à plus de  $4 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3$  (jusqu'à  $7,2 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3$  pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ ), excepté pour  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  qui possède une concentration de porteurs de seulement  $1,8 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3$ . Elle augmente pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  avant de diminuer jusqu'à la composition avec 33% de sélénium puis augmente à nouveau jusqu'à une composition de 50% de sélénium et diminue jusqu'à  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

La mobilité, quant à elle, est globalement constante jusqu'à  $\text{Bi}_2\text{Te}_1\text{Se}_2$  (avec une légère augmentation pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ ), puis augmente à nouveau, assez fortement, pour  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . La mobilité des échantillons est comprise entre 18,5 et 25,5  $\text{cm}^2/\text{V.s}$  pour les premiers échantillons et 64,3  $\text{cm}^2/\text{V.s}$  pour  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

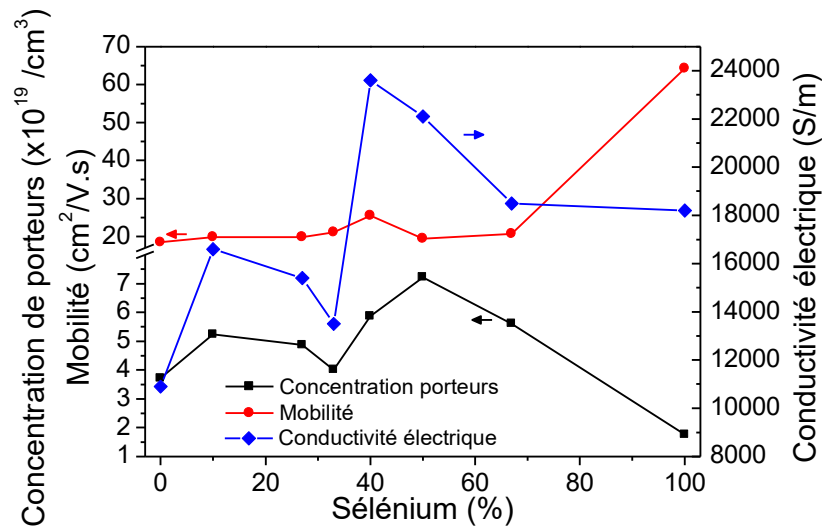


Figure 66 – Concentration de porteurs, mobilité et conductivité électrique en fonction du pourcentage du sélénium à température ambiante.

L'évolution de la conductivité électrique est en accord avec l'évolution de la concentration de porteurs. Le maximum de conductivité électrique atteint pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1,8}\text{Se}_{1,2}$  est dû au cumul d'une bonne concentration de porteurs et d'une bonne mobilité. La variation de la concentration de porteurs seule n'explique pas la variation observée sur le coefficient Seebeck et la masse effective pourrait également varier conduisant aux résultats obtenus (cf. chapitre 1 pour l'influence de la masse effective sur le coefficient Seebeck).

Les résultats sont également comparés aux publications ayant inspiré le protocole de synthèse [MIN13] et [SON12].

Min et coll. ont réalisé des matériaux massifs à partir de particules de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  en différentes proportions. Pour leurs échantillons la conductivité électrique décroît avec l'incorporation de sélénium jusqu'à 20%. De plus, avec l'élévation de la température, la conductivité décroît. Ces deux comportements vont à l'inverse de ce qui est observé pour les échantillons de composition équivalente. En fonction de la composition le coefficient Seebeck est maximum pour une composition à 15% de sélénium tandis que c'est l'échantillon (27% de sélénium) qui possède le coefficient le plus grand.

Soni et coll. réalisent des échantillons à partir de particules de composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  compactées par SPS. La conductivité électrique diminue jusqu'à  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,2}\text{Se}_{0,8}$  avant d'augmenter jusqu'à  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Le comportement est pratiquement l'inverse de celui observé précédemment sur les échantillons. Le coefficient Seebeck à une évolution similaire en fonction du pourcentage de sélénium dans les matériaux mais son maximum est atteint pour une composition en sélénium de 10%, soit un pourcentage plus faible.

Les résultats diffèrent sensiblement de ceux provenant des deux publications précédentes, ce qui peut être attribué à la manière de synthétiser les particules et de réaliser leur compaction.

#### 4.4.2 – La conductivité thermique

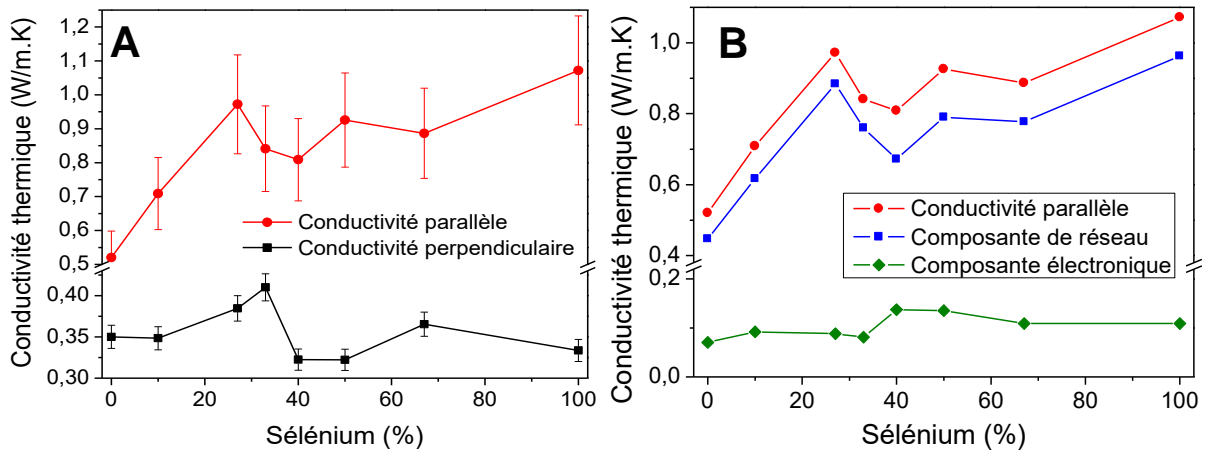
Pour permettre le calcul de la conductivité thermique, il est nécessaire de mesurer au préalable la masse volumique. Les résultats de ces mesures sont disponibles dans le Tableau 10 suivant. La première observation de ces résultats est que la composition des matériaux n'est pas un facteur influençant. La densification des échantillons est calculée par rapport aux valeurs de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  issues de la base de données ICDD. Les densifications obtenues sont de l'ordre de 90%.

Tableau 10 – Masses volumiques des échantillons pressés à 200 °C.

Référence	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	%densification / $\text{Bi}_2\text{Te}_3$	%densification / $\text{Bi}_2\text{Se}_3$
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	7,01	89,5	91,3
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	7,01	89,5	91,3
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,2}\text{Se}_{0,8}$	7,03	89,8	91,5
$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_1$	7,01	89,5	91,3
$\text{Bi}_2\text{Te}_{1,8}\text{Se}_{1,2}$	7,11	90,8	92,6
$\text{Bi}_2\text{Te}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$	7,03	89,8	91,5
$\text{Bi}_2\text{Te}_1\text{Se}_2$	6,90	88,1	89,4
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	6,97	89,0	90,9

Les conductivités thermiques obtenues perpendiculairement au plan de l'échantillon et dans le plan de ce dernier en fonction du pourcentage de sélénium dans les matériaux à température ambiante sont données sur la Figure 67A. Les capacités calorifiques utilisées pour les calculs proviennent des valeurs de la littérature pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , adaptées en fonction du ratio tellure/sélénium des différentes compositions des matériaux (plus de précisions sont apportées dans le chapitre 2).

La variation de la conductivité thermique perpendiculaire au plan de l'échantillon est relativement faible, comprise entre 0,3 et 0,4 W/m.K. Cependant nous pouvons constater une transition entre 33% et 40% de sélénium. Jusqu'à 33%, les valeurs sont supérieures à 0,35 W/m.K puis inférieures à ce niveau après. Concernant la conductivité thermique parallèle au plan de l'échantillon, son évolution est différente de la perpendiculaire. En effet, elle s'accroît continuellement lorsque le taux de sélénium dans le matériau augmente. Un point à relever est la valeur élevée obtenue pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,2}\text{Se}_{0,8}$ .



**Figure 67 – Conductivités thermiques en fonction de la composition à 25 °C. A) Conductivités thermiques perpendiculaire et parallèle au plan de l'échantillon. B) Conductivité thermique parallèle avec ses composantes de réseau et électronique.**

La Figure 67B regroupe la conductivité thermique parallèle ainsi que les conductivités thermiques de réseau et électronique la composant. La conductivité thermique électronique est déduite de la conductivité électrique par la loi de Wiedemann-Franz (cf. chapitre 1). La majorité de la conduction thermique est due aux vibrations du réseau. Alors que la conductivité électronique est faible et relativement stable selon les différentes compositions, la conductivité de réseau augmente lorsque le taux de sélénium dans la composition augmente également.

Ces résultats de conductivités thermiques sont comparés aux résultats des publications de [MIN13] et [SON12]. Les conductivités mesurées dans ces publications correspondent aux conductivités parallèles présentées sur la Figure 67.

Les conductivités des échantillons de [MIN13] sont comprises entre 0,6 et 0,7 W/m.K pour des échantillons caractérisés par une composition jusqu'à 20% en sélénium. La conductivité de réseau participe pour plus de la moitié à la conductivité thermique globale. Concernant les résultats de [SON12], la conductivité thermique fluctue en fonction de la composition : elle est maximale avec une valeur à plus de 1 W/m.K pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,9}\text{Se}_{0,1}$  et minimale pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  avec  $\sim 0,63$  W/m.K.

Dans l'ensemble les valeurs sont plus faibles que celles des échantillons mesurées précédemment et l'évolution croissante en fonction de la composition n'est pas observée. La différence pourrait provenir en partie de l'orientation dans le massif des particules. Min et coll. présentent les valeurs les plus basses et les diffractogrammes présentés par les auteurs montrent que les échantillons sont moins texturés que ceux de la présente étude [MIN13].

Soni et coll. ont des conductivités plus élevées et plus proches de celles mesurées sur les échantillons synthétisés dans le cadre de ce travail [SON12]. En DRX, pour l'ensemble des échantillons, l'orientation préférentielle est  $[016]^*$ , comme ce qui a pu être observé lors des études DRX au début de ce chapitre.



### 4.4.3 – Le facteur de mérite

Possédant les grandeurs nécessaires au calcul du facteur de mérite ZT, celui-ci est présenté sur la Figure 68 à la température de 55 °C. Les valeurs de conductivité thermique n'étant pas disponibles à cette température, une approximation est effectuée en utilisant les valeurs à 25 °C. Après l'étude de nombreuses conductivités thermiques publiées pour des matériaux  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  nanostructurés, pour la plage de température 25-55 °C, la conductivité thermique reste stable voir décroît [MIN13][HON16]. Les ZT les plus élevés à 55 °C sont obtenus pour des compositions à faible concentration de sélénium.

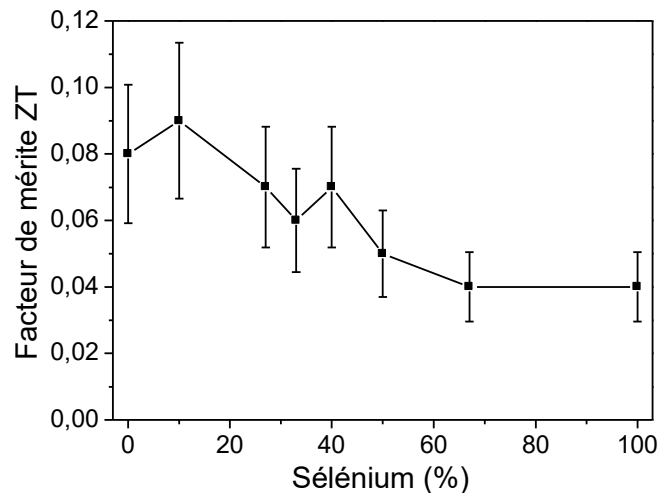


Figure 68 – Facteur de mérite des échantillons issus de pastilles pressées à 200 °C en fonction de la composition à 55 °C.

Par rapport à la littérature, ces valeurs sont plutôt faibles. Min *et al.* présentent des ZT autour de 0,44 à 50 °C pour des compositions comprises entre 0% et 20% de sélénium [MIN13]. Leur échantillon de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  en revanche possède un ZT de ~0,08 à 50 °C. Leur maximum à cette température est atteint pour 15% de sélénium, un taux intermédiaire entre nos deux premières compositions.

Les résultats de ZT publiés par Soni *et al.* montrent des valeurs croissantes de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  à  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  (ZT = 0,54 à 30 °C), puis au-delà les valeurs sont proches de 0,1 à 30 °C [SON12]. La composition qui donne le meilleure ZT est celle à 10% de sélénium.

Hong *et al.* ont fait varier la composition de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  à  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_1$  et ont publié pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  un ZT de 1,23 à 210 °C [HON16]. A 55 °C, les ZT de ces échantillons sont compris entre 0,4 et 0,8. Le ZT augmente jusqu'à  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  puis diminue au-delà.

La différence majeure entre ces résultats issus de la littérature et nos échantillons est la faiblesse du facteur de puissance de nos échantillons inférieur d'au moins un facteur 4.

## 4.5 – Conclusion

L'idée de ce chapitre était de créer des matériaux alliés à base de  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  puis de les mettre en forme afin de vérifier l'influence du sélénium sur les paramètres.

Le protocole de synthèse a permis l'obtention de matériaux sur la base de  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  mais présentant des particularités selon le traitement suivi qui a mérité une analyse plus approfondie sur des échantillons sous forme de poudre, de pastilles pressées à l'ambiante et de pastilles pressées à 200 °C. Elle a montré que les poudres et les pastilles pressées à température ambiante étaient similaires avec une évolution des phases présentes en fonction du taux de sélénium dans le milieu réactionnel qui laisse penser à une substitution préférentielle et qui pourrait être due à la nature de la structure de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Quant aux échantillons pressés en température, ils possèdent des phases différentes qui tendent vers une substitution aléatoire des atomes de sélénium dans la maille.

La mesure du facteur de mérite sur les différents échantillons a montré des valeurs proches entre les échantillons. Toutefois, la valeur maximale n'est pas atteinte pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  mais pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  : la substitution du tellure par le sélénium permet d'améliorer le facteur de mérite jusqu'à une certaine limite. Les conductivités thermiques mesurées sur les échantillons sont basses (jusqu'à moitié moins que celle d'un monocristal) mais la conductivité électrique également (jusqu'à un facteur 10 par rapport au monocristal), conduisant à l'obtention de ZT faibles. Il est donc nécessaire d'augmenter la conductivité électrique. On a pu voir dans le chapitre 3 que le facteur de puissance pouvait être augmenté d'un facteur 3 lorsque la durée d'ajout du réducteur était modifiée. On se propose donc d'étudier l'intérêt de croiser la variation de composition avec la variation de la durée d'ajout du réducteur dans la partie suivante.

Le Tableau 11 compare les valeurs des différents paramètres intervenant dans le facteur de mérite de l'échantillon  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  avec d'autres provenant de la littérature. La faible conductivité thermique de cet échantillon est similaire à celles qu'il est possible de trouver dans la littérature. L'origine de l'écart des performances de nos échantillons avec ceux de la littérature se trouve au niveau de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck constituant le facteur de puissance. La première grandeur est plus faible de 2 à 3 fois par rapport aux valeurs issues de la littérature tandis que la seconde est au minimum 30% plus faible. La possibilité d'augmenter la conductivité électrique par la modification de la durée d'ajout est donc intéressante pour améliorer les valeurs de ZT.

Tableau 11 – Comparaison avec la littérature des valeurs de conductivité électrique, de coefficient Seebeck, de conductivité thermique et de facteur de mérite de l'échantillons de composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ .

Réf.	Composition	Méthode d'obtention poudre	Méthode de pressage	$\sigma$ (S/m)	S  ( $\mu\text{V/K}$ )	k (W/m.K)	ZT 55 °C
	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	BU	PC	$1,5 \cdot 10^4$	116	0,71	0,09
[FU12]	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ « fleurs »	BU	PC	$\sim 3,6 \cdot 10^4$	$\sim 145$	$\sim 0,46$	$\sim 0,46$
[FU12]	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ « plaquettes »	BU	PC	$\sim 3,4 \cdot 10^4$	$\sim 137$	$\sim 0,49$	$\sim 0,38$
[YAN10]	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	TD	PC	$\sim 7,0 \cdot 10^4$	$\sim 190$	$\sim 1,06$	$\sim 0,77$
[MIN13]	$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0,1}$	BU	SPS	$\sim 2,5 \cdot 10^4$	$\sim 210$	$\sim 0,67$	$\sim 0,53$
[SON12]	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	BU	SPS	$\sim 1,7 \cdot 10^4$	$\sim 260$	$\sim 0,62$	$\sim 0,54$
[HON16]	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	BU	SPS	$\sim 5,6 \cdot 10^4$	$\sim 173$	$\sim 0,71$	$\sim 0,77$

BU : Approche « Bottom-Up ». TD : Approche « Top-Down ». PC : Pressage uni-axial à chaud.  
SPS : Frittage flash.

## **Chapitre 5 :**

# **Optimisation cumulée de la taille et de la composition**

5.1 – INFLUENCE DE DIVERS PARAMETRES SUR LA STRUCTURE .....	125
5.1.1 – Influence de la durée d'ajout .....	125
5.1.2 – Influence de la durée d'application de la pression à 200 °C .....	127
5.2 – INFLUENCE DES DIVERS PARAMETRES SUR LES PROPRIETES FONCTIONNELLES .....	131
5.2.1 – Le facteur de puissance .....	132
5.2.2 – La conductivité thermique .....	137
5.2.3 – Le facteur de mérite .....	138
5.3 – CONCLUSION .....	139



Ce chapitre se propose d'étudier des matériaux issus des deux approches cumulées abordées dans les chapitres précédents : la variation de taille des particules et la variation de composition. Dans le chapitre 3, différentes durées d'ajout du réducteur ont été testées afin de créer des massifs possédant des domaines cristallins de tailles variées. Dans le chapitre 4, différents ratios de tellure et de sélénium ont été expérimentés dans le but de rechercher une composition optimale. De cette dernière étude, c'est le matériau de composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  qui a obtenu les meilleurs résultats à la température mesurée. L'étude sur la taille de domaines du chapitre 3 a, quant à elle, été réalisée sur le matériau de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et a obtenu un maximum de performances pour un ajout du réducteur en 10 min.

Le parti pris de cette nouvelle étude est la recherche d'un nouvel optimum en combinant la variation de composition avec la variation de taille de domaines.

## 5.1 – Influence de divers paramètres sur la structure

### 5.1.1 – Influence de la durée d'ajout

L'analyse DRX de la poudre de la synthèse de  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  par ajout rapide réalisée dans le chapitre 4 a montré la présence de deux phases dans le matériau, l'une « riche » en tellure et la seconde « riche » en sélénium. On se propose maintenant d'observer l'effet de la durée d'ajout du réducteur lors de la réaction sur les phases synthétisées. A la synthèse par ajout rapide déjà effectuée, deux nouvelles synthèses viennent s'ajouter avec des ajouts en 10 et 60 min. Les différentes synthèses sont identifiées par leur durée d'ajout et sont respectivement notées A0 ; A10 et A60. Les observations effectuées au cours du chapitre 3 ont montré qu'une durée d'ajout allongée du réducteur permet d'obtenir des particules aux formes mieux définies. Cela pourrait permettre d'obtenir la phase désirée.

Les diffractogrammes des trois échantillons sont comparés sur la Figure 69. L'ensemble des pics de chaque échantillon est attribué à  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ou  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ou un dérivé des deux.

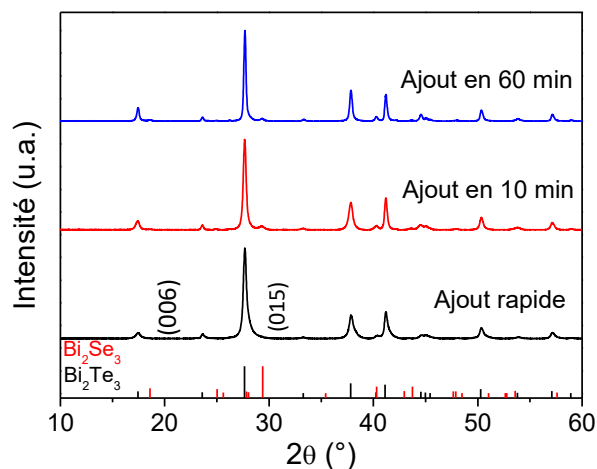


Figure 69 – Influence de la durée d'ajout du réducteur lors de la synthèse sur le diffractogramme général des échantillons de composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ .

La Figure 70A et la Figure 70B représentent respectivement les plans (006) et (015).

L'observation de la raie (006) montre deux évolutions. La première est l'affinement des pics lorsque la durée d'ajout augmente, ce qui est cohérent au vu des résultats du chapitre 3. En effet, il a été constaté que les particules sont plus grandes lorsque la durée d'ajout est allongée.

La seconde est une modification des phases synthétisées. L'ajout rapide conduit à un épaulement sur la droite du pic qui tend à disparaître avec l'allongement de l'ajout du réducteur. En contrepartie, un pic correspondant à  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  fait son apparition. Ces mêmes évolutions sont observées pour les raies (015) (Figure 70B).

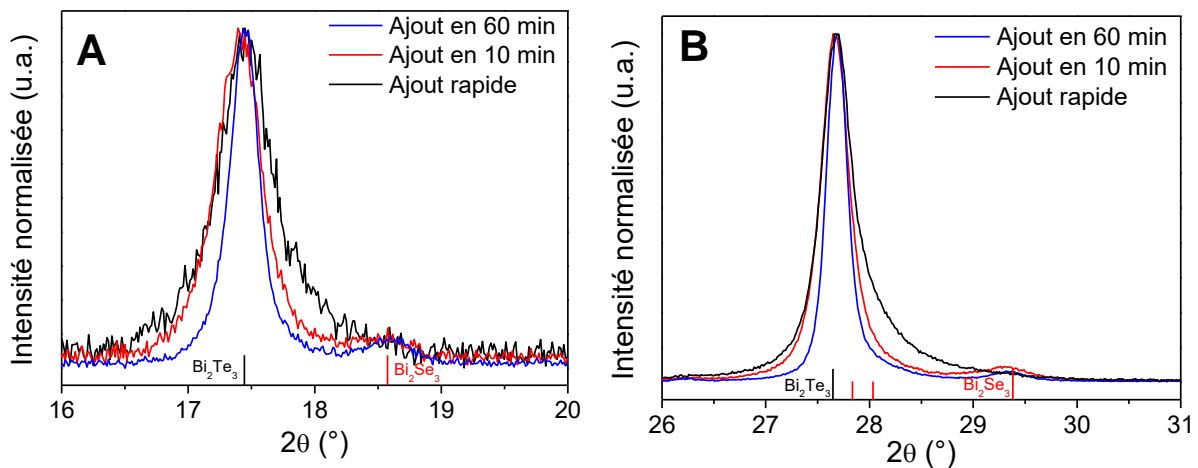


Figure 70 – Influence de la durée d'ajout du réducteur lors de la synthèse sur le diffractogramme des échantillons de composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ . Diffractogrammes A) des plans (006) et B) des plans (015).

L'augmentation de la durée d'ajout du réducteur a effectivement eu un effet sur les phases synthétisées. L'accroissement de la durée d'ajout préserve les deux phases mais elles sont mieux séparées : la phase « riche » en tellure s'appauvrit en sélénium et la phase « riche » en sélénium s'appauvrit en tellure.

Les poudres de ces synthèses sont observées au MET et des images sont visibles sur la Figure 71.

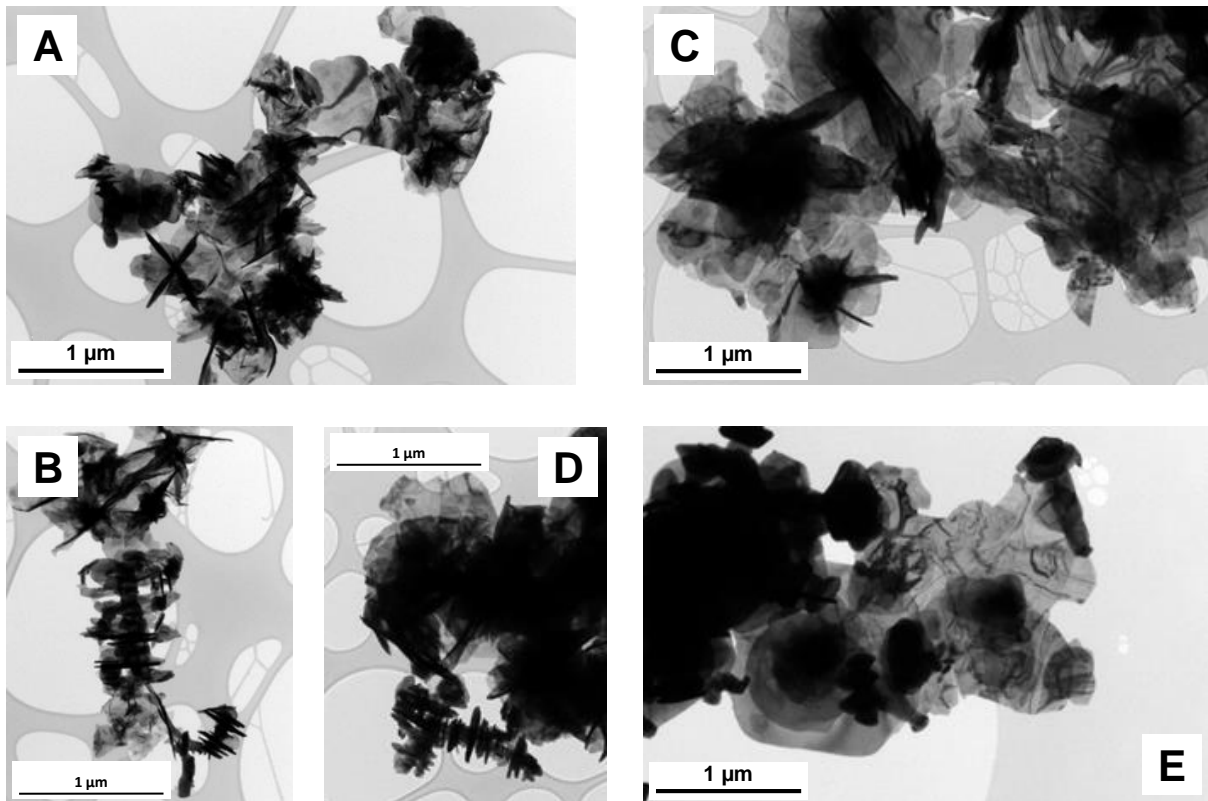


Figure 71 – Images TEM des échantillons de composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  pour différentes durées d'ajout du réducteur. A, B) 0 min. C, D) 10 min. E) 60 min.

Seule la synthèse avec une durée d'ajout en 60 min permet d'observer des particules de forme hexagonale ; dans les autres cas, les particules présentent des formes aléatoires. Sur la Figure 71B et la Figure 71D, on aperçoit à nouveau ces structures particulières déjà rencontrées lors des études précédentes. Les particules placées plan à plan sont plus espacées que ce qui a été observé jusqu'à présent, ce qui laisse entrevoir un support à ces particules qui pourrait correspondre à l'aiguille de tellure sur laquelle sont venus croître les particules.

### 5.1.2 – Influence de la durée d'application de la pression à 200 °C

Les trois catégories de poudres sont pressées à 200 °C selon deux durées de pressage. Jusqu'à présent, tous les échantillons pressés en température ont eu 30 min d'application de la pression à la température donnée. Cette condition est maintenue afin de pouvoir toujours comparer les échantillons. Par ailleurs, une durée d'application de la pression pendant 180 min est également employée. La modification de la durée de pressage lors de la mise en forme sera observée d'un point de vue des phases présentes dans les matériaux mais également au niveau des performances. Le Tableau 12 regroupe la référence donnée à chaque échantillon de composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  ainsi que les paramètres modifiés.



Tableau 12 – Correspondances des références des échantillons de composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  avec les propriétés variées.

Référence	Durée d'ajout du réducteur (min)	Durée d'application de la pression à 200 °C (min)
A0-P30	0	30
A0-P185		180
A10-P30	10	30
A10-P185		180
A60-P30	60	30
A60-P285		180

Les échantillons sous leur nouvelle forme sont analysés par DRX (Figure 72). Les matériaux présentent toujours une/des phases apparentée(s) à  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ou un intermédiaire (Figure 72A, C et E). Cependant comme observé dans les parties précédentes après les mises en forme, les traces d'une phase tellure métallique sont apparues sur les diffractogrammes. Après mise en forme, l'orientation préférentielle est  $[006]^*$  (perpendiculaire à la surface) pour l'ensemble des échantillons.

La Figure 72B représente la raie (015) pour les échantillons issus de la synthèse en ajout rapide. Les diffractogrammes des échantillons après compaction à chaud se superposent mais leur pic a une forme différente de celui de la poudre : un épaulement est présent à la droite du pic. L'agencement des phases au sein du matériau est modifié par la mise en forme. La présence d'au moins deux pics dans l'enveloppe de la courbe ne permet pas de vérifier que la largeur à mi-hauteur diminue avec la mise en forme comme cela avait pu être observé dans le chapitre 3.

La raie (015) pour les échantillons provenant de la synthèse avec un ajout en 10 min est représentée sur la Figure 72D. La poudre présente deux pics dont un au niveau de la position de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Ce dernier disparaît après la mise en forme tandis qu'un épaulement se forme à la droite de l'autre pic. Une légère différence au niveau de l'épaulement est constatée entre A10-P30 et A10-P180. Comme vu lors de l'étude précédente, la compaction à chaud tend à homogénéiser les phases présentes dans l'échantillon.

La Figure 72F correspond à la raie (015) pour les échantillons provenant de la synthèse avec un ajout en 60 min. Le pic de la poudre positionné au niveau de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  disparaît après la mise en forme en température. Résultat aussi du compactage à 200 °C, un épaulement apparaît sur la droite du pic restant. A nouveau, les phases sont modifiées après la mise en forme mais on ne constate pas d'évolution de la composition entre 30 et 180 min de chauffage, ce qui semble indiquer que l'équilibre est atteint dès 30 min.

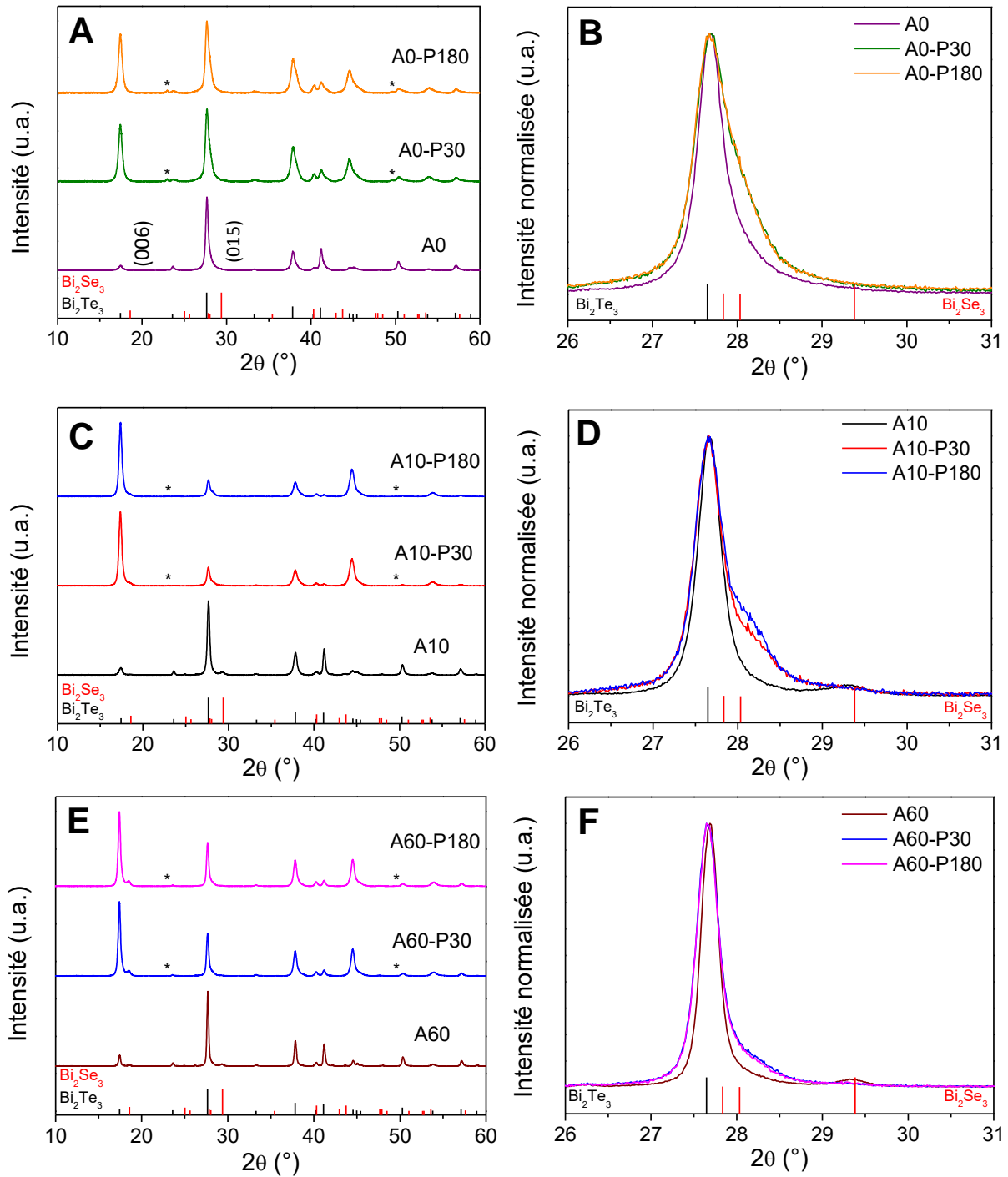


Figure 72 – Diffractogrammes poudre, pastille pressée pendant 30 min et pastille pressée pendant 180 min pour une durée d'ajout de A, B) 0 min ; C, D) 10 min et E, F) 60 min. Les étoiles correspondent à la phase de tellure.

Les représentations des raies (006) pour les comparaisons précédentes ne sont pas données parce qu'elles n'apportent pas d'informations supplémentaires aux observations déjà effectuées. En revanche, pour la comparaison des échantillons en fonction de la durée d'ajout du réducteur pour les mêmes conditions de mise en forme, la raie (006) est représentée ainsi que la raie (015). Seuls les échantillons compactés à 200 °C pendant 30 min sont représentés sur la

Figure 73, les observations précédentes n'ayant montré aucune différence entre les deux durées de mise en forme.

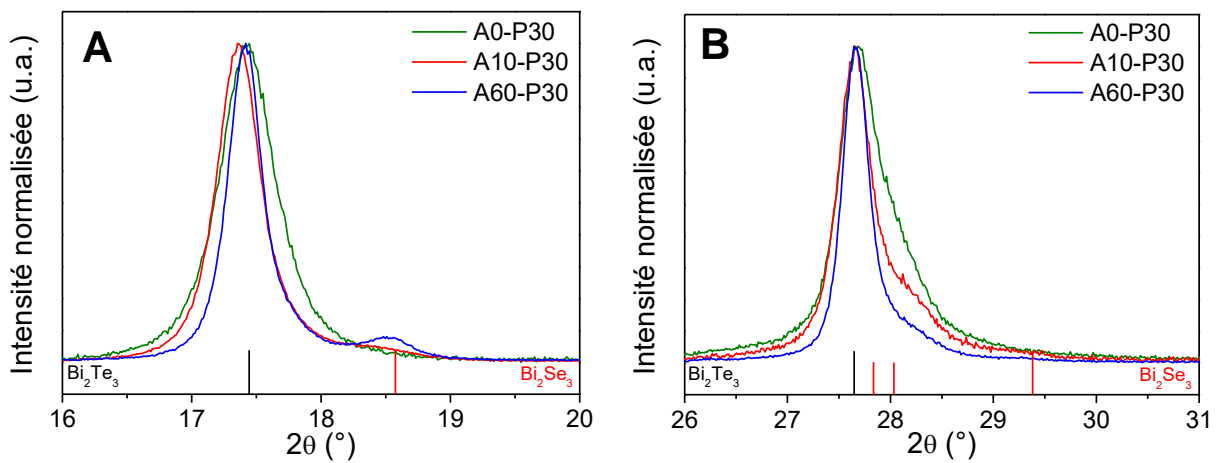


Figure 73 – Diffractogrammes comparant les échantillons issus des 3 durées d'ajout pour une mise en forme à 200 °C pendant 30 min. A) Plans 006. B) Plans (015).

La Figure 73A représente les signaux correspondant aux plans (006) pour les trois échantillons compactés en 30 min. Comme observé dans le chapitre 3, les pics s'affinent lorsque la durée d'ajout du réducteur augmente ce qui correspond à une augmentation de la taille des domaines. Une variation au niveau de la position de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> est observée sur la courbe. Un pic, présent pour A60-P30, diminue jusqu'à disparaître lorsque la durée d'ajout diminue.

L'évolution de la raie (015) est différente (Figure 73B). Aucun pic correspondant à Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> n'est présent quel que soit l'échantillon. En revanche, le pic positionné proche de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> présente un épaulement aux plus grands angles. Ce dernier est d'autant plus marqué que les durées d'ajout du réducteur sont courtes lors des synthèses.

La variation de la durée d'ajout du réducteur au moment de la réaction entraîne une variation des phases dans le matériau obtenu : deux phases sont obtenues, mieux séparées lorsque le temps d'ajout augmente. La mise en forme à 200 °C modifie ces phases : la phase « riche » en sélénium tend à disparaître au profit d'une phase intermédiaire, signe d'une inter-diffusion. La durée du passage à chaud n'a pas d'influence sur les phases en présence.

Une analyse EDS est réalisée sur les différents échantillons en forme de pastille, c'est-à-dire après mise en forme en température. Les résultats obtenus sont comparés à ceux de la composition attendue, ici Bi<sub>2</sub>Te<sub>2,7</sub>Se<sub>0,3</sub>. Les valeurs relevées ainsi que les compositions estimées sont données dans le Tableau 13 ci-dessous. Alors que l'échantillon A0-P30 présente un excès de tellure par rapport au sélénium, les échantillons avec des durées d'ajout allongées auraient plutôt un défaut de tellure. Cependant compte tenu de l'incertitude de la mesure, les valeurs convergent vers la composition théorique. Aucune variation n'est observée suite à l'allongement de la durée de pressage.

Tableau 13 – Compositions des échantillons pressés à 200 °C estimées par EDS.

Référence	Pourcentage atomique (%)			Compositions
	Bi	Te	Se	
<i>Théorique</i>	40	54	6	$Bi_2Te_{2,70}Se_{0,30}$
A0-P30	39,6 ± 0,6	55,2 ± 0,3	5,2 ± 0,7	$Bi_2Te_{2,79}Se_{0,26}$
A10-P30	40,5 ± 0,2	53,6 ± 0,5	5,9 ± 0,5	$Bi_2Te_{2,65}Se_{0,29}$
A10-P180	40,3 ± 0,1	54,1 ± 0,8	5,6 ± 0,8	$Bi_2Te_{2,68}Se_{0,28}$
A60-P30	40,4 ± 0,1	53,4 ± 0,9	6,2 ± 0,9	$Bi_2Te_{2,64}Se_{0,31}$
A60-P180	40,3 ± 0,2	53,2 ± 0,8	6,5 ± 0,8	$Bi_2Te_{2,64}Se_{0,32}$

La variation des conditions de mise en forme peut également avoir un effet sur la densification des matériaux. Les résultats des mesures effectuées sur les pastilles sont donnés dans le Tableau 14. L'échantillon A0-P180 s'étant brisé avant cette analyse, il n'a pu être mesuré et n'est donc pas référencé dans ce tableau.

La comparaison de A0-P30, A10-P30 et A60-P30 montre une augmentation de la densité lorsque les particules synthétisées sont plus grandes. Ceci est en accord avec les observations déjà effectuées dans le chapitre 3. Cette augmentation est également retrouvée entre les échantillons A10-P180 et A60-P180. Concernant les échantillons ayant eu la même durée d'ajout lors des synthèses, l'allongement de la durée du pressage à 200 °C entraîne une meilleure densification, améliorée de 1% et 2,7% respectivement pour les échantillons issus d'une durée d'ajout de 10 et 60 min.

Tableau 14 - Masses volumiques des échantillons pressés à 200 °C.

Référence	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	% <sub>densification</sub> / $Bi_2Te_3$
A0-P30	7,01	89,5
A10-P30	7,35	93,9
A10-P180	7,43	94,9
A60-P30	7,43	94,9
A60-P180	7,65	97,7

## 5.2 – Influence des divers paramètres sur les propriétés fonctionnelles

Les grandeurs nécessaires au calcul du facteur de mérite ZT sont mesurées dans cette partie. Elles concernent les échantillons de composition  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  issus des synthèses avec ajout du

réducteur en 10 et 60 min. L'échantillon A0-R30 a déjà été caractérisé précédemment dans ce chapitre.

## 5.2.1 – Le facteur de puissance

Les premières caractérisations se portent sur les mesures de conductivité électrique et de coefficient Seebeck des différents échantillons. Le facteur de puissance est également calculé d'après les valeurs des deux premières grandeurs mesurées. L'analyse des résultats est traitée sous deux aspects : d'abord l'effet de la combinaison de la composition avec la durée d'ajout par rapport aux échantillons pour lesquels seul un paramètre a varié (Figure 74, Figure 75 et Figure 76), puis ensuite, l'effet de la durée d'ajout et de la durée de pressage à chaud pour les échantillons de composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  (Figure 78).

### 5.2.1.1 – La combinaison de la composition avec la durée d'ajout

La Figure 74A compare les conductivités électriques de l'échantillon obtenu à partir d'une durée d'ajout du réducteur en 10 min (A10-P30) à celles de l'échantillon  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  obtenu par ajout rapide (A0-P30) et de l'échantillon de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  issu d'un ajout en 10 min du chapitre 3 (A10-R30). La conductivité électrique de l'échantillon A10-P30 est toujours croissante avec l'augmentation de la température. Cette évolution a déjà été remarquée dans le cas des deux autres échantillons. L'échantillon cumulant la modification des deux paramètres possède la meilleure conductivité électrique sur toute la gamme étudiée avec une amélioration de 30% à 200% par rapport aux échantillons de référence, A0-P30 et A10-R30.

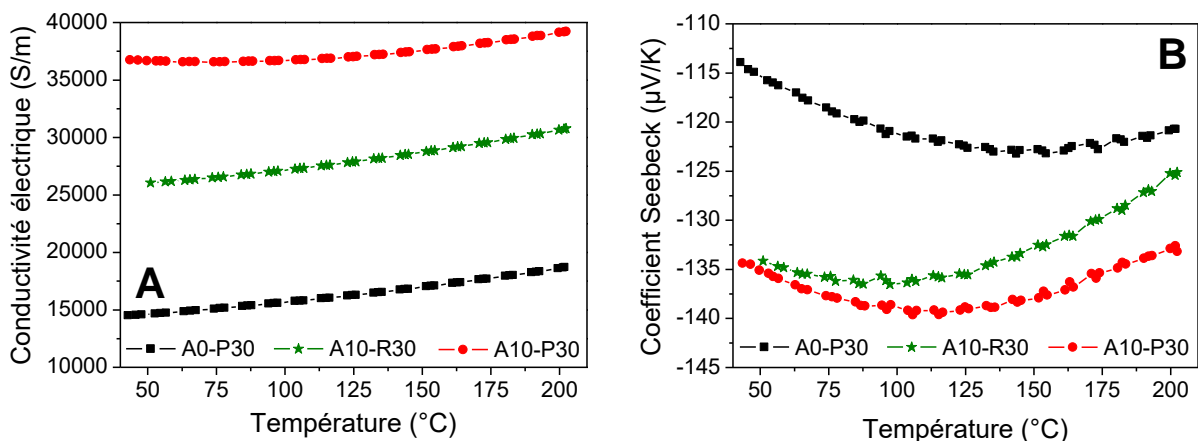


Figure 74 – Comparaison pour les échantillons  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  avec une durée d'ajout du réducteur en 10 min de A) la conductivité électrique et B) du coefficient Seebeck.

La Figure 74B présente les différents coefficients Seebeck en fonction de la température de ces échantillons. L'échantillon A10-P30 possède bien des valeurs négatives comme le sont celles des échantillons A0-P30 et A10-R30 : le nouveau matériau obtenu est toujours de type n. Le

maximum en valeur absolue de ce nouvel échantillon se situe autour de 115 °C, c'est-à-dire entre les maxima des deux autres échantillons. A10-P30 a de meilleures valeurs de coefficient Seebeck sur cette gamme de température que les deux autres échantillons avec lesquels il est comparé.

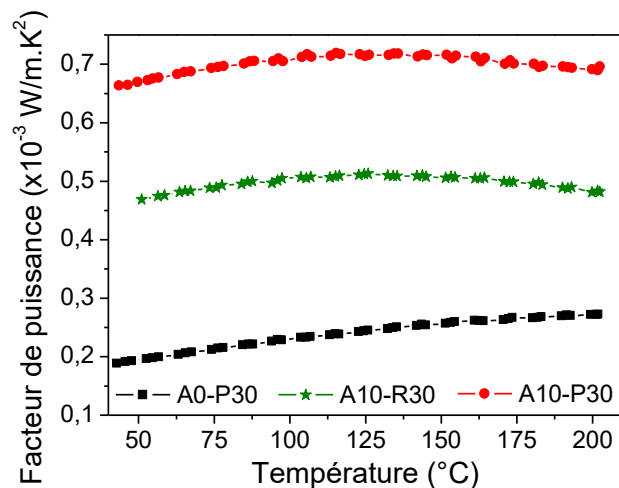


Figure 75 – Comparaison du facteur de puissance pour les échantillons  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  avec une durée d'ajout du réducteur en 10 min.

Suivant les mesures précédentes de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck, le facteur de puissance est calculé et présenté sur la Figure 75. Possédant une conductivité ainsi que des coefficients plus élevés, l'échantillon A10-P30 montre logiquement un facteur de puissance plus grand. Il montre une amélioration de  $\sim 37\%$  et  $\sim 200\%$  par rapport aux échantillons A10-R30 et A0-P30.

De même que pour l'échantillon de composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  avec une durée d'ajout de 10 min, celui issu d'un ajout de 60 min (A60-P30) est comparé avec celui issu de l'ajout rapide (A0-P30) et celui de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  obtenu par un ajout en 60 min du chapitre 3 (A60-R30).

La Figure 76A compare la conductivité électrique de ces échantillons en fonction de la température. Le nouvel échantillon présente une augmentation de la conductivité lors de l'élévation de la température. Ce même comportement a déjà été observé pour les deux autres échantillons. L'échantillon A60-P30 a également une conductivité électrique supérieure de 30 à 100% par rapport aux références sur la gamme de température étudiée.

La Figure 76B reprend les différents coefficients Seebeck en fonction de la température. Les valeurs sont négatives, même pour le nouvel échantillon, ce qui confirme l'obtention de matériaux de type n. Les échantillons A60-R30 et A60-P30 se croisent autour de 55  $^{\circ}\text{C}$  mais leur comportement respectif diffère en température. Pour A60-R30, son coefficient chute rapidement au-delà de 55  $^{\circ}\text{C}$  pour atteindre 122  $\mu\text{V/K}$  à 200  $^{\circ}\text{C}$  tandis que celui de A60-P30 continue d'augmenter légèrement jusqu'aux environs de 75  $^{\circ}\text{C}$  puis au-delà décroît faiblement

jusqu'à une valeur de  $140 \mu\text{V/K}$  à  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . La température pour laquelle le maximum en valeur absolu est atteint se trouve entre celles des échantillons A0-P30 et A60-R30. Globalement, l'échantillon A60-P30 possède les meilleures valeurs sur cette gamme de température.

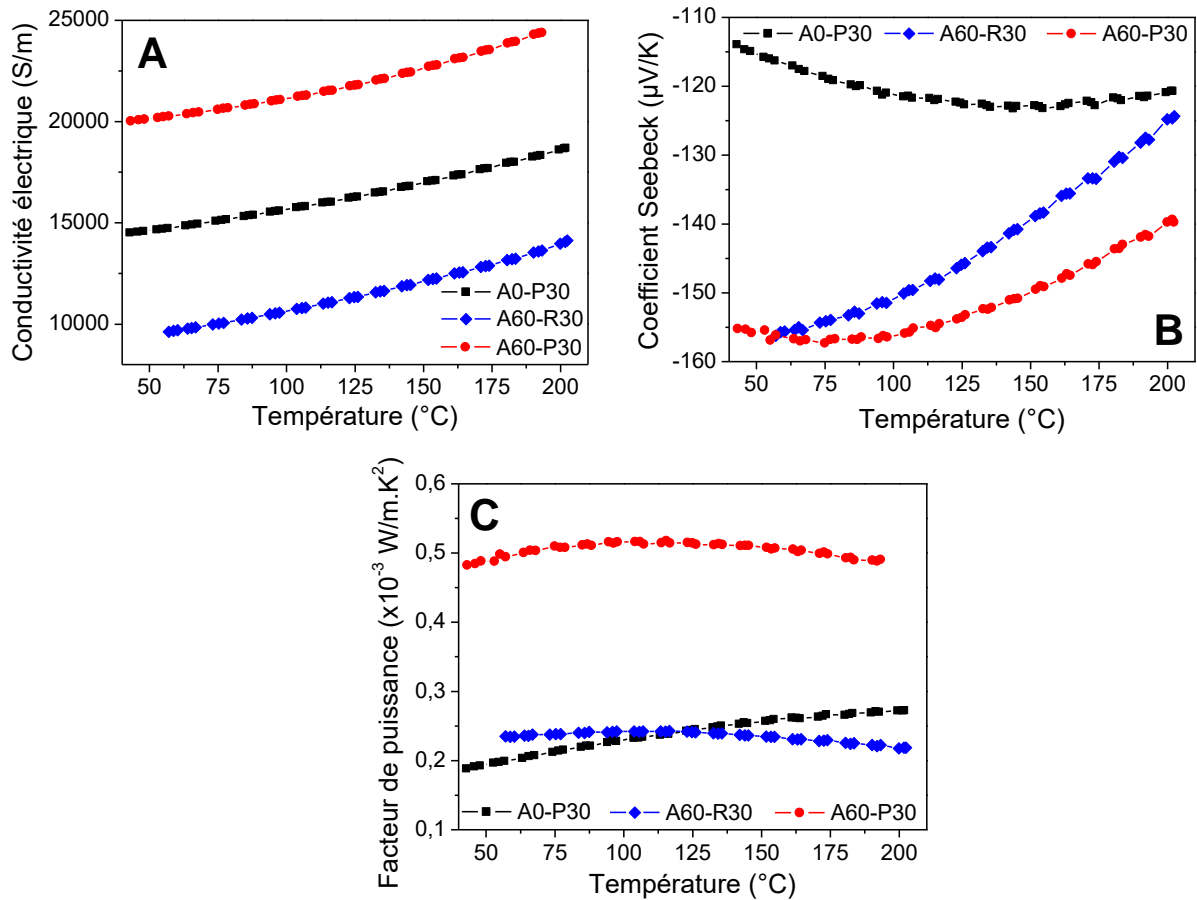


Figure 76 – Comparaison pour les échantillons  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  avec une durée d'ajout du réducteur en 60 min de la conductivité électrique (A), du coefficient Seebeck (B) et du facteur de puissance (C).

Le facteur de puissance calculé sur la base des résultats précédents est représenté sur la Figure 76C. L'échantillon A60-P30 présente le meilleur facteur de puissance grâce à sa conductivité électrique et son coefficient Seebeck plus élevés. Il est plus grand d'environ un facteur deux par rapport aux échantillons faisant référence A0-P30 et A60-R30. Il atteint une valeur de  $0,52 \cdot 10^{-3} \text{ W/m.K}^2$  autour de  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Les deux échantillons combinant une durée d'ajout allongée et une substitution du tellure par du sélénium ont montré des facteurs de puissance plus importants que ceux des échantillons ayant eu un seul paramètre modifié. Cela est dû à des conductivités électriques mais aussi des coefficients Seebeck plus élevés.

### 5.2.1.2 – Effets de la durée d'ajout et de la durée de pressage

Les échantillons de composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  compactés à 200 °C sont maintenant comparés en fonction de leur durée d'ajout lors de la synthèse et de la durée de pressage lors de la mise en forme (Figure 77 et Figure 78).

L'évolution de la conductivité électrique en fonction de la température est présentée sur la Figure 77A. Quel que soit l'échantillon, elle augmente sur la gamme étudiée. En revanche, la durée d'ajout influe sur les valeurs de conductivité. Elle est la plus grande pour les échantillons issus d'un ajout en 10 min. La comparaison des échantillons A0-P30, A10-P30 et A60-P30 (qui diffèrent uniquement par leur durée d'ajout) montre une évolution similaire à celle constatée dans le chapitre 3 : c'est bien l'échantillon issu de la synthèse en 10 min qui possède la conductivité la plus grande. Entre les échantillons de même durée d'ajout, ce sont ceux avec la durée de pressage la plus longue qui présentent les meilleures conductivités électriques. De tous les échantillons, la conductivité la plus élevée est atteinte pour l'échantillon A10-P180 avec des valeurs comprises entre  $4,0 \cdot 10^4$  S/m et  $4,2 \cdot 10^4$  S/m.

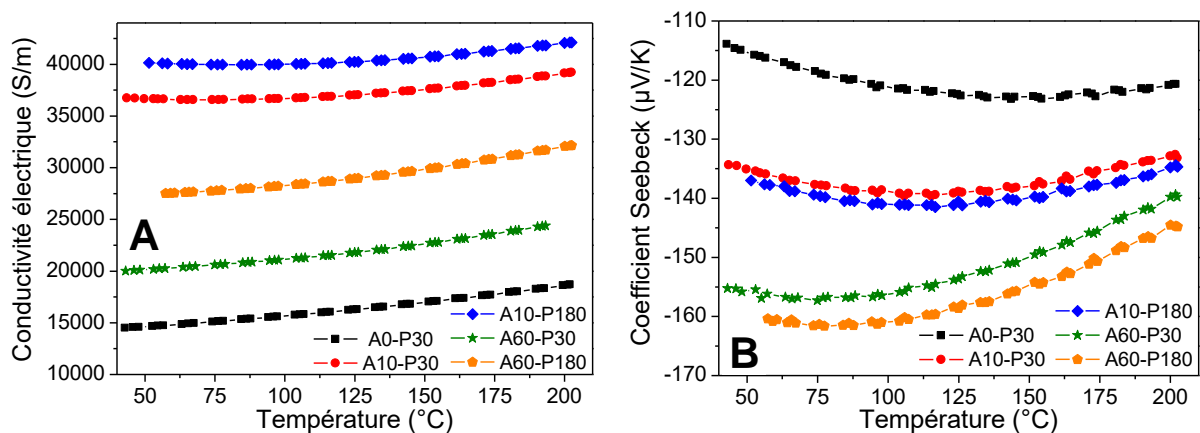


Figure 77 – Comparaison des différents échantillons  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  en fonction de la durée d'ajout du réducteur et de la durée de pressage à chaud des échantillons. A) Conductivité électrique. B) Coefficient Seebeck.

Les différents coefficients Seebeck en fonction de la température sont donnés sur la Figure 77B. On retrouve le même comportement que celui observé dans le chapitre 3 sur les échantillons de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  : plus la durée d'ajout augmente et plus les valeurs absolues des coefficients sont importantes et leur maximum atteint pour une température plus basse. Entre les échantillons de même durée d'ajout, ce sont les échantillons avec un pressage pendant 180 min qui donnent les meilleurs coefficients. Leur comportement en température reste cependant identique. Les valeurs les plus importantes sont trouvées pour A60-P180 avec une valeur maximale de  $-162 \mu\text{V/K}$  à 75 °C.

Au final, lorsqu'on calcule le facteur de puissance, c'est l'échantillon A10-P180 qui présente les meilleures valeurs (Figure 78). Juste après, on retrouve les échantillons A10-P30 et A60-P180



presqu'au même niveau. Cela s'explique par le meilleur coefficient Seebeck de A60-P180 qui vient compenser l'écart qu'il a avec les conductivités électriques des échantillons issus d'une durée d'ajout en 10 min. Cependant cela n'est pas suffisant pour atteindre A10-P180 qui possède une valeur maximale autour 125 °C de  $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ W/m.K}^2$ .

L'allongement de la durée d'ajout permet d'améliorer le facteur de puissance surtout pour un ajout en 10 min. De même, l'allongement de la durée de pressage permet d'accroître le facteur de puissance des échantillons. La DRX ne mettait en évidence aucune différence de phases entre les deux durées de pressage mais au niveau des propriétés fonctionnelles une différence se retrouve. Cela peut être en partie lié à la différence de masse volumique, qui est toujours plus importante pour une durée de 180 min.

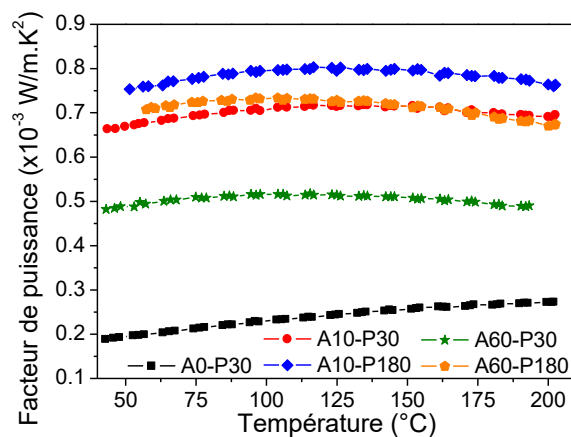


Figure 78 – Comparaison du facteur de puissance des différents échantillons  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  en fonction de la durée d'ajout du réducteur et de la durée de pressage à chaud des échantillons.

Pour comprendre les différences de conductivité électrique et de coefficient Seebeck entre les différents échantillons, la concentration de porteurs et la mobilité sont mesurées à température ambiante. Les résultats sont présentés sur la Figure 79. Les conductivités électriques obtenues sont supérieures à celles mesurées précédemment de 10% à 14%.

La concentration de porteurs est stable entre A0-P30 et A10-P30 mais diminue pour A60-P30. Lorsque la durée de pressage est allongée, la concentration de porteurs est plus importante. La concentration de porteurs est comprise entre  $3,4 \cdot 10^{19}$  et  $5,4 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3$ .

La mobilité augmente fortement entre l'échantillon A0-P30 et les échantillons A10-P30 et A10-P180 passant de  $19,9$  à  $\sim 51 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . La mobilité diminue pour A60-P30 et augmente à nouveau pour A60-P180. La mobilité est plus grande pour les échantillons avec une durée de pressage de 180 min.

Comme lors des mesures de concentrations de porteurs et de mobilités précédentes, la variation de la concentration de porteurs seule n'explique pas les résultats obtenus pour la conductivité électrique et le coefficient Seebeck et d'autres facteurs comme la masse effective doivent être également modifiés.

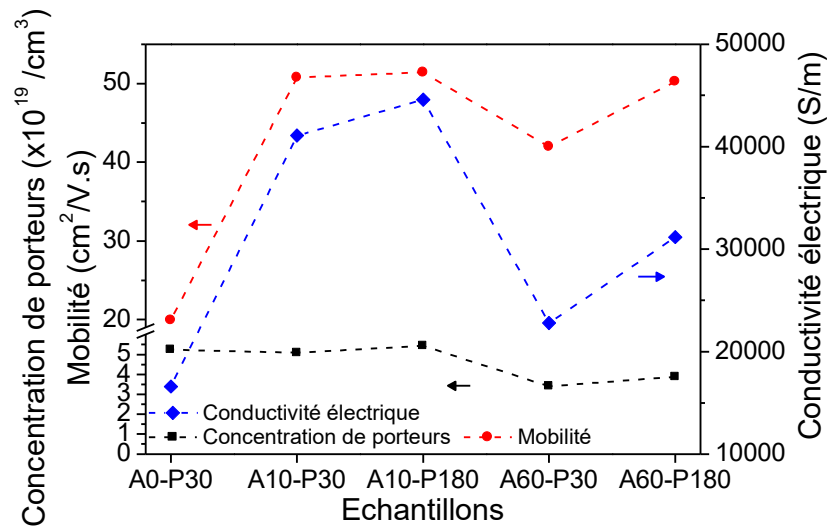


Figure 79 – Concentration de porteurs, mobilité et conductivité électrique en fonction de la durée d'ajout du réducteur et de la durée de pressage à chaud des échantillons à température ambiante.

## 5.2.2 – La conductivité thermique

La conductivité thermique est également nécessaire pour le calcul du facteur de mérite. Elle est le produit de la masse volumique (mesurée précédemment), de la capacité calorifique (nous utilisons la même valeur que celle utilisée au début du chapitre pour la composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ ) et de la diffusivité thermique. Cette dernière est déterminée par des mesures flash parallèle et perpendiculaire au plan des échantillons. Les valeurs des conductivités sont données sur la Figure 80.

La Figure 80A compare les conductivités selon les deux directions dans les différents échantillons. La conductivité perpendiculaire augmente avec l'allongement de la durée d'ajout du réducteur lors de la synthèse mais également suite à l'allongement de la durée de mise en forme en température. Le minimum selon cette direction est donc obtenu pour A0-P30 avec 0,35 W/m.K et le maximum pour A60-P180 avec 0,52 W/m.K.

En ce qui concerne la conductivité thermique dans le plan des échantillons, son comportement est différent. Elle augmente par rapport à A0-P30 puis diminue pour A60-P30. Le maximum est atteint pour A10-P30 avec 0,80 W/m.K. L'allongement de la durée de pressage n'est pas identique entre les deux durées d'ajout. La valeur pour A10-P180 est plus faible que celle de A10-P30 mais c'est l'inverse entre les échantillons A60-P30 et A60-P180.

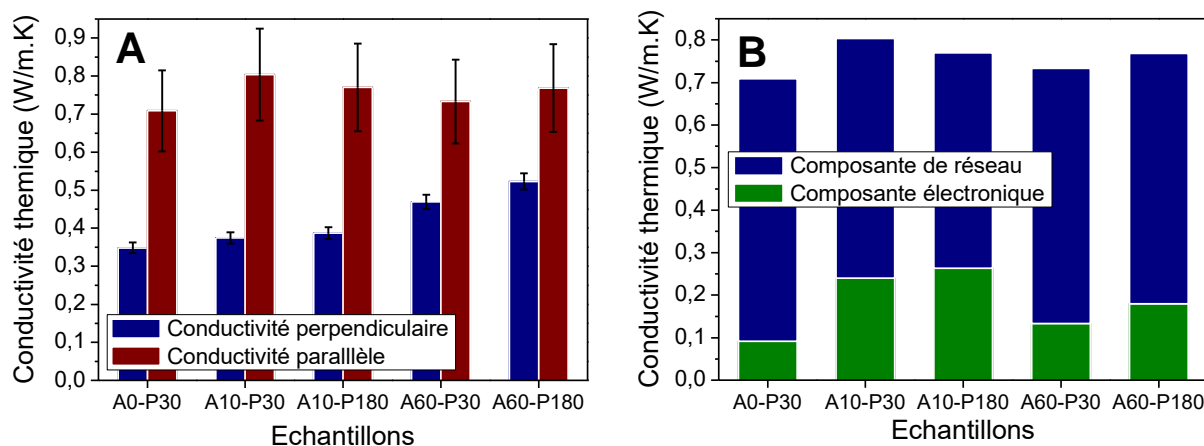


Figure 80 – Conductivités thermiques en fonction de la durée d’ajout et de la durée de pressage d’échantillons compactés à 200 °C. A) Conductivités thermiques parallèle et perpendiculaire au plan des échantillons. B) Composantes de réseau et électronique de la conductivité thermique parallèle.

La Figure 80B regroupe la conductivité thermique parallèle avec ses composantes de réseau et électronique pour les divers échantillons. La conductivité de réseau représente la contribution à la conductivité thermique parallèle la plus importante pour A0-P30 avec 87% de cette dernière. Cette contribution diminue pour les autres échantillons et la plus basse atteinte est de 66% pour A10-P180.

La conductivité thermique est influencée par la durée d’ajout du réducteur au moment des synthèses mais également par la durée du pressage à 200 °C. Sur la conductivité thermique perpendiculaire, l’allongement de l’un ou l’autre des paramètres entraîne une augmentation de celle-ci. Pour la conductivité thermique perpendiculaire, le comportement est moins défini.

### 5.2.3 – Le facteur de mérite

Pour compléter les mesures précédentes, le facteur de mérite ZT est calculé en utilisant les valeurs du facteur de puissance à 55 °C et celle de la conductivité thermique parallèle à température ambiante. Ces résultats sont présentés sur la Figure 81.

Les échantillons issus de différentes durées d’ajout et mis en forme à 200 °C pendant 30 min donnent des valeurs de ZT à 55 °C jusqu’à 3,4 fois supérieures que celle de A0-P30. Le maximum est obtenu pour une durée d’ajout de 10 min.

L’allongement de la durée du pressage en température permet d’augmenter les valeurs issues d’un pressage en 30 min de 19% et 36% respectivement pour les échantillons issus d’une durée d’ajout en 10 min et en 60 min. Le plus grand ZT parmi ces échantillons est obtenu pour l’échantillon A10-P180 avec une valeur de 0,32 à 55 °C.

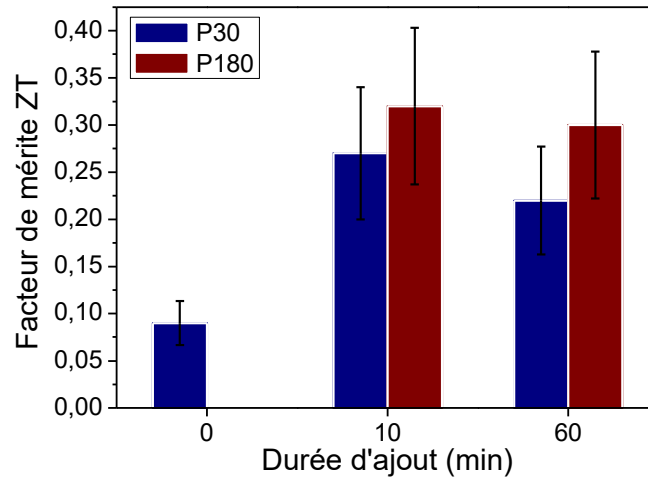


Figure 81 – Facteur de mérite à 55 °C des échantillons de composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  pressés à 200 °C obtenues à partir de différentes durées d'ajout du réducteur et de pressage en température.

### 5.3 – Conclusion

L'étude de ce chapitre a consisté à associer la composition obtenue dans le chapitre précédent avec différentes durées d'ajout du réducteur afin de vérifier l'obtention de performances supérieures. L'analyse DRX des échantillons a montré une évolution des phases en fonction de la durée d'ajout puis de la mise en forme. Deux durées de pressage ont été testées, sans influence sur les phases au sein des matériaux. La variation observée provient donc probablement de l'effet de la température et de la pression appliquée.

Les mesures fonctionnelles de ces échantillons ont permis d'obtenir de meilleures performances comparées aux échantillons issus des paramètres pris individuellement. A conditions de mise en forme identiques, l'échantillon A10-P30 a un ZT de 0,27 à 55 °C, soit une valeur 12% plus grande que celle de son équivalent  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  avec un ajout de 10 min. Même si aucune modification n'a été observée sur les phases, l'allongement de la durée de pressage a permis d'obtenir des performances améliorées, ZT de 0,32 à 55 °C pour A10-P180, probablement en partie dues à une augmentation de la densité des échantillons. L'allongement des durées d'ajout et de pressage augmente la conductivité thermique perpendiculaire par rapport à un ajout rapide et d'un pressage en 30 min. La conductivité thermique parallèle est également plus importante.

Le Tableau 15 présente les résultats des échantillons A10-P30 et A10-P180 comparés à des valeurs issues de la littérature. Les faibles conductivités thermiques obtenues sur les échantillons synthétisés au cours de ces travaux de thèse sont similaires à celles qu'il est possible de trouver dans la littérature. Cependant les facteurs de mérite plus bas de nos matériaux proviennent en grande partie de coefficients Seebeck moins importants que ceux relevés dans ce tableau.

Les matériaux présentent plusieurs phases qui tendent à s'homogénéiser sous l'effet de la compaction à chaud. La température semble être un facteur important, qu'il serait intéressant d'étudier pour observer les différents changements que cela peut impliquer.

De plus, les mesures effectuées présentent des valeurs peu élevées mais la détermination de la conductivité thermique parallèle est difficile et cela se répercute sur le facteur de mérite. On se propose dans le chapitre suivant d'étudier des possibilités d'obtenir cette grandeur avec plus de précision.

**Tableau 15 – Comparaison avec la littérature des valeurs de conductivité électrique, de coefficient Seebeck, de conductivité thermique et de facteur de mérite des échantillons de  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  A10-P30 et A10-P180.**

Réf.	Composition	Méthode d'obtention poudre	Méthode de pressage	$\sigma$ (S/m)	S  ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	k (W/m.K)	ZT 55 °C
	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ A10-P30	BU	PC	$3,7 \cdot 10^4$	136	0,80	0,27
	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ A10-P180	BU	PC	$4,0 \cdot 10^4$	138	0,77	0,32
[FU12]	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ « fleurs »	BU	PC	$\sim 3,6 \cdot 10^4$	$\sim 145$	$\sim 0,46$	$\sim 0,46$
[FU12]	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ « plaquettes »	BU	PC	$\sim 3,4 \cdot 10^4$	$\sim 137$	$\sim 0,49$	$\sim 0,38$
[YAN10]	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	TD	PC	$\sim 7,0 \cdot 10^4$	$\sim 190$	$\sim 1,06$	$\sim 0,77$
[MIN13]	$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0,1}$	BU	SPS	$\sim 2,5 \cdot 10^4$	$\sim 210$	$\sim 0,67$	$\sim 0,53$
[SON12]	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	BU	SPS	$\sim 1,7 \cdot 10^4$	$\sim 260$	$\sim 0,62$	$\sim 0,54$
[HON16]	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	BU	SPS	$\sim 5,6 \cdot 10^4$	$\sim 173$	$\sim 0,71$	$\sim 0,77$

BU : Approche « Bottom-Up ». TD : Approche « Top-Down ». PC : Pressage uni-axial à chaud.  
SPS : Frittage flash.

## **CHAPITRE 6 :**

### **Caractérisations complémentaires**

5.1 – MESURES DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE .....	143
5.1.1 – Mesures macroscopiques .....	144
5.1.1.1 – Mesures de type « flash » .....	144
5.1.1.2 – Mesures par radiométrie photothermique.....	145
5.1.2 – Mesures locales .....	147
5.1.2.1 – Mesures par micro-spectroscopie Raman.....	147
5.1.2.1.1 – Principe de la mesure .....	147
5.1.2.1.2 – Mesures expérimentales .....	149
5.1.2.2 – Mesures par microscopie thermique à balayage .....	151
5.1.2.2.1 – Projet QUANTIHEAT .....	151
5.1.2.2.2 – Mesures par microscopie thermique à balayage .....	151
5.1.2.3 – Bilan .....	153
5.1.3 – Calcul de la composante de conductivité thermique dans le plan .....	154
5.1.3.1 – Théorie.....	154
5.1.3.2 – Calcul expérimental.....	155
5.1.4 - Conclusions.....	156
5.2 – MESURES DIRECTES DU FACTEUR DE MERITE .....	157



Nous l'avons vu au cours des chapitres précédents, le facteur de mérite thermoélectrique d'un matériau requiert d'avoir accès à plusieurs propriétés de transport. Il est nécessaire de mesurer ces propriétés dans la même direction de manière à permettre le calcul du facteur de mérite. Si les mesures électriques sont en général faites dans le plan de la pastille, la mesure de la conductivité thermique est plus facile dans la direction perpendiculaire au plan de l'échantillon.

Dans le cadre de ce chapitre, on se propose d'étudier des solutions alternatives pour la détermination du facteur de mérite des matériaux développés dans le cadre de ce travail.

La première approche consiste à évaluer d'autres moyens de mesure de la conductivité thermique parallèle au plan par mesure de la conductivité thermique à une échelle petite devant l'épaisseur de la pastille. La seconde consiste en la mesure directe du facteur de mérite thermoélectrique par mesure de spectroscopie d'impédance électrique.

## 6.1 – Mesures de la conductivité thermique

La mesure de conductivité thermique est un paramètre important pour la connaissance du facteur de mérite ZT. La mesure de la composante de la conductivité thermique dans le plan d'une pastille en particulier est difficile, puisque les techniques courantes (dites « flash ») ne donnent accès qu'à sa composante verticale.

Le cas étudié ici est celui d'une pastille dont les propriétés de transport sont a priori anisotropes. En effet, l'étude structurale des échantillons fait apparaître une texturation, probablement due au rapport d'aspect des particules synthétisées (cf. chapitre 3).

L'adaptation de la technique « flash » à la mesure dans le plan de la pastille a été réalisée jusqu'ici, mais la précision de cette mesure est largement inconnue. On se propose donc d'étudier d'autres techniques donnant accès à cette propriété.

Le principe général de la démarche est d'effectuer une mesure locale donnant accès à la moyenne de la conductivité thermique du matériau. La conductivité thermique perpendiculaire  $k_{\perp}$  étant accessible par des moyens éprouvés, on se propose de déduire la composante dans le plan de la pastille de la valeur de la conductivité moyenne.

La Figure 82 ci-après présente le principe de la mesure.



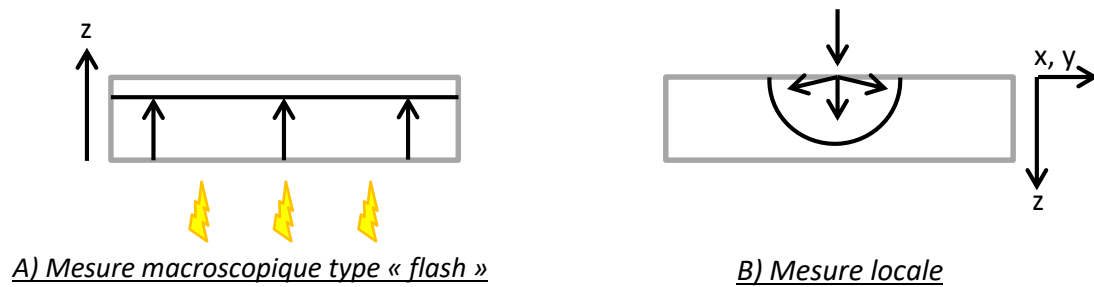


Figure 82 – Schéma de principe des mesures de la conductivité thermique. A) Mesure macroscopique type « flash » et B) mesure locale.

La mesure locale permet de sonder le transport thermique à une échelle où l'échantillon est assimilable à un milieu semi-infini. La chaleur pouvant être évacuée dans toutes les directions, on peut alors avoir accès à la valeur moyenne de la conductivité thermique dans toutes les directions.

Les échantillons utilisés pour être l'objet des mesures sont des échantillons issus de différentes durées d'ajout du réducteur comme cela a été réalisé dans le chapitre 3. D'ailleurs ce sont ceux qui ont servi pour comparer les coefficients Seebeck mesurés à l'aide de deux appareils différents. Ils sont issus de synthèses avec différentes durées d'ajouts du réducteur, compactés à 200 °C en forme de pastille et identifiés comme A0-R30, A10-R30, A60-R30 et A285-R30.

Pour rappel, au cours du chapitre 3, on a vu que la variation de la durée d'ajout du réducteur a entraîné des différences de tailles des particules jusqu'aux grains dans les matériaux massifs. Ces différentes durées d'ajouts ont également modifié les paramètres thermoélectriques. Les meilleures performances sont obtenues pour l'échantillon A10-R30.

Deux techniques dites « macroscopiques » sont mises en œuvre pour la mesure de conductivité thermique perpendiculaire au plan  $k_{\perp}$  : la technique de type « flash » qui a été utilisée jusqu'ici, et une technique de radiométrie photothermique développée au laboratoire EM2C (CentraleSupélec). Les mesures locales employées pour la conductivité thermique moyenne sont une technique de micro-spectroscopie Raman (TRT) et une mesure par microscopie thermique à balayage SThM (mesures réalisées dans le cadre du projet Quantiheat par l'Université de Reims Champagne-Ardennes (URCA), et par le CNRS-CETHIL à Lyon).

## 6.1.1 – Mesures macroscopiques

### 6.1.1.1 – Mesures de type « flash »

La conductivité thermique perpendiculaire au plan des différents échantillons  $k_{\perp\text{Flash}}$  est obtenue par le produit de la diffusivité thermique, de la capacité calorifique et de la masse volumique (cf. Chapitre 2 Équation 21).

La mesure de diffusivité de ces échantillons est réalisée perpendiculairement au plan de ces derniers à l'aide de l'impédancemètre thermique. Les valeurs de conductivités thermiques obtenues sont données dans le Tableau 16.

**Tableau 16 – Conductivité thermique perpendiculaire au plan des échantillons  $k_{\perp,Flash}$ .**

Echantillon	$k_{\perp,Flash}$ (W/m.K)
A0-R30	0,40
A10-R30	0,51
A60-R30	0,53
A285-R30	0,56

Les valeurs mesurées sur ces échantillons sont faibles ( $< 0,6$  W/m.K), et on observe une augmentation systématique de la conductivité thermique avec la durée de réaction, c'est-à-dire avec la taille des particules avant compaction. Compte tenu de l'incertitude d'environ 4% sur la mesure, les trois échantillons avec des durées d'ajout allongées sont très proches et cette observation doit être considérée avec précaution.

### 6.1.1.2 – Mesures par radiométrie photothermique

Les mesures par radiométrie photothermique PTR (*PhotoThermal Radiometry*) sont réalisées par Y. Wu (EM2C – CentraleSupélec).

La radiométrie photothermique est une technique de caractérisation non destructive et sans contact qui se base sur l'observation de l'émission infra-rouge après excitation de la surface par un faisceau laser. Cette méthode est polyvalente et permet par exemple de déterminer l'épaisseur et la porosité de dépôts ou encore la dureté superficielle de matériaux [SCH00]. Il est également possible de remonter par la mesure de la phase et de l'amplitude du signal infra-rouge à la valeur de conductivité thermique de l'échantillon.

Le montage laboratoire utilisé est représenté schématiquement sur la Figure 82. Il se compose d'un laser de longueur d'onde 432 nm modulé à fréquence ajustable, éclairant la surface de l'échantillon, d'un jeu de miroirs paraboliques pour réfléchir l'émission infra-rouge jusqu'à une photodiode. Un traitement du signal est effectué afin d'obtenir l'amplitude et la phase du signal infrarouge en fonction de la fréquence de modulation de l'amplitude du laser représentées selon un diagramme de Bode.

Dans les conditions actuelles, cette technique est considérée comme une mesure macroscopique parce que la surface éclairée sur l'échantillon est large comparée à la longueur de diffusion thermique.

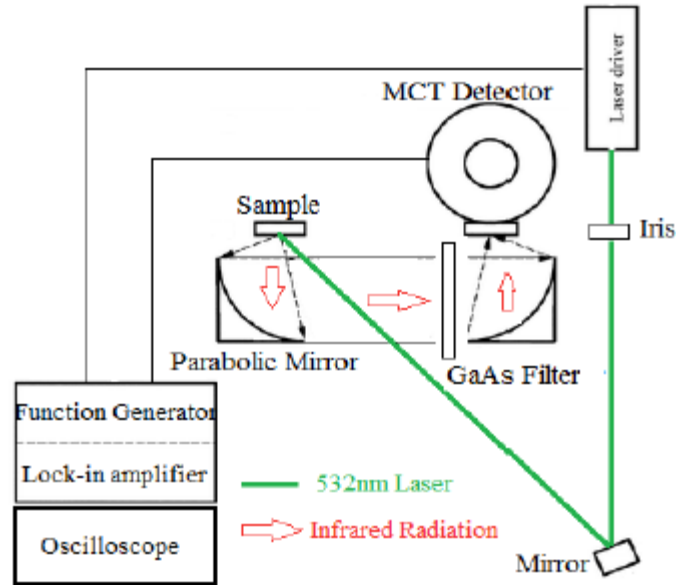


Figure 83 – Schéma de principe du montage de radiométrie photothermique [WU15].

Les mesures d’amplitude et de phase en fonction de la fréquence pour les différents échantillons sont présentées sur la Figure 84. Alors que l’évolution du signal de phase semble similaire entre chaque échantillon (Figure 84B), une légère variation de l’amplitude est observée à basse fréquence entre les échantillons (Figure 84A).

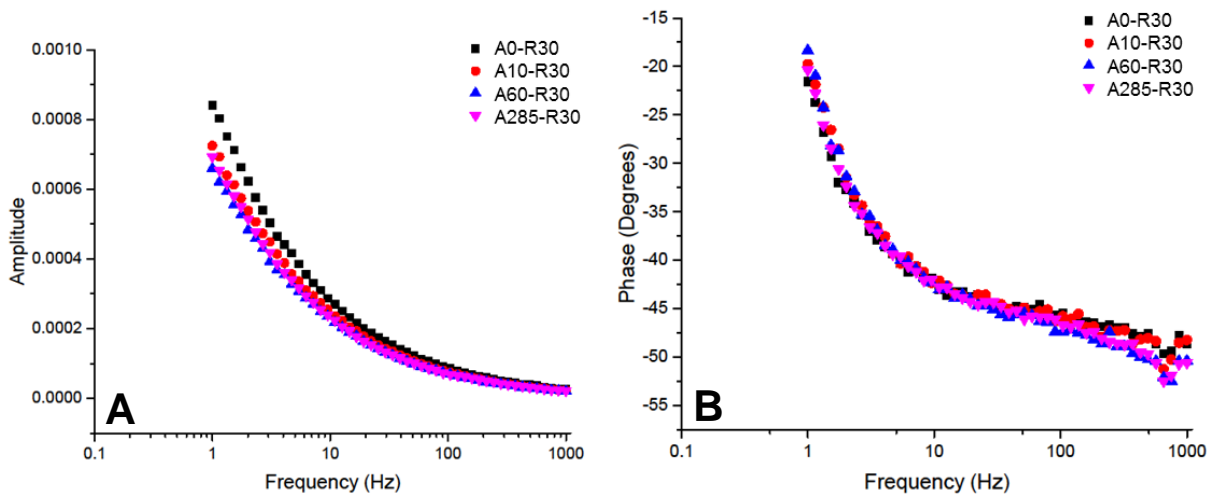


Figure 84 – Mesures par radiométrie photothermique des différents échantillons. A) Amplitude en fonction de la fréquence. B) Phase en fonction de la fréquence.

L’ajustement de ces courbes permet ensuite de déterminer la conductivité thermique de l’échantillon. Cependant au moment de la rédaction du présent document, cela n’a pas encore pu être effectué. Les faibles différences observées entre les différents échantillons laissent supposer des valeurs de conductivité thermique  $k_{L,PTR}$  proches.

## 6.1.2 – Mesures locales

### 6.1.2.1 – Mesures par micro-spectroscopie Raman

Les travaux réalisés dans cette partie ont été effectués avec la participation de H. T. Bui (LCMM – Thales), Dr. O. Bezencennet (LTCA – Thales) et Dr. B. Servet (LTCA – Thales).

#### 6.1.2.1.1 – Principe de la mesure

La spectroscopie Raman est une méthode non destructrice qui permet d'identifier ou d'obtenir des informations sur la structure, la composition, la déformation,... d'un échantillon qui peut se présenter sous des formes très diverses : quel que soit son état physique (solide, liquide, gaz) ou sa forme (massif, couche mince,...) [SMI05].

Les diverses mesures possibles se base sur l'effet Raman, découvert dès 1928 par C. V. Raman [RAM28] Sous l'impact d'un phonon, plusieurs cas peuvent se produire. Si l'énergie du phonon a la même énergie qu'un niveau de vibration alors le phonon est absorbé. En revanche, si l'énergie est supérieure, il peut y avoir un phénomène de diffusion. La diffusion peut être élastique lorsque le phonon diffusé possède la même énergie que le phonon incident et elle est appelée diffusion Rayleigh. Elle peut également être inélastique et le photon diffusé peut avoir une énergie différente de celle du phonon incident, on parle alors de diffusion Raman. Si l'énergie est inférieure ou supérieure à celle du phonon incident, on parle respectivement de diffusion Raman Stokes ou de diffusion Raman anti-Stokes. La différence de fréquence entre les longueurs d'onde est appelée décalage Raman et correspond à une fréquence de vibration du matériau.

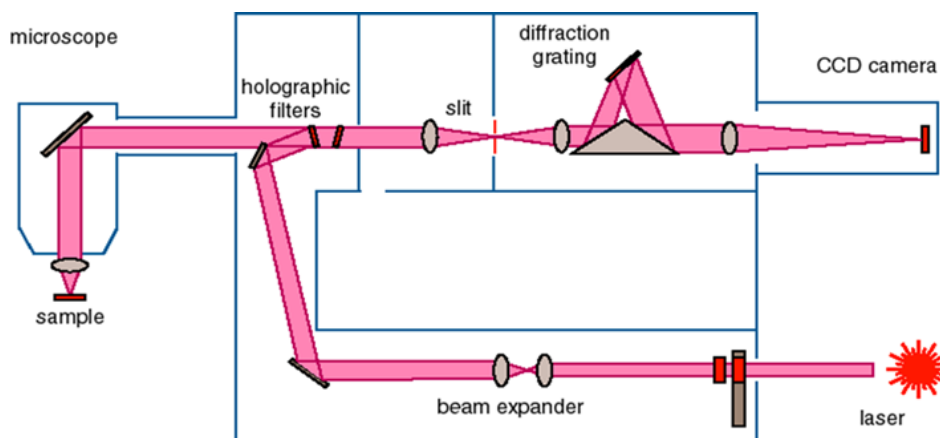


Figure 85 – Schéma d'un spectromètre micro-Raman [KEZ13].

Un système Raman classique se compose d'une source de lumière monochromatique, de différentes optiques, d'un filtre de rejection, d'un système dispersif ou à transformée de Fourier et d'un système de détection et d'enregistrement. Le filtre de réjection permet de bloquer la

longueur d'onde excitatrice afin de ne conserver que les longueurs d'onde issues de la diffusion Raman. Un spectromètre Raman est généralement couplé avec un microscope optique pour être utilisé comme microsonde Raman (Figure 85). Avec une résolution spatiale proche de la longueur d'onde excitatrice, il permet de caractériser des échantillons de taille micrométrique. L'instrument utilisé est un micro-spectromètre Raman inVia de la société Renishaw.

Un spectre Raman du  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  est représenté sur la Figure 86 avec en ordonnée l'intensité et en abscisse le décalage Raman exprimé en unités de nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ). Les raies Stokes et anti-Stokes occupent des positions symétriques de part et d'autre de la raie Rayleigh.

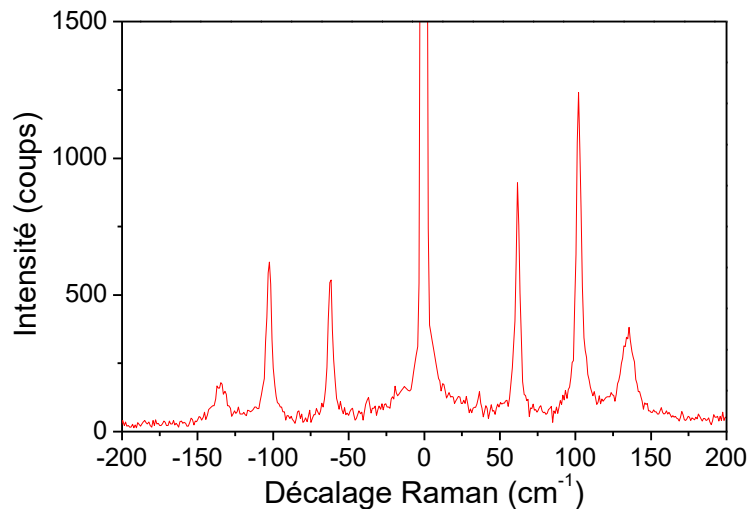


Figure 86 – Spectre Raman du  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  à température ambiante.

Les raies Raman du  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  se situent à  $36 \text{ cm}^{-1}$  (mode  $E_g$ ),  $62 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ),  $102 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) et  $134 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ). En particulier, l'intensité, la position et la largeur des raies Raman dépendent de la température du matériau analysé. Ainsi, on dispose de 3 méthodes possibles pour mesurer la température mais on s'intéressera par la suite à celle qui utilise la position de la raie Stokes  $\omega(T)$ , la plus couramment utilisée en pratique et aussi la plus précise. La raie utilisée pour cela est la raie  $E_g$  à  $102 \text{ cm}^{-1}$ .

Cette méthode a été rapportée en 1999 par Périchon *et al.* dans le cadre de la mesure du silicium poreux [PER99]. Elle consiste à déterminer la relation  $T(P)$  entre température et puissance absorbée et à déduire la conductance locale  $\Delta P/\Delta T$  au point focal qui est directement proportionnelle à la conductivité thermique. En effet, la température locale au point focal dépend de la puissance absorbée essentiellement transformée en chaleur et de la conductivité thermique de l'échantillon.

Pour cela, la mesure se base sur le déplacement du pic de la diffusion Raman en fonction de la température suite à un échauffement local par absorption d'une partie de la lumière incidente. En pratique, la température est mesurée à partir des relevés expérimentaux du déplacement du pic Raman en fonction de la température et de la puissance du laser (Figure 87).

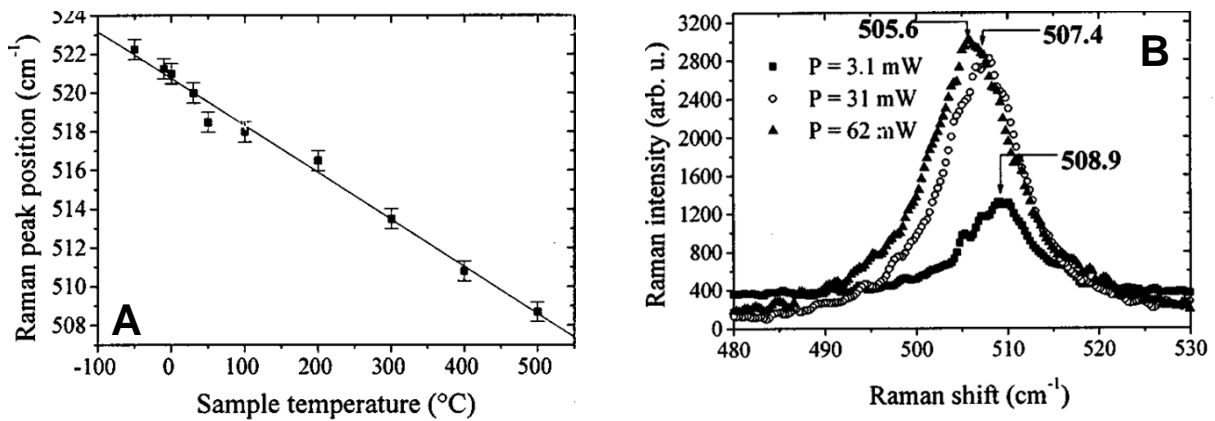


Figure 87 – Echantillon de silicium. A) Déplacement du pic Raman Stokes en fonction de la température. B) Déplacement du pic Raman Stokes induit par différentes puissances de laser à 500 °C. [PER99]

L'enregistrement du décalage de la position du pic Raman Stokes en fonction de la température de l'échantillon s'effectue en chauffant l'échantillon à diverses températures  $\omega(T)$  tout en utilisant une puissance laser suffisamment faible pour éviter une surchauffe locale de l'échantillon. Dans un deuxième temps, il est nécessaire de mesurer le décalage du pic Raman anti-Stokes en fonction de la puissance de lumière absorbée par l'échantillon  $\omega(P)$ .

A partir des relations  $\omega(T)$  et  $\omega(P)$ , il est possible d'obtenir une relation  $P(T)$  entre la température et la puissance absorbée et donc la conductance thermique  $\Delta P/\Delta T$ . Cette dernière est reliée à la conductivité thermique  $k_{Raman}$  par l'équation suivante :

$$k_{Raman} = \frac{2}{\pi d} \frac{\Delta P}{\Delta T} \quad \text{Équation 37}$$

avec  $\Delta P/\Delta T$ , la conductance thermique locale et  $d$ , le diamètre de la source laser.

L'utilisation de cette formule néglige les pertes de chaleur avec l'air et nécessite une épaisseur de l'échantillon au moins un ordre de grandeur supérieur au diamètre de la source laser. De plus, l'échantillon est considéré isotrope thermiquement présentant ainsi des isothermes hémisphériques centrées sur le point d'impact.

#### 6.1.2.1.2 – Mesures expérimentales

Pour calculer la conductivité thermique  $k_{Raman}$ , il est nécessaire de connaître au préalable le diamètre du faisceau laser et la puissance absorbée par l'échantillon.

Le diamètre du laser est déterminé expérimentalement par la technique de la « lame de couteau » [ARN71][KHO83]. De cette manière, le diamètre de la surface éclairée par le faisceau laser est estimé à 1,2  $\mu\text{m}$ . Plus de détails sur la mesure sont donnés en annexe A.5.

La puissance absorbée par l'échantillon est calculée à partir de la mesure de la réflectivité. Cette dernière peut être déterminée théoriquement à partir des indices optiques de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ou expérimentalement en utilisant un miroir d'argent. Expérimentalement, à la longueur d'onde de

514 nm, une réflectivité de 64% est mesurée. La longueur de pénétration du faisceau n'est que de quelques nanomètres pour des échantillons de plusieurs centaines de micromètres, on peut donc considérer que la totalité des 36% restant de la puissance est absorbée. On précise que les pertes par diffusion ne sont pas prises en compte, ce qui peut mener à une surestimation de la puissance absorbée et pourraient faire baisser l'absorption de l'échantillon. De plus amples détails sur ces différentes démarches sont disponibles en annexe A.5.

Le diamètre du faisceau laser et la fraction de puissance absorbée par  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  étant connus, on peut maintenant procéder à la mesure de conductivité thermique sur les échantillons. Elle se déroule en deux temps : la mesure du déplacement du pic en fonction de la température et le déplacement du pic en fonction de la puissance absorbée. Les étapes sont détaillées dans le cadre de l'échantillon A285-R30 mais elles sont identiques pour chaque échantillon.

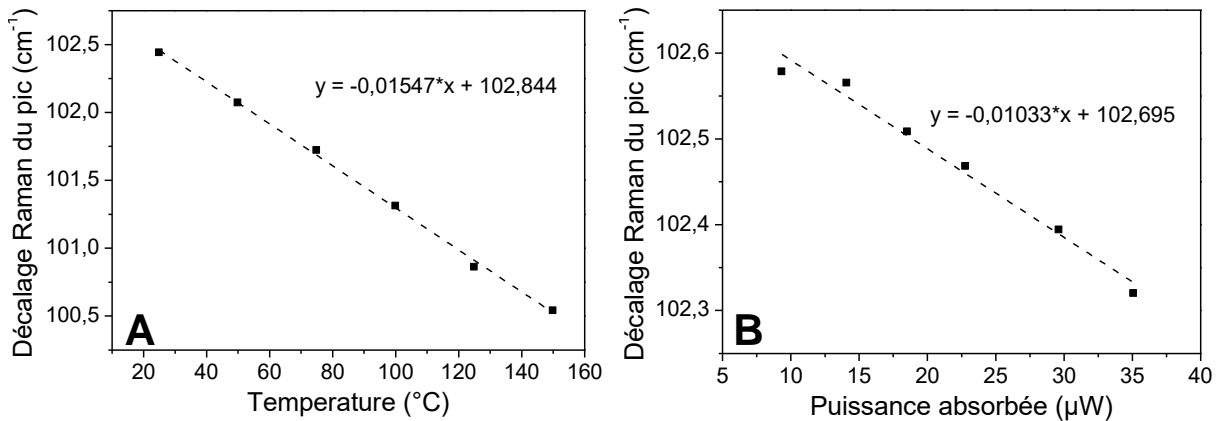


Figure 88 – Echantillon A285-R30. A) Décalage du pic en fonction de la température. B) Décalage du pic en fonction de la puissance absorbée.

La mesure du déplacement du pic en fonction de la température est effectuée avec une puissance de laser faible (suffisamment élevée pour avoir du signal mais relativement faible pour minimiser l'échauffement au point focal). L'échantillon est chauffé à l'aide d'une platine chauffante. La mesure est effectuée tous les 25  $^{\circ}\text{C}$  de la température ambiante jusqu'à 150  $^{\circ}\text{C}$ . Le déplacement du pic est montré sur la Figure 88A. L'évolution est linéaire et la connaissance du coefficient directeur de la droite est nécessaire pour le calcul de la conductance thermique.

Les mesures de la position du pic en fonction de la puissance absorbée sont réalisées à température ambiante. La Figure 88B montre l'évolution linéaire du déplacement du pic en fonction de la puissance absorbée. De même que pour les mesures précédentes, c'est le coefficient directeur qui importe.

En effet, le rapport  $\Delta P/\Delta T$  donne la conductance thermique locale de l'échantillon. La conductivité thermique est obtenue en utilisant l'Équation 37 avec le diamètre de la surface éclairée déterminé lors de la première étape. Le principe des mesures étant identique pour

chaque échantillon, les rapports  $\Delta P/\Delta T$  et la conductivité thermique des échantillons sont donnés directement dans le Tableau 17.

**Tableau 17 – Rapport  $\Delta P/\Delta T$  et conductivité thermique Raman pour les différents échantillons.**

Echantillon	$\Delta P/\Delta T$ (W/K)	$k_{\text{Raman}}$ (W/m.K)
A0-R30	1,05	0,56
A10-R30	1,30	0,69
A60-R30	1,28	0,68
A285-R30	1,45	0,77

Les mesures donnent des conductances croissantes lorsque la durée d'ajout augmente. On remarque cependant que les valeurs des ajouts en 10 min et 60 min sont très proches. L'évolution de la conductivité thermique est donc similaire à celle de la conductance et on trouve 0,56 W/m.K pour l'échantillon avec la durée d'ajout la plus courte et 0,77 W/m.K pour l'échantillon avec la durée d'ajout la plus longue.

### 6.1.2.2 – Mesures par microscopie thermique à balayage

#### 6.1.2.2.1 – Projet QUANTIHEAT

QUANTIHEAT est un projet européen (FP7 – n°604668) débuté à la fin de l'année 2013 et qui s'est terminé à la fin de l'année 2017 [QUA17]. Il regroupe 20 partenaires provenant de 9 pays différents. L'objectif du projet est de répondre aux problèmes relatifs à la métrologie thermique à l'échelle nanométrique et de proposer des standards, des méthodes et des outils pour la modélisation et la mesure. Pour cela, le projet s'est orienté vers l'utilisation de techniques de microscopie locale à balayage quantitative (QUANTI-) pour l'étude des transferts de chaleur (-HEAT) dans les nanomatériaux et les nanodispositifs.

La principale technique ciblée est la microscopie thermique à balayage SThM (*Scanning Thermal Microscopy*). C'est une technique proche de l'AFM qui permet de mesurer des températures et des flux.

#### 6.1.2.2.2 – Mesures par microscopie thermique à balayage

Dans le cadre de ce projet, les quatre échantillons issus de durées d'ajout différentes ont fait l'objet d'une campagne de mesures basées sur l'utilisation de la microscopie thermique à balayage et impliquant les partenaires suivant : le Centre d'Energétique et de Thermique de Lyon (CNRS-CETHIL) et l'Université de Reims Champagne-Ardennes (URCA). La technique SThM a été employée avec une pointe Wollaston, pointe consistant en une boucle faite à partir d'un fil de platine gainée d'argent (fil de Wollaston) dénudé à la pointe (Figure 89). C'est à cet endroit qu'à lieu l'échauffement lors du passage du courant dans le fil.



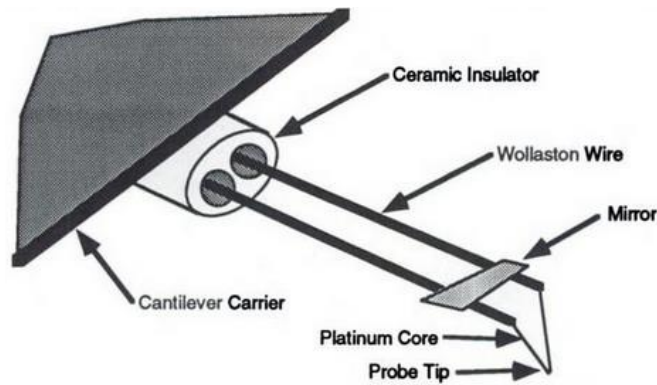


Figure 89 – Schéma d'une pointe Wollaston [DIN94].

Pour la réalisation des mesures, les différents échantillons ont été découpés à la scie à fil puis envoyés aux différents partenaires pour des essais de mesure. Les résultats avec une pointe Wollaston sont présentés dans le Tableau 18 pour le CNRS-CETHIL et dans le Tableau 19 pour URCA.

Tableau 18 – Conductivités thermiques  $k_{\theta,STHM}$  des échantillons issus de synthèses avec différentes durées d'ajout mesurées par microscopie thermique à balayage avec une pointe Wollaston mesurées au CNRS-CETHIL.

Echantillons	Conductivités thermiques $k_{STHM}$ (W/m.K)	
	Avant polissage	Après polissage
A0-R30	0,70	0,97
A10-R30	0,80	1,0
A60-R30	0,80	1,0
A285-R30	0,89	1,2

Une première mesure a été effectuée au CNRS-CETHIL sur les échantillons sans aucune préparation préalable. Les valeurs mesurées augmentent lorsque la durée d'ajout du réducteur augmente également, mais elles sont trouvées identiques pour les deux échantillons de durées d'ajout intermédiaires. Les résultats sont compris entre 0,7 et 0,9 W/m.K.

Une seconde mesure a été effectuée après polissage de la surface des échantillons. De cette manière la rugosité RMS a été diminuée de 4 nm pour être en moyenne de 5 nm sur les échantillons. Les conductivités thermiques après polissage sont comprises entre 0,97 et 1,2 W/m.K. Ces valeurs sont plus élevées que celles mesurées avant polissage. La conductivité thermique est toujours croissante entre les durées d'ajout la plus courte et la plus longue. L'écart entre les trois échantillons aux durées d'ajout les plus courtes est très faible, moins de 3%. La question se pose de savoir si la seule diminution de la rugosité de 4 nm peut expliquer une différence de 0,2-0,3 W/m.K dans les mesures.

Les mesures à l'URCA ont été réalisées uniquement sur les échantillons après polissage de deux manières différentes : ponctuellement (comme au CNRS-CETHIL) ou en balayage sur une surface carré de  $1 \mu\text{m}^2$ . Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 19.

**Tableau 19 – Conductivités thermiques  $k_{\theta,STHM}$  des échantillons issus de synthèses avec différentes durées d'ajout après polissage mesurées par microscopie thermique à balayage avec une pointe Wollaston mesurées à l'URCA.**

Echantillons	Conductivités thermiques $k_{STHM}$ (W/m.K)	
	Point	Balayage $1 \times 1 \mu\text{m}^2$
A0-R30	0,97	0,99
A10-R30	0,94	0,96
A60-R30	0,92	0,88
A285-R30	0,93	0,90

Dans le cas de la mesure ponctuelle, les valeurs sont comprises entre 0,92 et 0,97 W/m.K. La conductivité thermique la plus élevée est trouvée pour l'échantillon A0-R30. Toutefois, les valeurs sont trop proches pour déterminer une tendance fiable.

Dans le cas de la mesure en balayage, les résultats sont compris entre 0,88 et 0,99 W/m.K. La plage de valeurs est plus grande mais reste du même ordre de grandeur que lors des mesures ponctuelles. De plus, l'évolution entre les échantillons est restée la même. L'échantillon avec la conductivité thermique  $k_{STHM}$  reste A0-R30.

Dans les deux conditions de mesure, aucun impact significatif de la taille des grains sur les mesures de conductivité thermique n'est constaté. Les conductivités thermiques mesurées semblent décroître avec l'augmentation de la taille des grains mais compte tenu de l'incertitude de la mesure, il n'est pas possible de considérer cela comme une influence certaine.

### 6.1.2.3 – Bilan

Les mesures locales ont été effectuées par micro-spectroscopie Raman et par microscopie thermique à balayage.

Les mesures par micro-spectroscopie Raman ont été réalisées sur des échantillons non polis. Les résultats obtenus varient entre 0,56 et 0,77 W/m.K avec des valeurs croissantes lorsque la durée d'ajout augmente mais des valeurs proches pour les deux échantillons de durées d'ajout intermédiaires. Seul le CNRS-CETHIL a également effectué des mesures sur les échantillons non polis. Dans ce cas, des valeurs comprises entre 0,70 et 0,89 W/m.K ont été obtenues. Les valeurs sont environ toujours supérieures de 0,1 W/m.K à celles obtenues par spectroscopie Raman. Cependant l'évolution entre les échantillons est la même avec une conductivité thermique

croissante lorsque la durée d'ajout est allongée et des valeurs similaires pour A10-R30 et A60-R30.

Lorsque les mesures sont réalisées sur des échantillons après polissage, les résultats sont plus élevés. Ils varient entre 0,97 et 1,2 W/m.K pour le CNRS-CETHIL et 0,92 et 0,97 W/m.K à l'URCA. Les valeurs sont assez proches, quoiqu'un peu plus dispersées pour le CNRS-CETHIL. Alors que les valeurs du CNRS-CETHIL donnent la conductivité thermique la plus élevée pour l'échantillon à la durée d'ajout la plus longue, l'inverse est observé pour les valeurs de l'URCA.

Les valeurs obtenues dans les cas des échantillons avant et après polissage sont respectivement proches. En revanche, la question se pose sur l'écart observé entre les valeurs selon que l'échantillon est poli ou non.

Concernant une possible tendance, il est difficile d'en tirer une conclusion. Les valeurs sont proches entre elles et l'écart constaté peut ne pas être significatif.

### 6.1.3 – Calcul de la composante de conductivité thermique dans le plan

#### 6.1.3.1 – Théorie

Les conductivités thermiques obtenues par mesures locales correspondent à une moyenne de la conductivité thermique dans toutes les directions. Cependant puisque la conductivité thermique dans le plan de l'échantillon est la même quel que soit la direction x ou y ( $k_{//} = k_x = k_y$ ) d'un système à trois dimensions, le problème peut se traiter par symétrie à un espace à deux dimensions 2D (Figure 90).

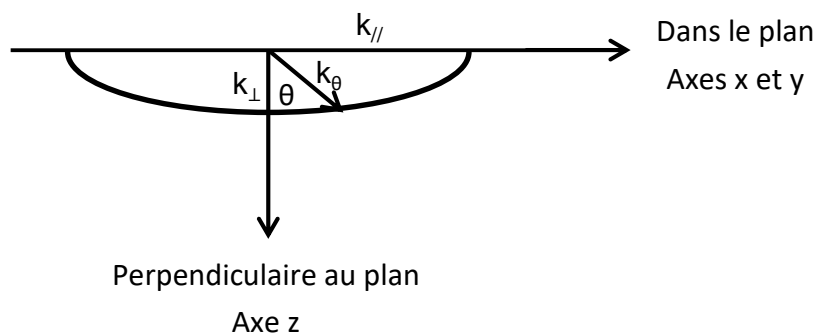


Figure 90 – Représentation bidimensionnelle du système.

Selon la représentation 2D, l'équation permettant de connaître la conductivité thermique dans une direction se définit de la manière suivante [NYE85][FLE88] :

$$k_{\theta} = k_{\perp} \cos^2 \theta + k_{//} \sin^2 \theta \quad \text{Équation 38}$$

où  $\theta$  figure l'angle entre l'axe z et la direction observée dans la représentation 2D en radian et  $k_{\theta}$ ,  $k_{\perp}$  et  $k_{//}$  les conductivités thermiques correspondent respectivement aux conductivités

thermiques selon les directions définies par l'angle  $\theta$ , perpendiculaire au plan de l'échantillon et parallèle au plan de ce dernier en W/m.K.

Pour prendre en compte la totalité des possibilités, il est nécessaire de faire intervenir l'angle solide  $\Omega$  :

$$d\Omega = \frac{dS}{r^2} = \frac{2\pi r \sin \theta r d\theta}{r^2} = 2\pi \sin \theta d\theta \quad \text{Équation 39}$$

avec  $\Omega$ , l'angle solide et  $2\pi$  définit les directions de l'hémisphère.

La conductivité thermique moyenne selon toutes les directions  $k_{moy}$  peut alors s'exprimer selon la relation suivante :

$$k_{moy} = \frac{\int k_{\theta} d\Omega}{\int d\Omega} = \frac{\int_0^{\pi/2} k_{\theta} 2\pi \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} 2\pi \sin \theta d\theta} \quad \text{Équation 40}$$

$$= \int_0^{\pi/2} (\kappa_{\perp} \cos^2 \theta + \kappa_{//} \sin^2 \theta) \sin \theta d\theta$$

$$k_{moy} = \frac{1}{3} \kappa_{\perp} + \frac{2}{3} \kappa_{//} \quad \text{Équation 41}$$

Et en connaissant la valeur de  $k_{moy}$  et  $k_{\perp}$ , on peut en déduire la conductivité thermique  $k_{//}$  :

$$k_{//} = \frac{3}{2} \left( k_{moy} - \frac{1}{3} k_{\perp} \right) \quad \text{Équation 42}$$

Les valeurs de  $k_{\perp}$  correspondent aux valeurs des mesures macroscopiques et les valeurs de  $k_{moy}$  correspondent aux mesures locales  $k_{Raman}$  ou  $k_{SThM}$ .

### 6.1.3.2 – Calcul expérimental

Les valeurs de conductivités thermiques parallèles  $k_{//}$  sont calculées à partir de l'Équation 42 en utilisant les résultats  $k_{\perp}$  obtenus par impédancemétrie thermique et les différentes mesures de  $k_{moy}$  obtenues précédemment par mesures Raman ou SThM. Les valeurs calculées sont données dans le Tableau 20.

Comme attendu avec l'anisotropie détectée dans les matériaux, les valeurs obtenues pour  $k_{//}$  sont plus élevées que celles de  $k_{\perp}$ . Les différents résultats de  $k_{//}$  sont le reflet des mesures de  $k_{moy}$  : elles sont plus faibles sur les échantillons avant polissage.

Les valeurs les plus basses sont obtenues à partir des résultats de la micro-spectroscopie Raman avec des résultats compris entre 0,64 et 0,88 W/m.K. L'écart avec les mesures du CNRS-CETHIL est plus important et vaut environ 0,2 W/m.K. Les valeurs sont comprises entre 0,85 et 1,06 W/m.K.

Lorsque les échantillons sont mesurés après polissage, la conductivité thermique est supérieure à 1,2 W/m.K pour le CNRS-CETHIL (jusqu'à 1,52 W/m.K pour A285-30) et comprise entre 1,12 et 1,26 W/m.K pour URCA.

**Tableau 20 – Conductivités thermiques  $k_{//}$  des échantillons avec différentes durées d'ajout calculées à partir des différentes valeurs de  $k_{moy}$  selon la technique utilisée et la réalisation d'un polissage ou non.**

Echantillons	Avant polissage		Après polissage	
	Raman	SThM (1)	SThM (1)	SThM (2)
A0-R30	0,64	0,85	1,26	1,26
A10-R30	0,78	0,95	1,25	1,16
A60-R30	0,76	0,94	1,24	1,12
A285-R30	0,88	1,06	1,52	1,12

Conductivités thermiques  $k_{//}$  exprimées en W/m.K. (1) CNRS-CETHIL. (2) URCA.

### 6.1.4 - Conclusion

Au cours de cette partie, différentes techniques ont été employées afin de mesurer la conductivité thermique perpendiculaire au plan de l'échantillon ainsi que la conductivité perpendiculaire.

Les mesures ont mis en évidence un écart dans les valeurs selon que l'échantillon est poli ou non. Cet écart reste pour le moment inexpliqué.

A l'aide de ces différentes mesures de conductivités thermiques, il a été possible de déterminer la conductivité thermique parallèle de ces échantillons. Ces valeurs sont comparées avec celles des mesures effectuées sur les échantillons du chapitre 3. Elles ont été effectuées à l'aide de mesures type « flash » et ont montré une conductivité thermique parallèle augmentant avec l'allongement de la durée d'ajout du réducteur et comprise entre 0,52 et 1,02 W/m.K, soit un facteur deux entre A0-R30 et A285-R30. Les écarts sur les valeurs obtenues dans cette partie sont plus restreints avec un écart maximal de 0,25 W/m.K. Les valeurs des échantillons non polis correspondent en partie aux valeurs mesurées directement par la technique « flash » tandis que les valeurs des échantillons polis sont supérieures.

En utilisant, les valeurs les plus basses obtenues par micro-spectroscopie Raman et les plus élevées provenant du SThM du CNRS-CETHIL sur les échantillons polis, le facteur de mérite ZT de ces échantillons est calculé et le résultat des calculs donné dans le Tableau 21. Les facteurs de puissance de ces échantillons ont été mesurés et sont présentés en annexe A.3.

Comme attendu, les valeurs de facteur de mérite obtenues avec les conductivités thermiques provenant de la spectroscopie Raman sont les plus élevées. Les variations entre les différentes

conductivités thermiques se retrouvent également sur les ZT : les performances obtenues peuvent varier du simple au double en fonction de la valeur de  $k_{//}$  utilisée.

**Tableau 21 – Facteur de mérite des échantillons avec différentes durées d’ajout à partir des conductivités thermiques  $k_{//}$  les plus élevées et les plus basses.**

Echantillons	Facteur de mérite	
	Raman	SThM
A0-R30	0,16	0,08
A10-R30	0,34	0,22
A60-R30	0,28	0,17
A285-R30	0,31	0,18

Ces résultats montrent à nouveau qu’il est difficile de mesurer la conductivité parallèle dans un échantillon en forme de pastilles.

Face à ces difficultés, et afin d’éclaircir définitivement les valeurs de conductivités thermiques parallèles, une possibilité serait de réaliser un matériau massif beaucoup plus épais afin de pouvoir le découper et mesurer ainsi  $k_{//}$  de la même manière que  $k_{\perp}$ .

Une seconde serait de pouvoir mesurer directement le facteur de mérite et en connaissant le facteur de puissance, pouvoir en déduire la conductivité thermique parallèle.

## 6.2 – Mesures directes du facteur de mérite

Le calcul du facteur de mérite d’un matériau thermoélectrique ou d’un module n’est pas évident puisqu’il requiert la mesure des différentes propriétés au préalable. Cependant il existe des possibilités de mesurer directement la valeur du facteur de mérite sans connaître les différents paramètres le constituant comme avec la spectroscopie d’impédance électrique (détails en annexe A.6). En contrepartie, la préparation de l’échantillon est délicate car elle requiert la réalisation de soudure.

Avec cette méthode, le facteur de puissance est obtenu, dans le cas d’un régime permanent, par le rapport de la résistance liée aux phénomènes thermoélectriques  $R_{TE}$  et de la résistance ohmique globale  $R_{Ohm}$  (prend en compte les résistances de contact, des fils) [MAR16B][HAS16]. Ces deux résistances sont déterminées à partir des données expérimentales en représentation de Nyquist (voir annexe A.6).

Le principe de la mesure a été vérifié en température sur un élément thermoélectrique commercial avec un ZT de 0,88 à 293 K (données fabricant). Les mesures ont été réalisées tous les 20 °C de -40 °C à 160 °C et les résultats obtenus sont donnés sur la Figure 91 selon la représentation de Nyquist.

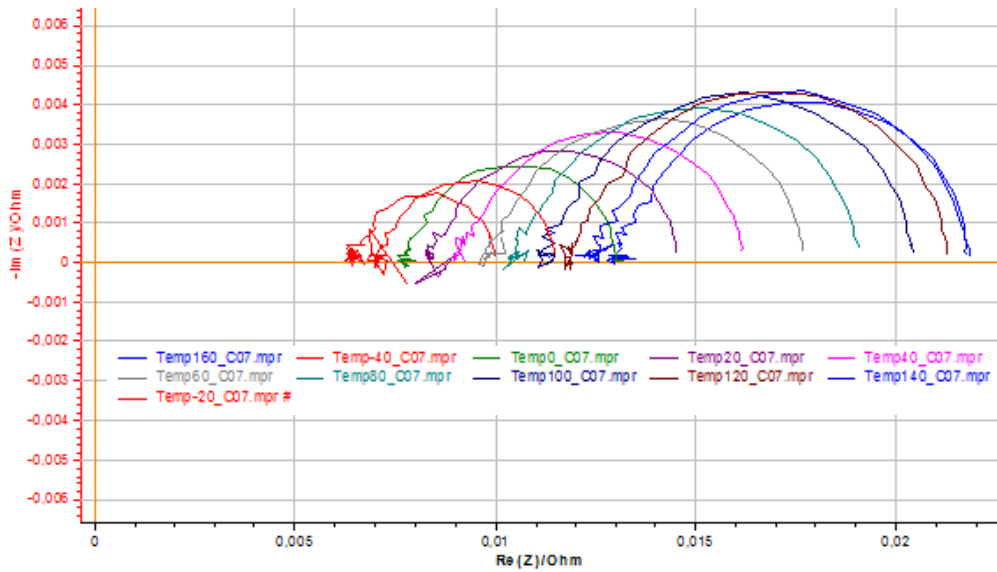


Figure 91 – Représentations de Nyquist à différentes températures pour l'élément commercial.

A partir de ces résultats, le facteur de mérite ZT est tracé en fonction de la température sur la Figure 92. On observe une variation du ZT en fonction de la température et un maximum d'une valeur de 0,83 à 80 °C. Même si les valeurs de ZT sont inférieures aux valeurs réelles (de l'ordre de 16% inférieure à température ambiante), il est intéressant d'obtenir la température pour laquelle le maximum de performances est obtenu et les valeurs sont d'un bon accord compte tenu du fait que les propriétés précises de l'élément sont mal connues.

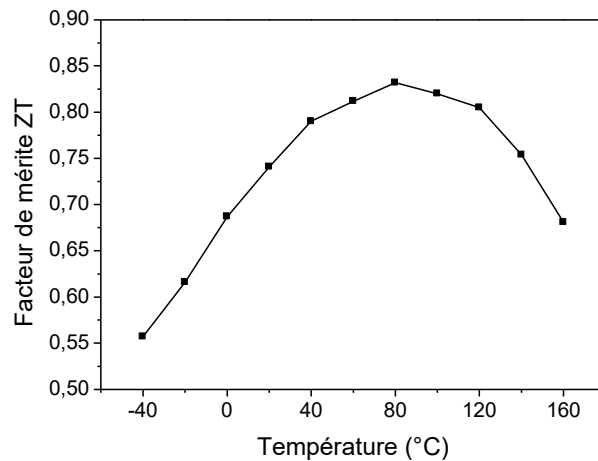


Figure 92 – Facteur de mérite ZT en fonction de la température pour l'élément commercial.

Les résultats des mesures sur l'élément commercial sont prometteurs mais les tentatives sur un élément synthétisé au laboratoire n'ont pas été concluantes. Les hypothèses évoquées sont la faiblesse du facteur de mérite et la qualité des soudures. Pour vérifier ces suppositions, il serait intéressant dans un premier temps d'utiliser un matériau ayant un ZT plus important, puis de réaliser un dépôt de nickel à la surface de l'échantillon.

Le détail des travaux et des tests qui ont été effectués sur la méthode de spectroscopie d'impédance électrique est présenté en annexe A.6.

## **Conclusion et Perspectives**

Au cours de ce travail de thèse, il a été tenté de réaliser des matériaux nanostructurés de type n basés sur le tellure de bismuth, matériau connu pour posséder les meilleures performances autour de la température ambiante. Les matériaux sont obtenus par une voie « bottom-up » consistant en l'obtention de nanoparticules par synthèse en solution avant d'être mis en forme par pressage à chaud.

Une première étude a porté sur la recherche d'un optimum de la taille de grain dans un massif de tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Pour cela, il a d'abord fallu montrer la capacité de la synthèse à pouvoir produire des particules de tailles différentes facilement. Cela a pu être possible en ajustant la durée d'ajout du réducteur au moment de la synthèse : quatre échantillons de tailles de particules différentes ont pu être obtenus de cette manière. La mise en forme par pressage à chaud a provoqué un grossissement des grains constaté par DRX mais a conservé une différence de tailles entre les différents échantillons. On a montré que le contrôle des conditions de synthèse permet le contrôle des dimensions des nanoparticules mais également de la taille des grains dans le massif.

De plus, les analyses structurales et fonctionnelles des massifs ont montré que non seulement la taille des grains est modifiée mais également les propriétés de transport. La conductivité thermique inférieure à  $0,7 \text{ W/m.K}$  pour les échantillons de plus petites tailles montrent l'intérêt de la nanostructuration. Les meilleures performances ont été atteintes pour un ajout du réducteur en 10 min conduisant à un ZT de 0,24 à  $55 \text{ °C}$ .

Une seconde étude a consisté en la recherche d'un optimum en composition des matériaux  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  ( $0 \leq x \leq 3$ ). La synthèse à partir des différents sels précurseurs de bismuth, tellure et sélénium permet d'obtenir des particules alliées mais avec une structure particulière de deux phases : l'une considérée comme riche en sélénium et la seconde comme riche en tellure. Après mise en forme, les analyses morphologiques laissent apparaître la présence de trois phases dont l'une correspond à une substitution aléatoire.

Les échantillons obtenus présentent des conductivités thermiques faibles, confirmant également l'intérêt de la nanostructuration pour des synthèses de diverses compositions. C'est la composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  qui possède le meilleur ZT, 0,09 à  $55 \text{ °C}$ . Cependant les performances restent faibles à cause d'une conductivité électrique basse.

L'ajout en 10 min du réducteur a montré des performances supérieures par rapport à un ajout rapide. Cet ajout rapide a été utilisé pour les synthèses de compositions variées. Afin



d'améliorer les performances, des synthèses croisant la composition et la durée d'ajout sont réalisées. Ces dernières montrent l'intérêt de mélanger les deux conditions parce que les performances obtenues sont supérieures. Un ZT de 0,27 à 55 °C est obtenu pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  pressé pendant 30 min. L'augmentation de la durée de pressage à 180 min permet même d'améliorer le facteur de mérite à 0,32 à 55 °C.

Les matériaux synthétisés dans les études de ce manuscrit présentent *a priori* des propriétés de transport anisotrope. La caractérisation de leurs performances thermoélectriques nécessite donc la mesure des différentes propriétés selon la même orientation. La conductivité électrique et le coefficient Seebeck sont mesurés dans le plan des échantillons. Concernant la conductivité thermique, il est possible de la mesurer dans les deux sens mais avec une meilleure précision concernant la direction perpendiculaire. Différentes techniques ont été employées, SThM, PTR, mesures « flash » et spectroscopie Raman, pour essayer de remonter à la conductivité thermique parallèle. Les techniques ont mis en avant les valeurs relativement basses de la conductivité thermique mais sans pouvoir mettre en évidence une différence entre les échantillons ayant différentes tailles de grain.

Selon les échantillons et les méthodes de mesures, les facteurs de mérite calculés sur les échantillons peuvent varier du simple au double montrant la difficulté de mesurer une conductivité thermique dans le plan d'un échantillon en forme de pastille. Une solution pourrait être la réalisation de matériaux massifs suffisamment grands pour permettre une découpe dans les deux directions. Néanmoins, cela nécessiterait de repenser le montage expérimental puis de vérifier que les résultats sont identiques.

Une autre possibilité envisagée est la mesure directe du facteur de mérite ZT des échantillons à l'aide de mesures d'impédance électrique. Connaissant le facteur de puissance, il serait alors possible de déterminer la conductivité thermique. Des tests expérimentaux en température sur un élément thermoélectrique commercial ont confirmé la possibilité de la mesure. Cependant les essais sur un échantillon synthétisé au laboratoire n'ont pas été concluants. Les hypothèses évoquées étant la faiblesse des performances de l'échantillon et la qualité des soudures.

Il serait intéressant de réaliser à nouveau ces essais avec un matériau présentant un ZT plus grand puis d'envisager une préparation des surfaces de l'échantillon avant de réaliser les soudures.

Les différentes études réalisées au cours de cette thèse ont mis en évidence des ZT relativement modestes comparés à ceux des matériaux obtenus par d'autres techniques. Un point d'amélioration possible identifié est l'optimisation des conditions de mise en forme des matériaux massifs. Il serait intéressant d'analyser l'influence de la pression appliquée et de la température sur le système actuel.

Enfin, l'étude d'autres techniques de mise en forme comme le SPS pourrait potentiellement permettre de statuer sur l'intérêt de l'approche développée dans ce manuscrit, comparativement aux travaux ayant inspiré ces études.



## Annexes

A.1 – PROTOCOLE DETAILLE DE LA SYNTHÈSE EN SOLUTION .....	165
A.2 – PHASE TELLURE CRISTALLIN SUR LES DIFRACTOGRAMMES DES ÉCHANTILLONS COMPACTES A CHAUD .....	167
A.3 – COMPARAISON DU FACTEUR DE PUISSANCE ENTRE DES ÉCHANTILLONS DE DIFFÉRENTS LOTS.....	169
A.4 – AJUSTEMENTS DE FONCTIONS DES PLANS (015).....	173
A.5 – PRÉALABLES A LA MESURE DE CONDUCTIVITÉ THERMIQUE PAR MICRO-SPECTROSCOPIE RAMAN .....	175
A.6 – SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTRIQUE.....	179



## A.1 – Protocole détaillé de la synthèse en solution

Les explications suivantes détaillent les étapes du protocole d'une synthèse typique en solution de  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ . Le montage de réaction correspond à un montage classique de chauffage à reflux.

Un ratio stœchiométrique de nitrate de bismuth pentahydraté  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (99,999%, Alfa Aesar), de tellurite de sodium  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$  (99,5%, Alfa Aesar) et de sélénite de sodium  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  (99%, Amresco) correspondant à  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) est inséré dans un ballon tricol puis est dissous dans l'éthylène glycol (99+%, Alfa Aesar) sous forte agitation à 185 °C. La solution, initialement limpide, devient blanchâtre.

La réaction est déclenchée par injection de 10 mL d'une solution éthylène glycol/hydroxylamine ( $\text{NH}_2\text{OH}$ , solution aqueuse à 50%, Alfa Aesar) en ratio 2-1 (en volume) de deux manières :

- lors d'un ajout rapide, l'injection est réalisée par une ampoule de coulée,
- lors d'un ajout lent, l'injection est contrôlée par un pousse-seringue.

Un précipité noir apparaît après l'injection. La solution est maintenue sous agitation à 185 °C pendant 30 min.

Après refroidissement à température ambiante, la poudre est récupérée après des séries de centrifugations (3000 RPM – 20 min) et de lavages (eau distillée, mélange eau distillée/éthanol absolute, éthanol absolute puis acétone). La poudre est ensuite séchée à 50 °C sous vide et stockée sous atmosphère d'azote. Les rendements après lavages sont compris entre 91% et 95%.



## A.2 – Phase tellure cristallin sur les diffractogrammes des échantillons compactés à chaud

Les échantillons compactés à 200 °C présentent tous deux pics qui ne sont pas attribuables à une phase  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ . Ces deux pics peuvent correspondre à du tellure cristallin.

La Figure 93 et la Figure 94 représentent les diffractogrammes en échelle logarithmique de l'échantillon  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  respectivement sous la forme d'une pastille pressée à température ambiante et pressée à 200 °C. Les deux pics sont identifiés par une étoile sur la Figure 94. Ils peuvent correspondre à des traces de tellure cristallin.

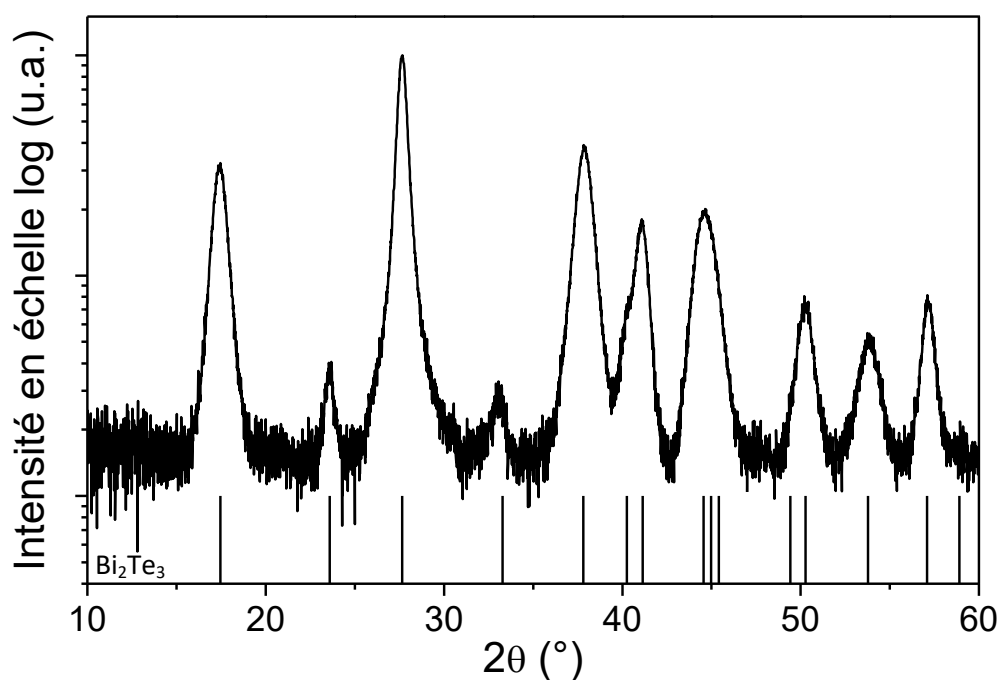


Figure 93 – Diffractogramme en échelle logarithmique de l'échantillon  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sous forme d'une pastille pressée à température ambiante.



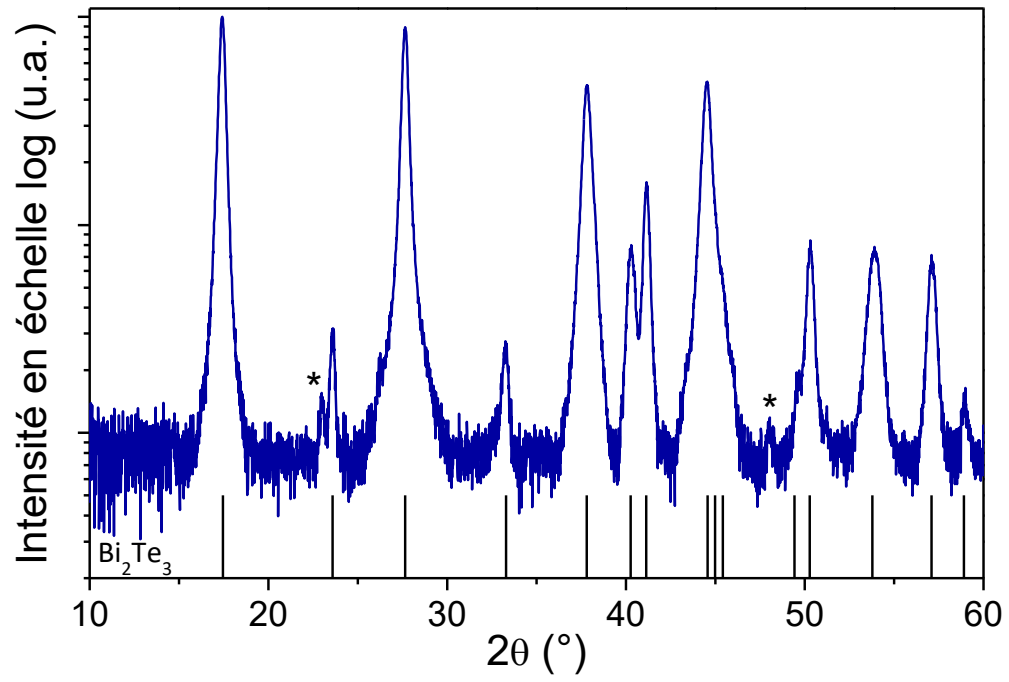


Figure 94 – Diffractogramme en échelle logarithmique de l'échantillon  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sous forme d'une pastille pressée à 200 °C. Les étoiles correspondent aux pics pouvant correspondre à du tellure cristallin.

### A.3 – Comparaison du facteur de puissance entre des échantillons de différents lots

Au cours de ces travaux de thèse, deux lots d'échantillons avec des durées d'ajout du réducteur variables ont été utilisés. Ces lots sont composés de quatre échantillons provenant d'ajout de réducteur rapide, en 10 min, en 60 min et en 285 min. L'un de ces lots sous la forme de disques a été utilisé pour l'étude du chapitre 3. Le second lot sous la forme de barreaux a été utilisé pour la comparaison de la mesure du coefficient Seebeck avec l'ICMPE (chapitre 2) et les mesures de conductivité thermique selon différents appareils dans le chapitre 5.

Cette annexe porte sur la comparaison du facteur de puissance et des grandeurs le composant entre les différents échantillons. Pour effectuer les différentes mesures, le support est modifié selon le fabricant afin de correspondre aux différentes géométries, barreaux ou pastilles (cf. chapitre 2).

La Figure 95 présente la conductivité électrique en fonction de la température de l'ensemble des échantillons (les symboles pleins correspondent aux barreaux et les symboles vides, aux disques).

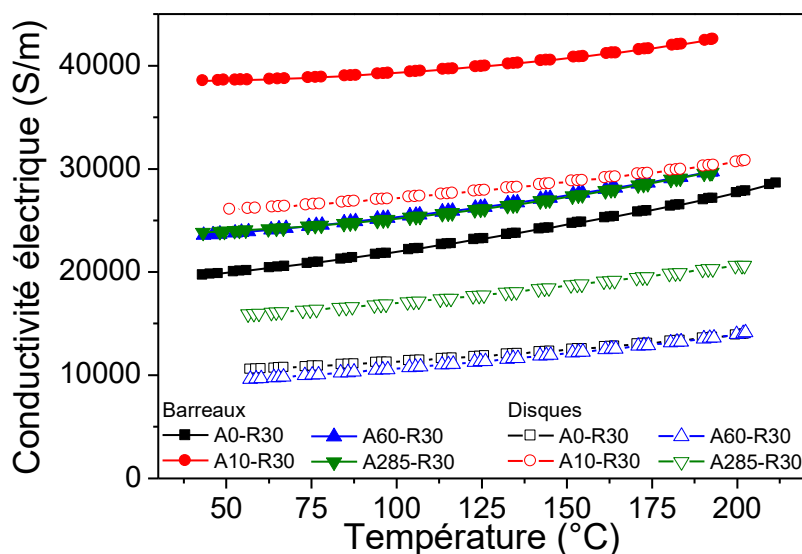


Figure 95 – Conductivité électrique en fonction de la température pour des échantillons avec des ajouts de durées variables en forme de barre et de disque.

Quel que soit la mise en forme, les échantillons suivent globalement la même tendance mais avec des valeurs supérieures pour les barreaux. Les valeurs sont ~ 50% plus importantes pour les barreaux A10-R30 et A60-R30 et plus de fois plus importantes pour A0-R30 et A285-R30.

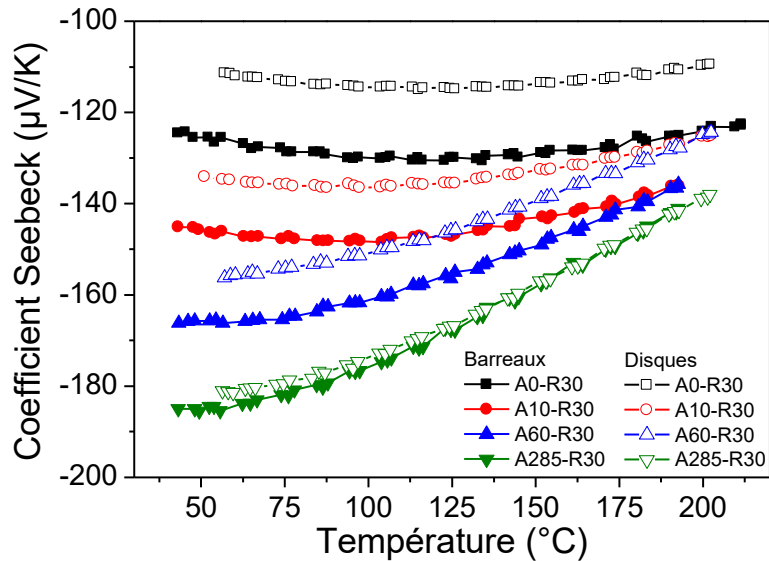


Figure 96 – Coefficient Seebeck en fonction de la température pour des échantillons avec des ajouts de durées variables en forme de barreau et de disque.

La Figure 96 représente le coefficient Seebeck en fonction de la température pour les différents échantillons. L'évolution des échantillons ayant les mêmes conditions de synthèse est similaire, cependant comme pour la conductivité électrique, les échantillons en forme de barreau ont des valeurs plus élevées. Cependant cela n'est pas le cas pour les échantillons barreau et disque A285-R30 qui sont très proches. Les barreaux présentent des valeurs supérieures aux disques de 13% pour A0-R30, 9% pour A10-R30, 6% pour A60-R30 et 1% pour A285-R30.

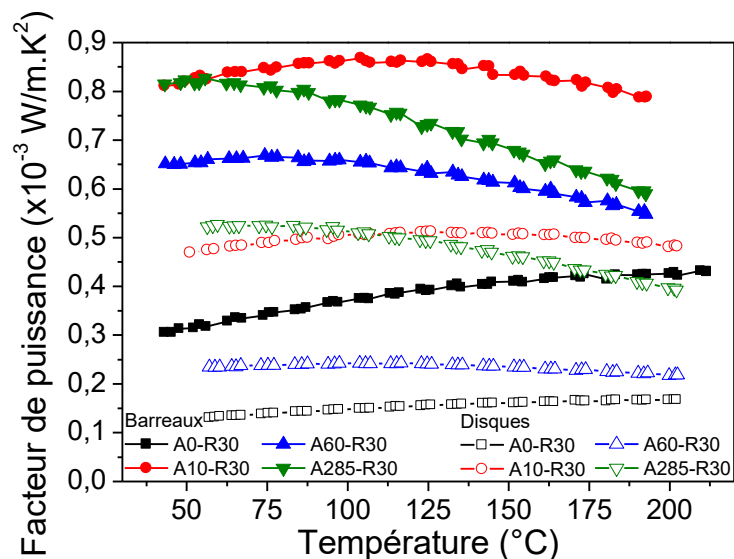


Figure 97 – Facteur de puissance en fonction de la température pour des échantillons avec des ajouts de durées variables en forme de barreau et de disque.

On vient de voir que la conductivité électrique et le coefficient Seebeck sont plus élevés pour les échantillons en forme de barreau donc on peut en conclure que c'est le facteur de puissance qui est le plus grand pour ces échantillons.

Deux causes possibles ont été identifiées pour expliquer l'écart entre de valeurs entre les échantillons :

- Une erreur liée à la forme de l'échantillon pour la mesure. En effet, l'utilisation de deux échantillons de constantan, l'un en disque et l'autre en barreau, a montré un écart régulier. Ainsi la conductivité électrique du barreau est supérieure de 6 à 7% à celle du disque tandis que le coefficient Seebeck est supérieur de ~ 3%.
- Une différence liée à la masse volumique des échantillons. Les masses volumiques sont jusqu'à 3% plus grandes pour les échantillons barreaux que les échantillons disques. L'origine de cette différence pourrait provenir de l'étape de mise en forme à chaud. Au cours de cette étape, la chaleur se transmet également au réservoir entraînant une augmentation non contrôlée de la pression appliquée, cependant, après plusieurs essais cette augmentation est équivalente à chaque essai. Pour préserver le fluide et limiter la montée en pression au cours de cette étape, un dissipateur thermique a été ajouté en supplément. Ce dissipateur n'était pas présent pour les mises en forme des échantillons dont sont issus les barreaux. Les mises en forme réalisées dans les chapitres 3 et 4 ont toutes été réalisées avec la présence du dissipateur.
- Cette différence lors de la mise en forme pourrait également avoir impacté d'autres paramètres qui n'ont pas été identifiés.

Dans le futur, l'idéal serait de pouvoir isoler le compartiment du fluide de compression afin d'éviter les augmentations de pression non désirées.



## A.4 – Ajustements de fonctions des plans (015)

Pour l'étude du profil de raies des plans (015) des échantillons de composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ , un ajustement d'une fonction par la méthode des moindres carrés est employé afin d'analyser les positions des pics se superposant. La fonction utilisée est une pseudo-fonction de Voigt. Un exemple pour chaque mise en forme, poudre, pressage à température ambiante et pressage à 200 °C, est présenté dans cette annexe sur la Figure 98, la Figure 99, la Figure 101 et la figure 98.

- Poudre :  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$

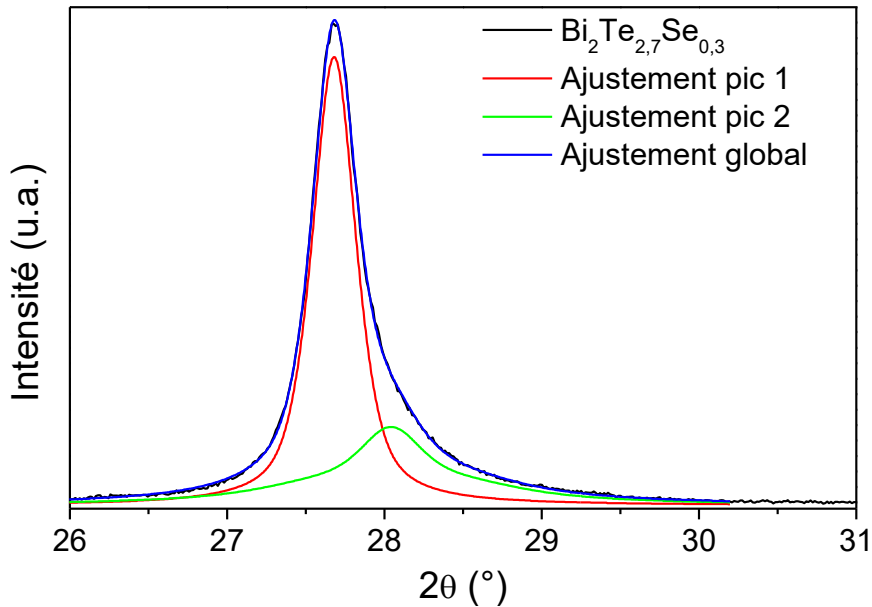


Figure 98 – Ajustement de fonctions pour l'échantillon  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  sous forme d'une poudre.

- Pastille pressée à  $T_{\text{amb}}$  :  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$

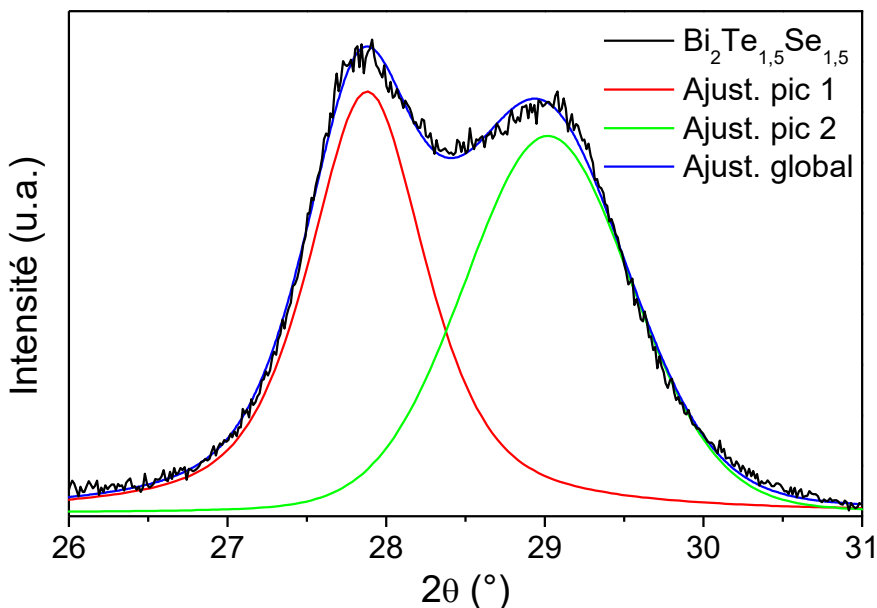


Figure 99 – Ajustement de fonctions pour l'échantillon  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$  sous forme d'une pastille pressée à température ambiante.

- Pressage à 200 °C ;  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$

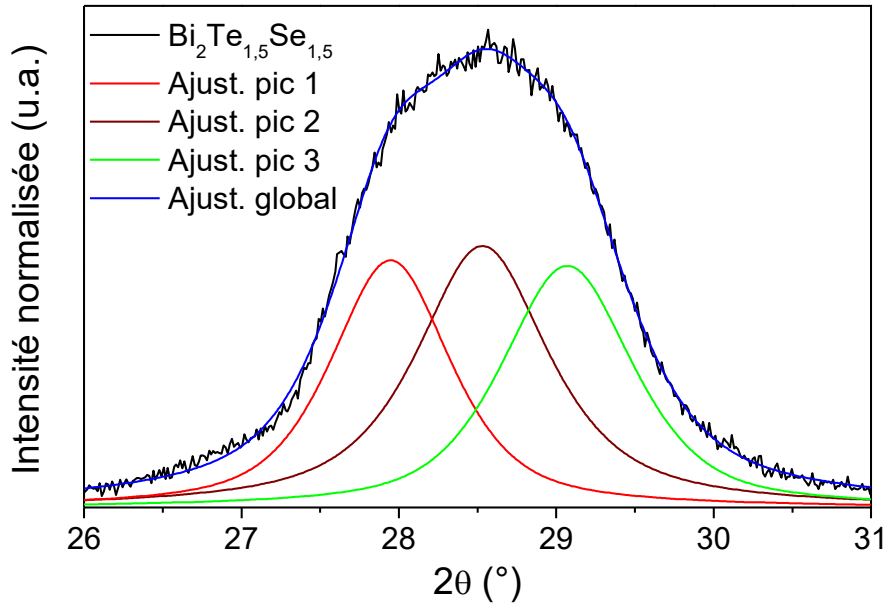


Figure 100 – Ajustement de fonctions pour l'échantillon  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$  sous forme d'une pastille pressée à 200 °C.

- Pressage à 200 °C :  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_1$

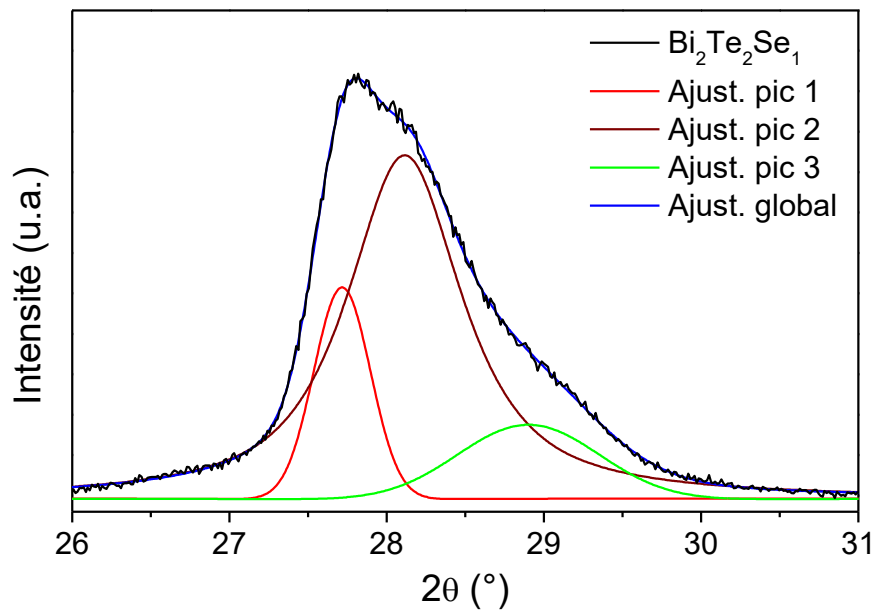


Figure 101 – Ajustement de fonctions pour l'échantillon  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_1$  sous forme d'une pastille pressée à 200 °C.

## A.5 – Préalables à la mesure de conductivité thermique par micro-spectroscopie Raman

La mesure de conductivité thermique en utilisant la micro-spectroscopie Raman nécessite, avant d'effectuer les mesures en fonction de la température et de la puissance, de déterminer le diamètre du faisceau laser et l'absorption de l'échantillon à la longueur d'onde du laser. Ces étapes sont détaillées dans cette annexe.

La première étape à réaliser pour procéder à l'évaluation des échantillons est la détermination du diamètre de la surface illuminée par le laser. Pour cela, on utilise la technique dite « lame de couteau » relativement simple pour mesurer expérimentalement le diamètre [ARN71][KHO83]. L'opération nécessite un puissance-mètre (diode Thorlabs) et une lame fine et droite de silicium clivée (la « lame de couteau ») (Figure 102).

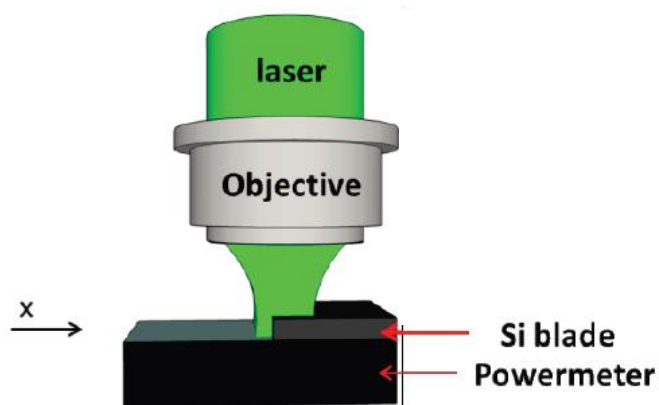


Figure 102 – Principe de la technique dite « lame de couteau » [MAS16].

Le puissance-mètre est placé sous le faisceau laser et ce dernier est masqué par la lame de silicium. Ensuite, pas à pas, on décale la lame perpendiculairement au faisceau et on enregistre la puissance reçue en fonction du déplacement jusqu'à ce que la lame n'obstrue plus le faisceau. Le profil obtenu est représentée sur la Figure 103.



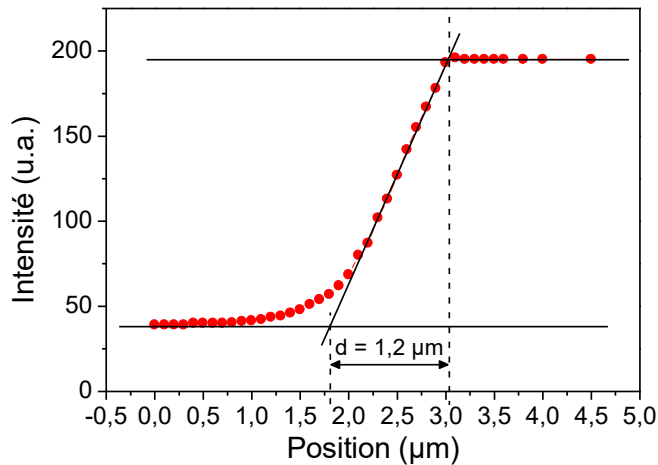


Figure 103 – Mesure expérimentale du diamètre de la surface éclairée par le laser.

On considère que la pente de décroissance est linéaire sur toute la longueur et le diamètre du spot correspond à l'écart entre le début de la baisse du signal et la fin. De cette manière, le diamètre de la surface éclairée est estimé à 1,2 µm.

Le diamètre obtenu expérimentalement est très proche du diamètre calculé théoriquement qui vaut 1,18 µm.

Pour procéder aux mesures, il est également nécessaire de connaître la fraction absorbée de la puissance du laser par l'échantillon. L'obtention de cette valeur peut être réalisée par différents moyens :

- à partir du calcul théorique de la réflectivité  $R$ . Sous incidence normale, celle-ci se calcule en utilisant l'indice complexe  $n^*$  ( $n^* = n + ik$ ) de la manière suivante :

$$R = \frac{|n^* - 1|^2}{|n^* + 1|^2} = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad \text{Équation 43}$$

A la longueur d'onde du laser utilisé, soit 514 nm, pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $n$  vaut 1,866 et  $k$  vaut 3,756 et donc la réflectivité à cette longueur d'onde est de 0,6656.

- à partir de la mesure expérimentale. Elle consiste à mesurer le rapport d'intensité de la lumière incidente dans le cas d'un miroir d'argent (considéré comme réfléchissant 100% du signal envoyé) à celle de l'échantillon en utilisant soit une lumière blanche (Figure 104), soit uniquement la longueur d'onde du laser. Une réflectivité de 64% est trouvée.

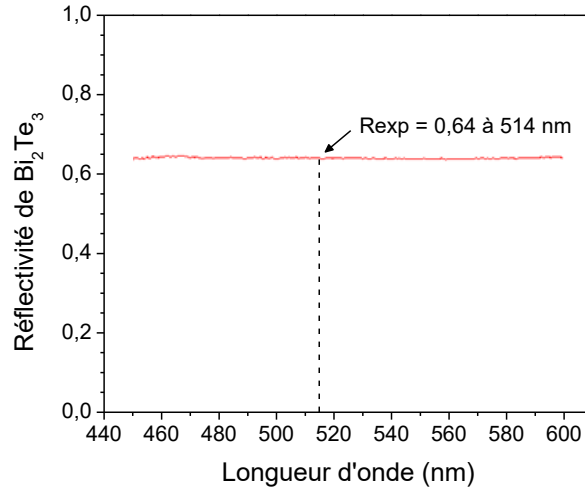


Figure 104 – Réflectivité expérimentale du  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Les valeurs théorique et expérimentale sont très proches (< 4%). Le matériau absorbe et transmet donc 36% de la puissance reçue. Avec cette façon de procéder, on note que les pertes par diffusion ne sont pas prises en compte dans la mesure de la réflectivité et en conséquence, celle-ci pourrait être supérieure à la valeur mesurée précédemment (plus proche de la valeur théorique).

Pour savoir si on peut considérer que la totalité de cette puissance est totalement absorbée, on calcule la longueur de pénétration  $d_p$  suivant la relation :

$$d_p = \frac{\lambda}{4 \pi k} \quad \text{Équation 44}$$

A 514 nm, la longueur de pénétration n'est que de quelques nanomètres pour des échantillons de plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur. On considère donc que la totalité des 36% est absorbée. On sait maintenant que pour un signal laser de 100  $\mu\text{W}$ , la puissance absorbée par l'échantillon sera seulement de 36  $\mu\text{W}$ .



## A.6 – Spectroscopie d'impédance électrique

Les travaux menés dans cette partie ont été réalisés avec la collaboration de G. Cibien (LCMM – Thales), Dr. C. Prévot (LCDT – Thales) et Dr. L. Divay (LCMM – Thales).

### A.6.1 – La spectroscopie d'impédance électrique

Le calcul du facteur de mérite d'un matériau thermoélectrique ou d'un module n'est pas évident puisqu'il requiert la mesure de différentes propriétés au préalable. Cependant il est possible de mesurer directement la valeur du facteur de mérite sans connaître les différents paramètres le constituant. Une technique, sans doute la plus connue, est l'approche dite « méthode d'Harman » du nom de son inventeur [HAR59]. L'approche consiste à appliquer un créneau d'intensité continue à l'échantillon étudié puis à mesurer la réponse de la tension en fonction du temps lorsque le créneau est terminé (Figure 105). Celle-ci peut se décomposer en deux composantes : la composante ohmique qui correspond à la chute de tension liée à l'arrêt du créneau représentée par  $U_2 - U_1$  et la composante Seebeck qui correspond à la tension persistante dans le circuit suite à l'inertie thermique marquée par  $U_2$ . Le facteur de mérite  $ZT_{\text{Harman}}$  est calculé suivant cette formule :

$$ZT_{\text{Harman}} = \frac{U_2}{U_1 - U_2} \quad \text{Équation 45}$$

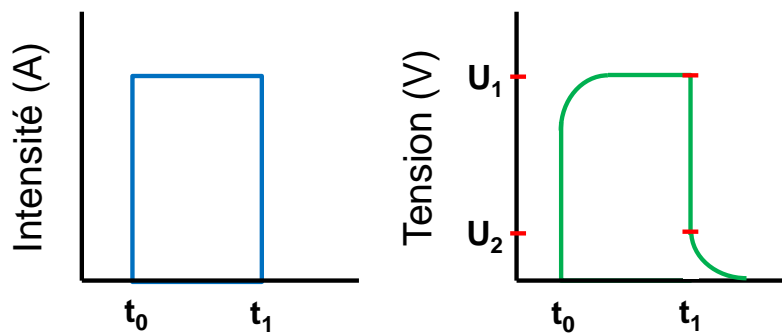


Figure 105 – Mesure du facteur de mérite par la « méthode d'Harman ».

Une seconde technique également possible pour déterminer le facteur de mérite est la spectroscopie d'impédance électrique. Cette dernière est fréquemment employée dans différents domaines dont entre autre ceux du stockage de l'énergie (batterie, supercapacités,...) ou des cellules photovoltaïques [HUE98][FAB11]. En revanche, son usage dans le domaine de la thermoélectricité est récent et encore peu usité [DOW07]. Elle permet, en fonction de la fréquence, la séparation de différents effets amenant ainsi à identifier leur contribution. La mesure s'effectue en appliquant un faible signal alternatif de courant (ou de tension) au système pendant que les variations d'amplitude et de phase de la réponse en tension (ou en courant)

sont enregistrées en fonction de la fréquence. Ainsi à haute fréquence, uniquement les évolutions rapides sont observées tandis qu'à basse fréquence, les effets les plus lents ont également la possibilité d'être caractérisés.

Cette technique se développe pour la mesure directe du ZT principalement sur des modules du fait qu'ils présentent plus de signal [DEM11][OTS17][YOO18]. Des études portent également sur le développement de modèles théoriques permettant à partir du spectre d'impédance de trouver les différentes grandeurs thermoélectriques connaissant le coefficient Seebeck [GAR14].

Dans le cas d'un régime permanent, le facteur de mérite par spectroscopie d'impédance s'établit en faisant le rapport de la résistance liée aux phénomènes thermoélectriques  $R_{TE}$  et de la résistance ohmique globale  $R_{Ohm}$  (prend en compte les résistances de contact, des fils) (Équation 46) [MAR16B][HAS16].

Expérimentalement, ces deux paramètres sont issus graphiquement de la spectroscopie d'impédance en représentation de Nyquist. En utilisant cette représentation, les résultats se présentent sous la forme d'un demi-cercle (Figure 106). Ce demi-cercle intercepte l'axe des réels en deux points,  $x_1$  et  $x_2$ . La valeur en  $x_1$  provient des mesures hautes fréquences et correspond à  $R_{Ohm}$ . Quant à  $R_{TE}$ , elle correspond à la différence entre  $x_2$  et  $x_1$ ,  $x_2$  provenant des mesures basses fréquences. L'impédance  $Z$  du circuit est le rapport de la tension sur l'intensité dans le cas d'un signal sinusoïdal et s'exprime en ohms. Le facteur de mérite par spectroscopie d'impédance est calculé de la manière suivante :

$$ZT_{impédance} = \frac{R_{TE}}{R_{Ohm}} = \frac{x_2 - x_1}{x_1} \quad \text{Équation 46}$$

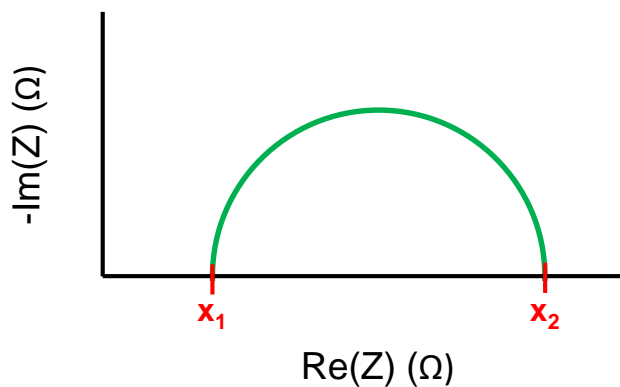


Figure 106 – Représentation de Nyquist attendue pour un élément thermoélectrique.

## A.6.2 – Tests en simulation

Pour valider le processus de mesure et ainsi avoir une mesure fiable du ZT, il est nécessaire de déterminer les paramètres de la mesure tels le diamètre et la longueur des fils. Cette étude est entreprise à l'aide de l'outil de simulation Comsol Multiphysics (TRT).

Les simulations sont réalisées à l'aide de l'interface du logiciel « Thermoelectric effect » qui combine deux autres interfaces, « Heat transfer in solids » et « Electric currents ».

L'interface « Heat transfer in solids » comprend l'équilibre thermique (Équation 47) et la loi de Fourier (Équation 48).

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot q = Q \quad \text{Équation 47}$$

$$q = -k \nabla T \quad \text{Équation 48}$$

avec  $\rho$ , la masse volumique ;  $C_p$ , la capacité calorifique ;  $T$ , la température ;  $t$ , le temps ;  $q$ , le flux thermique ;  $Q$ , la puissance thermique et  $k$ , la conductivité thermique.

L'interface « Electric currents » gère la conservation de la charge électrique (Équation 49) et la loi d'Ohm (Équation 50).

$$\nabla \cdot j = 0 \quad \text{Équation 49}$$

$$j = \sigma E \quad \text{Équation 50}$$

avec  $j$ , la densité de courant ;  $\sigma$ , la conductivité électrique et  $E$ , le champ électrique.

L'interface « Thermoelectric effect » entraîne également un couplage thermique/électrique avec l'effet Joule (Équation 51) et les effets thermoélectriques (Équation 52).

$$Q_J = j \cdot E \quad \text{Équation 51}$$

$$\Delta V = S \Delta T$$

$$q_{\text{Peltier}} = -\pi j$$

$$Q_{\text{Thomson}} = -\mu_{\text{Th}} j \cdot \nabla T \quad \text{Équation 52}$$

$$\pi = ST \text{ et } \mu_{\text{Th}} = T \frac{\partial S}{\partial T}$$

avec  $Q_J$ , la puissance thermique par effet Joule ;  $V$ , la tension ;  $S$ , le coefficient Seebeck ;  $q_{\text{Peltier}}$ , le flux de chaleur lié à l'effet Peltier ;  $\pi$ , le coefficient Peltier et  $Q_{\text{Thomson}}$ , puissance thermique liée à l'effet Thomson.

Les nouvelles écritures des lois de Fourier et d'Ohm dans ces conditions sont respectivement l'Équation 53 et l'Équation 54.

$$q = -k \nabla T + \pi j \quad \text{Équation 53}$$

$$j = -\sigma (\nabla V + S \nabla T) \quad \text{Équation 54}$$

Le premier montage testé est un assemblage quatre fils sur un élément thermoélectrique. Ce dernier est placé entre deux plaques de cuivre sur lesquelles viennent se positionner des fils de

cuire (deux sur chaque face) : l'utilisation d'un système en 4 fils permet d'éliminer la résistance des fils lors de la mesure. Sur la face supérieure, le fil centré sur la face permet d'injecter le courant tandis que le second représente le fil de la mesure de tension. Sur la face inférieure, le fil centré est relié à la masse électrique et le second sert de drain thermique (second fil pour la mesure de tension). Les surfaces des quatre fils à leur extrémité sont thermostatées à 20 °C. Les propriétés de l'élément thermoélectrique utilisées sont données dans le Tableau 22 et proviennent de la base de données du logiciel.

**Tableau 22 – Propriétés utilisées de l'élément thermoélectrique.**

Propriétés	Valeurs @ 293 K
Dimensions (mm <sup>3</sup> )	1,4 x 1,4 x 1,6
Coefficient Seebeck (μV/K)	200
Conductivité électrique (S/m)	1,1.10 <sup>5</sup>
Conductivité thermique (W/(m.K))	1,6
Facteur de mérite	0,8

Les dimensions de l'échantillon et le diamètre des fils au contact de ce dernier sont suffisamment petits pour considérer négligeable les pertes thermiques par convection ou conduction et le système peut donc être considéré comme quasi-adiabatique.

Une première étape est d'observer l'influence de l'intensité du courant sur la température de l'élément dans le montage. Trois calculs ont été effectués avec pour intensité 20 mA, 200 mA et 2 A. Les cartographies en température sont données sur la Figure 107. La variation de l'intensité influe sur la différence de température dans l'élément. Une faible intensité conduit à une faible différence de température. Ainsi, pour un courant de 20 mA, une différence de température d'à peine quelques dixièmes de degrés Celsius est obtenue tandis que pour un courant de 200 mA, une différence de l'ordre de 20 °C est observée. Il est nécessaire d'obtenir une différence de température de quelques degrés afin d'avoir une tension à mesurer suffisamment élevée.

Les températures au niveau des faces de l'élément peuvent également être calculées en fonction du courant (Figure 108). Une dérive de la température sur la face supérieure est observée lorsque l'intensité augmente. Cette élévation de température peut être liée à l'effet Joule dans l'élément thermoélectrique lorsque le courant devient trop important. Cependant nous pouvons nous demander quelle influence cela peut-il avoir sur la mesure du facteur de mérite. Il convient de fixer un courant suffisamment élevé pour créer une différence de température suffisante mais sans excès afin de limiter cet effet.

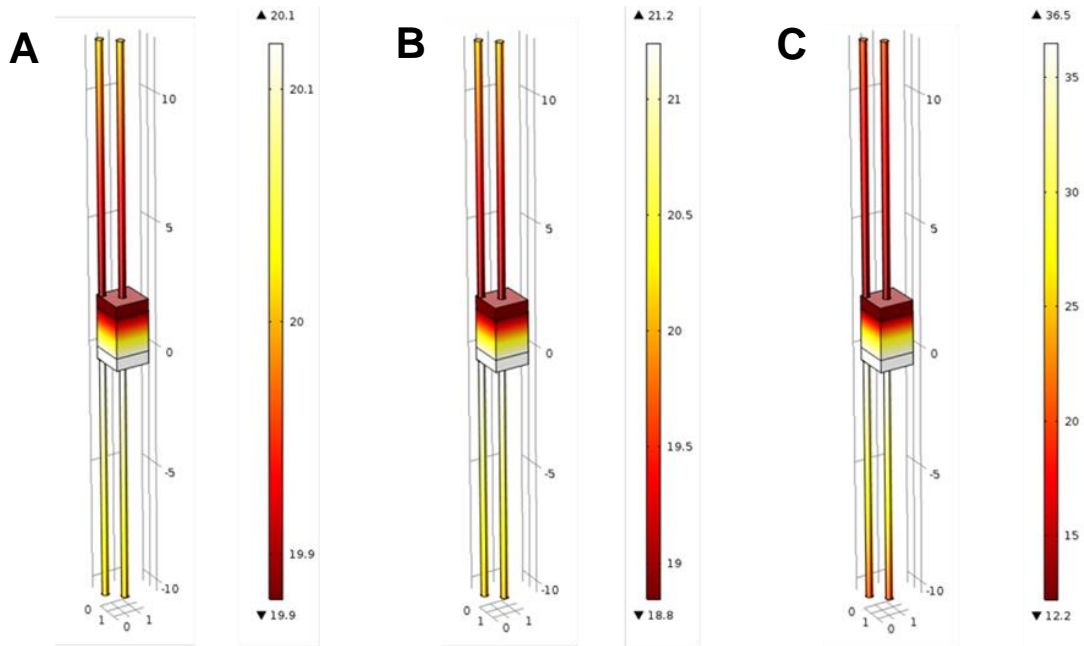


Figure 107 – Cartographie de la température dans le montage pour une intensité de A) 20 mA, B) 200 mA et C) 2 A.

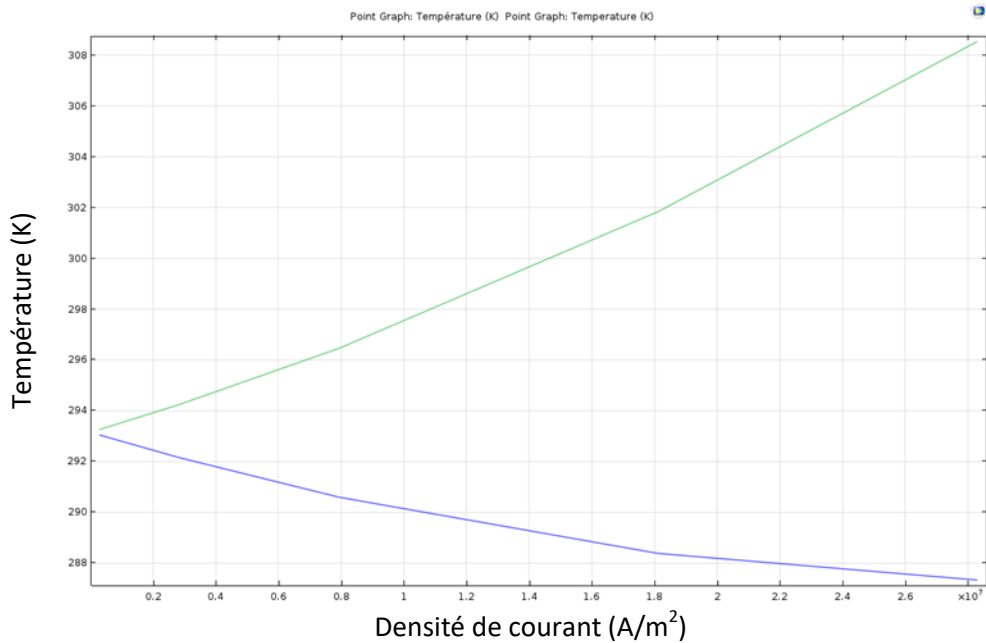
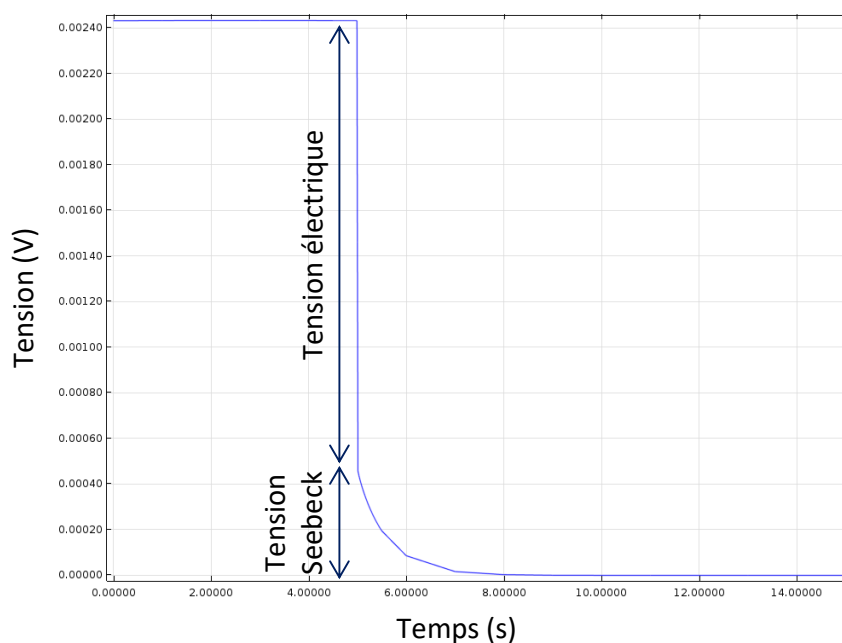


Figure 108 – Profil de température issu de la simulation des faces supérieure et inférieure de l'élément thermoélectrique en fonction de l'intensité.

Pour simuler la mesure du facteur de mérite, l'élément est alimenté en courant par un signal créneau. Le facteur de mérite est calculé par la méthode Harman en faisant le rapport entre la tension d'origine électrique et la tension d'origine Seebeck (Figure 109).





**Figure 109 – Evolution temporelle de la tension suite à une excitation en créneau. Prédiction obtenue par le calcul et permettant d'évaluer le facteur de mérite ZT via la méthode Harman.**

La simulation est effectuée pour diverses longueurs de fils de cuivre (10 ; 20 et 40 mm) de diamètre 300  $\mu\text{m}$  à une intensité de 200 mA. Les facteurs de mérite calculés en fonction de la longueur des fils sont donnés dans le Tableau 23. Plus la longueur des fils augmente et plus le facteur de mérite est élevé. Cependant la configuration actuelle donne un ZT 33% inférieur au ZT réel du matériau simulé.

**Tableau 23 – Facteur de mérite ZT en fonction de la longueur des fils pour le montage 4 fils.**

Longueurs des fils (mm)	Facteur de mérite ZT
10	0,23
20	0,43
40	0,54

De nouvelles simulations sont réalisées en gardant la même configuration mais en utilisant des fils plus fins, de diamètre 100  $\mu\text{m}$ . Les facteurs de mérite obtenus en fonction de différentes intensités appliquées et de différentes longueurs de fils sont donnés dans le Tableau 24. La diminution du diamètre a eu un effet positif sur la valeur mesurée puisque quelle que soit la configuration utilisée ; le ZT est plus élevé. Ainsi, avec 80 mm de fils et une intensité de 20 mA, un ZT de 0,73 est trouvé, soit une valeur inférieure de 9% à la valeur attendue.

Tableau 24 – Facteur de mérite ZT en fonction de la longueur des fils et de l'intensité appliquée.

		Longueur des fils (mm)		
		20	40	80
Intensité appliquée (mA)	20	-	0,71	0,73
	200	0,69	0,71	-

Un nouveau test est simulé avec une intensité de 20 mA et des fils de 40 mm de long et d'un diamètre encore plus réduit de 40  $\mu\text{m}$ . Il doit permettre de vérifier si un diamètre de fil plus petit permet de mesurer des valeurs plus grandes et plus proches de celles attendues. Et comme supposé, cette correction a permis de mesurer un ZT de 0,78 soit une valeur proche à 2,5% de la valeur attendue. Cependant expérimentalement nous n'avons pas accès à des fils aussi fins. Les fils les plus fins portent la référence 42AWG qui correspond à un diamètre d'environ 63  $\mu\text{m}$ . Avec ce nouveau diamètre et une intensité de 20 mA, pour des longueurs de fils de 40 et 80 mm, les valeurs de ZT sont respectivement de 0,73 et 0,74 soit environ 8% de moins que la valeur attendue.

L'échantillon commercial qui sera utilisé pour vérifier expérimentalement la mesure provient d'ADV Engineering [ADV18] et possède des propriétés un peu différentes de celles utilisées jusqu'à présent dans les simulations. Un nouveau calcul est réalisé en utilisant les nouvelles propriétés (Tableau 25) avec des fils de 50 mm de long et, 63  $\mu\text{m}$  de diamètre et une intensité de 20 mA. Le résultat de la simulation conduit à un ZT de 0,81 pour une valeur attendue de 0,88 soit un écart de l'ordre de 8%.

Tableau 25 – Propriétés de l'élément thermoélectrique commercial.

Propriétés	Valeurs @ 293 K
Dimensions ( $\text{mm}^3$ )	1,4 x 1,4 x 1,6
Coefficient Seebeck ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	218
Conductivité électrique (S/m)	$9,2 \cdot 10^4$
Conductivité thermique (W/(m.K))	1,46
Facteur de mérite	0,88

Expérimentalement, lors de la réalisation des soudures, il est compliqué d'associer la plaque de cuivre à des fils si fins et l'opération serait plus simple s'il était possible de souder les fils sur l'échantillon sans affecter le résultat. Les plaques de cuivre sont donc enlevées de la simulation et les soudures sont modélisées par une plaque en étain/plomb (Sn/Pb). Le calcul du facteur de mérite ZT est effectué pour deux épaisseurs (100 et 300  $\mu\text{m}$ ) de Sn/Pb et les résultats sont donnés dans le Tableau 26. Le ZT calculé diffère selon l'épaisseur de la soudure. Les deux valeurs trouvées sont inférieures au résultat de la simulation avec la présence d'une plaque de cuivre.

Tableau 26 – Facteur de mérite en fonction de l'épaisseur de la plaque d'étain-plomb.

Epaisseur Sn/Pb ( $\mu\text{m}$ )	Facteur de mérite
100	0,72
300	0,77

La raison avancée pour justifier ces différentes valeurs est la variation de l'inertie thermique selon l'épaisseur et la nature du matériau autour de l'élément thermoélectrique. La diminution de l'inertie thermique entraîne une variation rapide du signal et le début de cette transition est mal détecté par le pas de temps choisi pour la simulation. Pour vérifier cela, les mêmes simulations sont reproduites en diminuant le pas de temps d'un facteur 10 afin d'avoir plus de points au moment de la transition. Dans ces conditions, on retrouve la valeur du facteur de mérite obtenue précédemment, soit 0,81.

### A.6.3 – Tests expérimentaux

Faisant suite aux différentes simulations réalisées qui ont montré la faisabilité de la mesure du facteur de mérite  $ZT$  par spectroscopie d'impédance électrique, la prochaine étape est de confirmer ces résultats par l'expérience. Pour cela, une platine de test est réalisée (Figure 110) : quatre fils de type 42 AWG sont soudés directement sur l'élément thermoélectrique (propriétés données dans le Tableau 25).

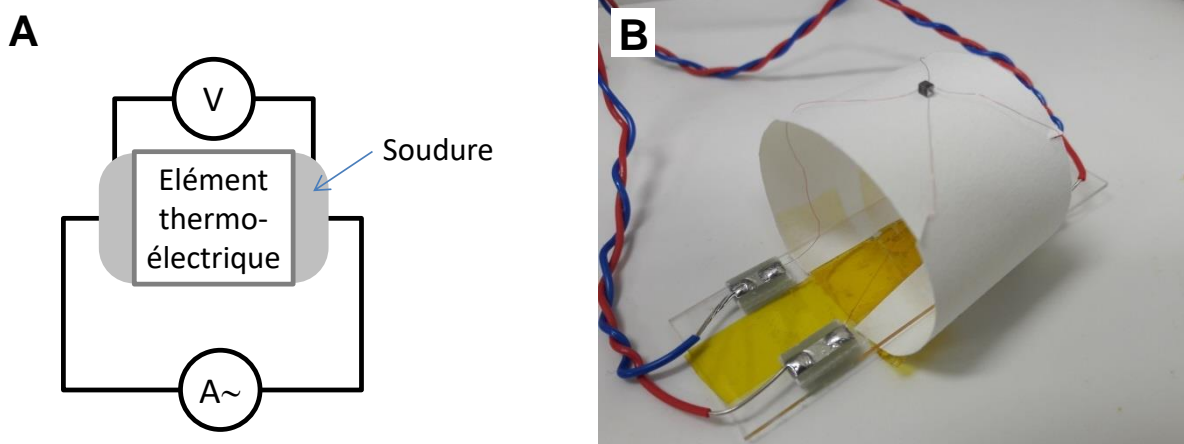


Figure 110 – A) Schéma du montage. B) Photo de la platine de test.

Les conditions du programme de mesure sont fixées à un balayage de 500 Hz à 2 mHz (10 points par décade) avec une répétition de 10 mesures par fréquence. L'amplitude de l'intensité est fixée à 10 mA. De plus, la platine de test est positionnée dans une enceinte climatique thermostatée permettant de réaliser les mesures à différentes températures. Les mesures sont réalisées tous les 20 °C de -40 °C à 160 °C avec une stabilisation en température avant mesure

de 30 min. L'acquisition des données dure 60 min. Une mesure complète selon ce programme prendrait 13 h.

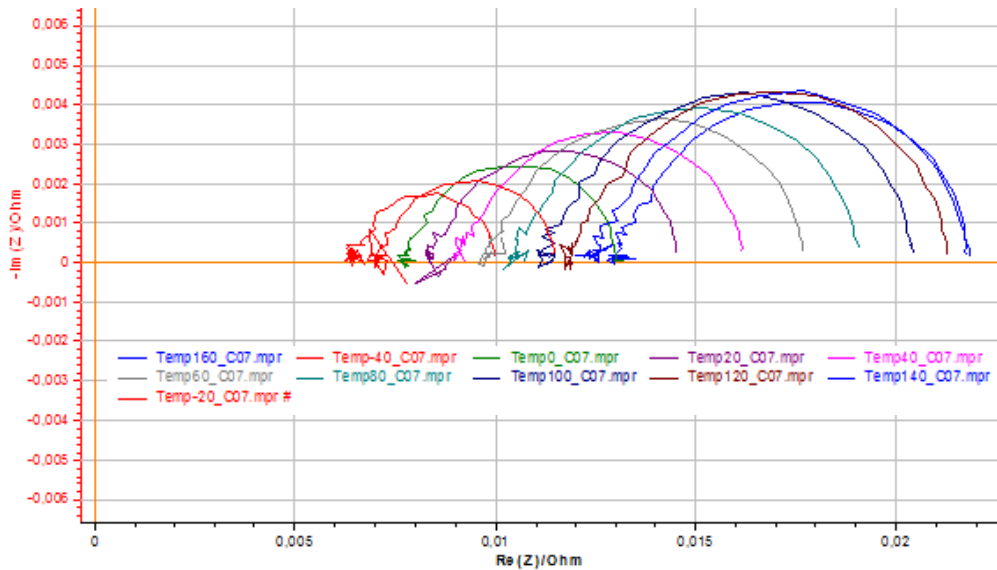


Figure 111 – Représentations de Nyquist à différentes températures pour l'élément commercial.

La Figure 111 regroupe les représentations de Nyquist pour les mesures de l'échantillon commercial à différentes températures. Chaque mesure représente un demi-cercle dont l'abscisse de départ et le rayon varient avec la température. Lorsque cette dernière augmente, l'abscisse de départ augmente également. Concernant le rayon de ces demi-cercles, il augmente avec l'élévation de la température mais à partir de 100/120 °C, le rayon se stabilise avant de diminuer. L'abscisse de départ représente la résistance électrique du système et elle augmente avec l'élévation de la température. L'évolution des performances de l'échantillon n'est pas visible avec ces mesures et il est nécessaire d'effectuer le rapport des résistances électriques du système et de l'élément thermoélectrique. Les valeurs de ce rapport qui correspondent au facteur de mérite ZT de l'échantillon sont représentées en fonction de la température sur la Figure 112.

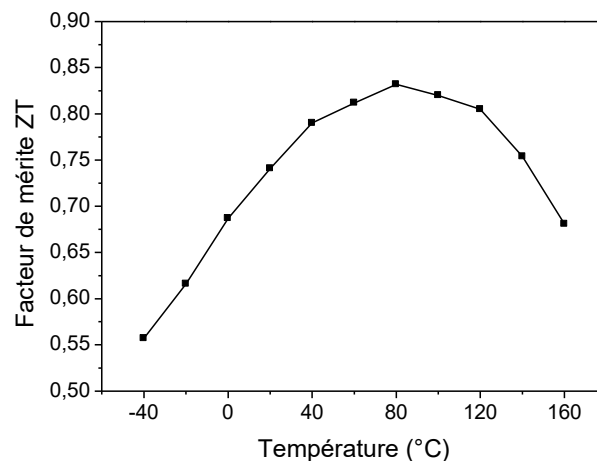
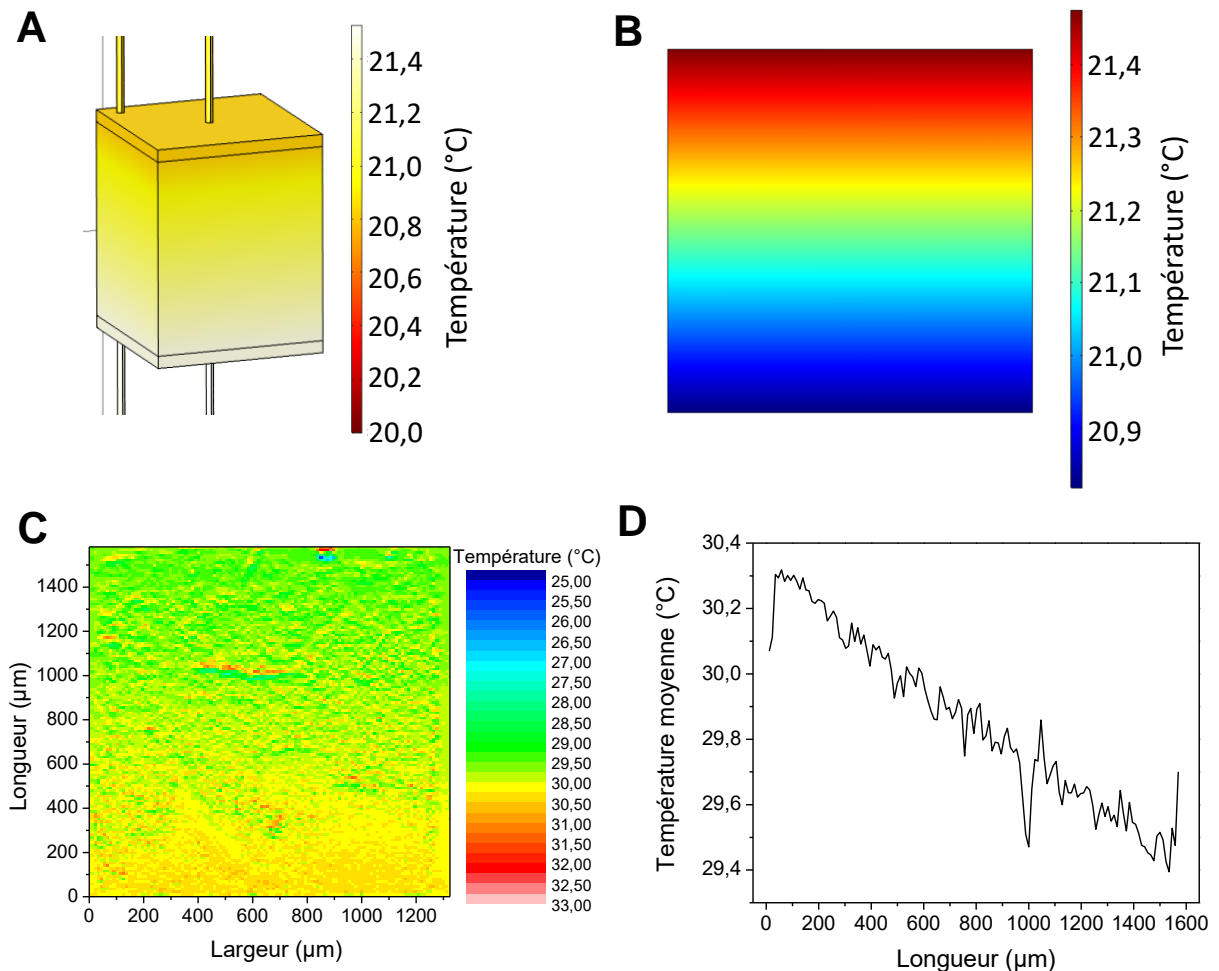


Figure 112 – Facteur de mérite ZT en fonction de la température pour l'élément commercial.

Le ZT augmente avec l'élévation de la température jusqu'à atteindre la valeur de 0,83 pour 80 °C puis entame une baisse au-delà de cette température. La valeur mesurée à température ambiante est de 0,74, soit environ 9% de moins que la valeur obtenue par simulation. Cependant ces résultats restent un bon accord compte tenu du fait que les propriétés précises de l'élément sont mal connues et des conditions expérimentales qui ne sont pas aussi parfaites que celles de la simulation considérées comme idéales. Même si les valeurs de ZT sont inférieures aux valeurs réelles (de l'ordre de 16% inférieure à température ambiante), il est intéressant d'obtenir la température pour laquelle le maximum de performances est obtenu.

Le gradient de température dans l'élément thermoélectrique est comparé entre la simulation et la mesure expérimentale (Figure 113). Les conditions correspondent à des fils 42 AWG de 50 mm avec une intensité de 20 mA. Les températures expérimentales sont relevées à l'aide d'un microscope infrarouge Infrascopie MWIR 512.de chez QFI sur un élément alimenté en continu.



**Figure 113 – A) Simulation de la température dans l'ensemble élément thermoélectrique/soudures/fils. B) Simulation de la température d'une surface latérale de l'élément thermoélectrique. C) Mesure expérimentale de la température de l'élément thermoélectrique. D) Profil de la température moyenne en fonction de la longueur de l'élément thermoélectrique.**

La Figure 113A et la Figure 113B sont issues de la simulation. Le gradient de température dans l'échantillon est de 0,66 °C. Les mesures expérimentales sont présentées sur la Figure 113 C et la Figure 113D. La première image est une cartographie en température de la surface de l'élément thermoélectrique. La seconde représente le profil en température à la surface de l'élément thermoélectrique. Le gradient thermique mesuré expérimentalement est de ~0,9 °C. Les résultats simulés et expérimentaux présentent des gradients du même ordre de grandeur.

Le même protocole est ensuite reproduit sur un échantillon obtenu au laboratoire dont le ZT est estimé à 0,08 à température ambiante. Les conditions de mesures précédentes sont conservées, seul l'élément thermoélectrique est changé.

Les résultats obtenus n'ont pas été concluants et ne permettent pas d'identifier une quelconque tendance. Les possibilités de ces difficultés peuvent provenir de la faiblesse du facteur de mérite en dépit de la bonne sensibilité de la mesure et/ou des soudures. Dans le premier cas, il faudrait essayer la même mesure avec un échantillon ayant un ZT plus élevé. Dans le second cas, les soudures sont plus compliquées à réaliser sur les matériaux synthétisés au laboratoire en l'absence d'une interface adaptée et il serait nécessaire de déposer une couche de nickel sur ces interfaces comme c'est le cas pour l'échantillon commercial.

Les résultats de simulation puis expérimentaux sur l'élément commercial sont concluants et prometteurs quant à la capacité de la technique de spectroscopie d'impédance électrique pour mesurer directement le facteur de mérite.

Les tentatives sur un élément synthétisé au laboratoire n'ont pas été concluantes sur l'échantillon testé. Les hypothèses évoquées sont la faiblesse du facteur de mérite et la qualité des soudures. Pour vérifier ces suppositions, il serait intéressant dans un premier temps d'utiliser un matériau ayant un ZT plus important, puis de réaliser un dépôt de nickel à la surface de l'échantillon.



## Bibliographie

- [ADV18] ADV Engineering, disponible sur : <http://www.adv-engineering.com/index.html>. (Consulté le 15/01/2018).
- [ARN71] J. A. Arnaud, W. M. Hubbard, G. D. Mandeville, B. de la Claviere, E. A. Franke et J. M. Franke. Technique for fast measurement of Gaussian laser beam parameters. *Applied Optics*, 1971, vol. 10, p. 2775.
- [AST13] ASTM International. *Standard test method for thermal diffusivity by the flash method*. E1461-13, West Conshohocken, PA, 2013.
- [BAL11] S. Ballikaya, G. Wang, K. Sun et C. Uher. Thermoelectric properties of triple-filled  $Ba_xYb_yIn_zCo_4Sb_{12}$  based skutterudites with multiple filler atoms:  $Ce_{0,1}In_xYb_yCo_4Sb_{12}$ . *Journal of Electronic Materials*, 2011, vol. 40, p. 570-576.
- [BEL08] L. E. Bell. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science*, 2008, vol. 321, p. 1457-1461.
- [BIS12] K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid et M. G. Kanatzidis. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature*, 2012, vol. 489, p. 414-418.
- [BMW11] BMW roadmap for the application of thermoelectric generators, disponible sur : <https://www1.eere.energy.gov/.../pdfs/thermoelectrics.../eder.pdf>. (Consulté le 15/01/2018).
- [BOS07] J. W. G. Bos, H. W. Zandbergen, M.-H. Lee, N. P. Ong et R. J. Cava. Structures and thermoelectric properties of the infinitely adaptive series  $(Bi_2)_m(Bi_2Te_3)_n$ . *Physical Review B*, 2007, vol. 75, p. 195203.
- [BRA14] C. Brabec, U. Scherf et V. Dyakonov. *Organic photovoltaics - Materials, device physics, and manufacturing technologies*. Wiley, 2014.
- [BUB11] O. Bubnova, Z. U. Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren et X. Crispin. Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer Poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Nature Materials*, 2011, vol. 10, p. 429-433.
- [CAO08] Y. Q. Cao, X. B. Zhao, T. J. Zhu, X. B. Zhang et J. P. Tu. Syntheses and thermoelectric properties of  $Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$  bulk nanocomposites with laminated nanostructure. *Applied Physics Letters*, 2008, vol. 92, p. 143106.



- [CHE16] S. Chen, K. Cai et S. Shen. Synthesis via a microwave-assisted wet chemical method and characterization of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  with various morphologies. *Journal of Electronic Materials*, 2016, vol. 45, p. 1425-1432.
- [COW63] R. D. Cowan. Pulse method of measuring thermal diffusivity at high temperature. *Journal of Applied Physics*, 1963, vol. 34, p. 926-927.
- [DAT12] A. Datta, A. Popescu, L. Woods et G. S. Nolas. The bottom-up approach to bulk thermoelectric materials with nanoscale domains. In : *Thermoelectrics and its energy harvesting : Materials, preparation, and characterization in thermoelectrics*. Ed. D. M. Rowe, CRC/Taylor & Francis, 2012.
- [DEM11] A. De Marchi et V. Giaretto. An accurate new method to measure the dimensionless figure of merit of thermoelectric devices based on the complex impedance porcupine diagram. *Review of Scientific Instruments*, 2011, vol. 82, p. 104904.
- [DEN03] Y. Deng, G.-D. Wei et C.-W. Nan. Ligand-assisted control growth of chainlike nanocrystals. *Chemical Physics Letters*, 2003, vol. 368, p. 639-643.
- [DEN04] Y. Deng, C.-W. Nan et L. Guo. A novel approach to  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanorods by controlling oriented attachment. *Chemical Physics Letters*, 2004, vol. 383, p. 572-576.
- [DEN06] Y. Deng, C.-W. Cui, N.-L. Zhang, T.-H. Ji, Q.-L. Yang et L. Guo.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Te nanocomposite formed by epitaxial growth of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sheets on Te rod. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, vol. 179, p. 1575-1580.
- [DEN10] Y. Deng, Z. Zhang, Y. Wang, M. Yang et R. Wang. Two-step synthesis of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Te nanoarrays with sheet-rod multiple heterostructure. *Journal of Solid State Chemistry*, 2010, vol. 183, p. 2631-2635.
- [DIN94] R. B. Dinwiddie, R. J. Pylkki et P. E. West. Thermal conductivity contrast imaging with a scanning thermal microscope. *Thermal Conductivity 22, Proceedings of the 22nd International Conference on Thermal Conductivity*, 1994, p. 668-677.
- [DON11] W. Dong, W. Rhine, G. Caggiano, O. R. Evans, G. Gould, J. White, J. Sharp, P. Gilbert, S. Ganguly et S. L. Brock. Characterization of bismuth telluride aerogels for thermoelectric applications. *Material Research Society Symposia Proceedings*, 2011, 1306.
- [DOW07] A. D. Downey et T. P. Hogan. Characterization of thermoelectric elements and devices by impedance spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 2007, vol. 78, p. 093904.
- [DRA58] J. R. Drabble et H. L. Goodman. Chemical bonding in bismuth telluride. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1958, vol. 5, p. 142-144.
- [DUE11] Directive Union Européenne. *Directive 2011/37/UE de la commission modifiant l'annexe II de la directive 2000/53/CE du Parlement européen et du Conseil relative aux véhicules hors d'usage*. Journal Officiel de l'Union Européenne, 2011.

- [EFC15] Energy Flow Chart 2015. Disponible sur : <https://www.llnl.gov/news/americans-used-less-energy-2015>. (Consulté le 15/01/2018).
- [EFC16] Energy Flow Chart 2016. Disponible sur : <https://www.llnl.gov/news/americans-used-more-clean-energy-2016>. (Consulté le 15/01/2018).
- [ELG17] A. Elghool, F. Basrawi, T. K. Ibrahim, K. Habib, H. Ibrahim et D. M. N. D. Idris. A review on heat sink for thermo-electric power generation: Classifications and parameters affecting performance. *Energy Conversion and Management*, 2017, vol. 134, p. 260.
- [FAB11] F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, I. Mora-Seró et J. Bisquert. Characterization of nanostructured hybrid and organic solar cells by impedance spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, vol. 13, p. 9083-9118.
- [FEI15] F. Fei, Z. Wei, Q. Wang, P. Lu, S. Wang, Y. Qin, D. Pan, B. Zhao, X. Wang, J. Sun, X. Wang, P. Wang, J. Wan, J. Zhou, M. Han, F. Song, B. Wang et G. Wang. Solvothermal synthesis of lateral heterojunction  $Sb_2Te_3/Bi_2Te_3$  nanoplates. *Nano Letters*, 2015, vol. 15, p. 5905-5911.
- [FIE13] F. Fiévet et R. Brayner. The polyol process. In : *Nanomaterials: A Danger or a Promise?*. Eds. R. brayner, F. Fiévet, T. Coradin, Springer, 2013.
- [FLE88] J. P. Fleurial, L. Gailliard, R. Triboulet, H. Scherrer et S. Scherrer. Thermal properties of high quality single crystals of bismuth telluride – part I: experimental characterization. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1988, vol. 49, p. 1237-1247.
- [FRO07] Frost & Sullivan. Advances in Energy Harvesting Technologies. *DoC2*, 2007.
- [FRO17] Thermoelectric energy harvesting advances through technological, material and device integration. Disponible sur : <https://ww2.frost.com/news/press-releases/thermoelectric-energy-harvesting-advances-through-technological-material-and-device-integration>. (Consulté le 31/10/2017).
- [FU12] J. Fu, S. Song, X. Zhang, F. Cao, L. Zhou, X. Li et H. Zhang.  $Bi_2Te_3$  nanoplates and nanoflowers: synthesized by hydrothermal process and their enhanced thermoelectric properties. *CrystEngComm*, 2012, vol. 14, p. 2159-2165.
- [FUJ05] M. Fujii, X. Zhang, H. Xie, H. Ago, K. Takahashi, T. Ikuta, H. Abe et Tetsuo. Measuring the thermal conductivity of a single carbon nanotube. *Physical Review Letters*, 2005, vol. 95, p. 065502.
- [FUR99] R. R. Furlong et E. J. Wahlquist. US space missions using radioisotope power systems. *Nuclear News*, 1999, vol. 42, p. 26-35.
- [GAO10] Y. W. Gao, Y. Z. He et L. L. Zhu. Impact of grain size on the Seebeck coefficient of bulk polycrystalline thermoelectric materials. *Chinese Science Bulletin*, 2010, vol. 55, p. 16.
- [GAR14] J. García-Cañadas. *Impedance spectroscopy methods applied to thermoelectric materials and devices*. Séminaire à l'Université de Purdue, 2014.

- [GLA18] Glacières thermoélectriques. [https://www.norauto.fr/catalog/47935\\_Equiper-ma-voiture/48054\\_Voyage/48055\\_Glacieres-et-ventilateurs.html](https://www.norauto.fr/catalog/47935_Equiper-ma-voiture/48054_Voyage/48055_Glacieres-et-ventilateurs.html). (Consulté le 16/01/2018).
- [GOB18] Porte-gobelet thermoélectrique. Disponible sur : <https://www.amazon.fr/LG-chauffage-refroidissement-thermo%C3%A9lectrique-temp%C3%A9rature/dp/B01BTWKW9G>. (Consulté le 16/01/2018).
- [GUO16] W. Guo, J. Ma et W. Zheng. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanoflowers assembled of defective nanosheets with enhanced thermoelectric performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 659, p. 170-177.
- [HAR59] T. C. Harman, J. H. Cahn et M. J. Logan. Measurement of thermal conductivity by utilization of the Peltier effect. *Journal of Applied Physics*, 1959, vol. 30, p. 1351.
- [HAS16] Y. Hasegawa, R. Homma et M. Ohtsuka. Thermoelectric module performance estimation based on impedance spectroscopy. *Journal of Electronic Materials*, 2016, vol. 45, p. 1886-1893.
- [HE12] M. He, J. Ge, Z. Lin, X. Feng, X. Wang, H. Lu, Y. Yang et F. Qiu. Thermopower enhancement in conducting polymer nanocomposites via carrier energy scattering at the organic–inorganic semiconductor interface. *Energy & Environmental Science*, 2012, p. 8351-8358.
- [HE12B] H. He, D. Huang, X. Zhang et G. Li. Characterization of hexagonal Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanosheets prepared by solvothermal method. *Solid State Communications*, 2012, vol. 152, p. 810.
- [HE13] M. He, F. Qiu et Z. Lin. Towards high-performance polymer-based thermoelectric materials. *Energy & Environmental Science*, 2013, vol. 6, p. 1352-1361.
- [HER17] J. P. Heremans et B. Wiendlocha. Tetradymites: Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-related materials. In : *Materials Aspect of Thermoelectricity*, Ed. C. Uher, CRC/Taylor & Francis, 2017.
- [HES69] J. Hesse. Leistungsthermoelemente aus eisendisilicid für die stromerzeugung. *Zeitschrift für Angewandte Physik*, 1969, vol. 28, p. 133.
- [HEW14] C. A. Hewitt, D. S. Montgomery, R. L. Barbalace, R. D. Carlson et D. L. Carroll. Improved thermoelectric power output from multilayered polyethylenimine doped carbon nanotube based organic composite. *Journal of Applied Physics*, 2014, vol. 115, p. 184502.
- [HIC93] L. D. Hicks et M. S. Dresselhaus. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Physical Review B*, 1993, vol. 47, p. 12727-12731.
- [HON16] M. Hong, T. C. Chasapis, Z.-H. Chen, L. Yang, M. G. Kanatzidis, G. J. Snyder et J. Zou. n-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub> nanoplates with enhanced thermoelectric efficiency driven by wide-frequency phonon scatterings and synergistic carrier scatterings. *ACS Nano*, 2016, vol. 10, p. 4719-4727.

- [HOR17] D. Horwat. *Les structures cristallines*. Cours disponible sur : [https://ensgsipromo2015.wikispaces.com/file/view/Partie\\_II.ppt](https://ensgsipromo2015.wikispaces.com/file/view/Partie_II.ppt). (Consulté le 09/02/2018).
- [HSU04] K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis et M. G. Kanatzidis. Cubic  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ : bulk thermoelectric materials with high figure of merit. *Science*, 2004, vol. 303, p. 818-821.
- [HUE98] F. Huet. A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 1998, vol. 70, p. 59-69.
- [HUM01] R. E. Hummel. *Electronic Properties of Materials*. Springer, 2001.
- [IEO16] International Energy Outlook 2016. Disponible sur : [https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2016).pdf). (Consulté le 15/01/2018).
- [INT16] Projet européen INTEGRAL. Disponible sur : <http://www.integral-h2020.eu/>. (Consulté le 22/12/2017).
- [IOF50] A. F. Ioffe. Energetic basis of thermoelectrical cells from semiconductors. *Academy of Sciences of the USSR*, 1950.
- [IOF57] A. F. Ioffe. Semiconductors thermoelements and thermoelectric cooling. 1957.
- [JOS08] G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, D. Wang, R. W. Gould, D. C. Cuff, M. Y. Tang, M. S. Dresselhaus, G. Chen et Z. Ren. Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys. *Nano Letters*, 2008, vol. 8, p. 4670-4674.
- [KAS14] K. Kaspar, U. Pelz et H. Hillebrecht. Polyol synthesis of nano- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . *Journal of Electronic Materials*, 2014, vol. 43, p. 1200-1206.
- [KEZ13] F. Kezzoula. *Cristallisation assistée par un métal du silicium amorphe déposé par différentes techniques*. Thèse, 2013.
- [KHO83] J. M. Khosrofian et B. A. Garetz. Measurement of a Gaussian laser beam diameter through the direct inversion of knife-edge data. *Applied Optics*, 1983, vol. 22, p. 3406.
- [KIM11] D. H. Kim, C. Kim, S. H. Heo et H. Kim. Influence of powder morphology on thermoelectric anisotropy of spark-plasma-sintered Bi-Te-based thermoelectric materials. *Acta Materialia*, 2011, vol. 59, p. 405-411.
- [KIM12] H. J. Kim, M.-K. Han, H. Kim, W. Lee et S.-J. Kim. Morphology controlled synthesis of nanostructured  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . *Bulletin of Korean Chemical Society*, 2012, vol. 33, p. 3977.
- [KIM13] G. H. Kim, L. Shao, K. Zhang et K. P. Pipe. Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency. *Nature Materials*, 2013, vol. 12, p. 719-723.

- [KIM14] S. L. Kim, K. Choi, A. Tazebay et C. Yu. Flexible power fabrics made of carbon nanotubes for harvesting thermoelectricity. *ACS Nano*, 2014, vol. 8, p. 2377.
- [KIM15] S. I. Kim, K. H. Lee, H. A. Mun, H. K. Kim, S. W. Hwang, J. W. Roh, D. J. Yang, W. H. Shin, X. S. Li, Y. H. Lee, G. J. Snyder et S. W. Kim. Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics. *Science*, 2015, vol. 348, p. 109.
- [KIT04] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. Wiley, 2004.
- [LEN10] B. Lenoir, J.-P. Michenaud et A. Dauscher. *Thermoélectricité : des principes aux applications*. Techniques de l'Ingénieur, 2010.
- [LEN98] B. Lenoir, A. Dauscher, M. Cassart, Y. I. Ravich et H. Scherrer. Effect of antimony content on the thermoelectric figure of merit of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1998, vol. 59, p. 129-134.
- [LEV12] E. M. Levin, S. L. Bud'ko et K. Schmidt-Rohr. Enhancement of thermopower of TAGS-85 high-performance thermoelectric material by doping with the rare earth Dy. *Advanced Functional Materials*, 2012, vol. 22, p. 2766-2774.
- [LFA18] Netzsch nanoflash LFA 447. Disponible sur : <http://carleton.columbia.edu/netzsch-nanoflash-thermal-diffusivity-analyzer>. (Consulté le 24/01/2018).
- [LIA14] L.-X. Liang, Y. Deng, Y. Wang et H.-L. Gao. Epitaxial formation of core-shell heterostructured  $\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{Sb}_2\text{Te}_3$  hexagonal nanoplates. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, vol. 16, p. 2138.
- [LIU07] C. Liu. Recent developments in polymer MEMS. *Advanced Materials*, 2007, vol. 19, p. 3783-3790.
- [LIU17] S. Liu, N. Peng, C. Zhou, Y. Bai, S. Tang, D. Ma, F. Ma et K. Xu. Fabrication of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  nanowires with tunable chemical compositions and enhanced thermoelectric properties. *Nanotechnology*, 2017, vol. 28, p. 085601.
- [LOP16] J. M. Lopera, H. del Arco Rodríguez, J. M. P. Pereira, A. Rodríguez de Castro et J. L. R. Vigil. Wireless sensors supplied by energy harvesting thermoelectric generators. *IEEE Industry Applications Society Annual Meeting*, 2016.
- [LSR18] Linseis LSR-3. Disponible sur : <https://www.linseis.com/fr/nos-produits/seebeck-resistance-electrique/lsr-3/>. (Consulté le 26/01/2018).
- [MA08] Y. Ma, Q. Hao, B. Poudel, Y. Lan, B. Yu, D. Wang, G. Chen et Z. Ren. Enhanced thermoelectric figure-of-merit in p-type nanostructured bismuth antimony tellurium alloys made from elemental chunks. *Nano Letters*, 2008, vol. 8, p. 2580-2584.
- [MAN09] R. Mannam, M. Agarwal, A. Roy, V. Singh, K. Varahramyan et D. Davis. Electrodeposition and thermoelectric characterization of bismuth telluride nanowires. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, vol. 156, p. B871-B875.

- [MAR16] C. Maronde, E. Gundlach et Clay Maranville. *Automotive Thermoelectric HVAC Development and Demonstration Project*. California Energy Commission. Publication number: CEC-500-2016-017. 2016.
- [MAR16B] L. Marques-Garcia. *Preparation and characterization of nanostructured bulk Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thermoelectric materials using ultrasound milling*. Thèse, 2016.
- [MAS16] A. M. Massoud. *Experimental characterization of heat transfer in nanostructured silicon-based materials*. Thèse, 2016.
- [MAU90] D. R. Maurice et T. H. Courtney. The physics of mechanical alloying: a first report. *Metallurgical Transactions A*, 1990, vol. 21, p. 289-303.
- [MI10] J.-L. Mi, N. Lock, T. Sun, M. Christensen, M. Sondergaard, P. Hald, H. H. Hng, J. Ma et B. B. Iversen. Biomolecule-assisted hydrothermal synthesis and self-assembly of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanostring-cluster hierarchical structure. *ACS Nano*, 2010, vol. 4, p. 2523-2530.
- [MIL74] K. C. Mills. *Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides*. Butterworth, London, 1974.
- [MIN13] Y. Min, J. W. Roh, H. Yang, M. Park, S. I. Kim, S. Hwang, S. M. Lee, K. H. Lee et U. Jeong. Surfactant-free scalable synthesis of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nanoflakes and enhanced thermoelectric properties of their nanocomposites. *Advanced Materials*, 2013, vol. 25, p. 1425-1429.
- [MOH15] M. Mohebbali, Y. Liu, L. Tayebi, J. S. Krasinski et D. Vashaee. Thermoelectric figure of merit of bulk FeSi<sub>2</sub>-Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> nanocomposite and a comparison with β-FeSi<sub>2</sub>. *Renewable Energy*, 2015, vol. 74, p. 940-947.
- [NAK63] S. Nakajima. The crystal structure of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1963, vol. 24, p. 479-485.
- [NAV96] J. Navrátil, Z. Stary et T. Plecháček. Thermoelectric properties of p-type antimony bismuth telluride alloys prepared by cold pressing. *Materials Research Bulletin*, 1996, vol. 31, p. 1559-1566.
- [NYE85] J. F. Nye. *Physical properties of crystals: their representations by tensors and matrices*. Oxford Science Publications, 1985.
- [NOL04] G. S. Nolas et H. J. Goldsmid. Thermal conductivity of semiconductors. In : *Thermal Conductivity Theory, Properties, and Applications*, Ed. Tritt, Springer, 2004.
- [OTS17] M. Otsuka, Y. Hasegawa, T. Arisaka, R. Shinozaki et H. Morita. Dimensionless figure of merit and its efficiency estimation for transient response of thermoelectric module based on impedance spectroscopy. *Applied Physics Express*, 2017, vol. 10, p. 115801.
- [PAR61] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Budler et G. L. Abbott. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. *Journal of Applied Physics*, 1961, vol. 32, p. 1679-1684.

- [PAU58] L. J. van der Pauw. A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Reports*, 1958, vol. 13, p. 1-9.
- [PEL34] J.C. Peltier. Nouvelles expériences sur la calorité des courans électriques. *Annales de Physique et de Chimie*, 1834, LV1 371.
- [PER99] S. Périchon, V. Lysenko, B. Remaki, D. Barbier et B. Champagnon. Measurement of porous silicon thermal conductivity by micro-Raman scattering. *Journal of Applied Physics*, 1999, vol. 86, p. 4700-4702.
- [POU08] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen et Z. Ren. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science*, 2008, vol. 320, p. 634-638.
- [QIN06] C. Qin, X. Shi, S. Q. Bai, L. D. Chen et L. J. Wang. High temperature electrical and thermal properties of the bulk carbon nanotube prepared by SPS. *Materials Science & Engineering*, 2006, vol. 420, p. 208-211.
- [QUA17] Projet européen QUANTIHEAT. Disponible sur : <http://www.quantihheat.eu/>. (Consulté le 24/01/2018).
- [RAM28] C. V. Raman et K. S. Keishnan. A new type of secondary radiation. *Nature*, 1928, vol. 121, p. 501-502.
- [REN12] Z. Ren, G. Chen et M. Dresselhaus. Nanostructured thermoelectric materials. In : *Thermoelectrics and its energy harvesting - Modules, systems and applications in thermoelectrics*. Ed. D. M. Rowe, CRC/Taylor & Francis, 2012.
- [ROU13] O. Rouleau et E. Alleno. Measurement system of the Seebeck coefficient or of the electrical resistivity at high temperature. *Review of Scientific Instruments*, 2013, vol. 84, p. 105103.
- [ROW81] D. M. Rowe, V. S. Shukla et N. Savvides. Phonon scattering at grain boundaries in heavily doped fine-grained silicon-germanium. *Nature*, 1981, vol. 290, p. 765-766.
- [RPS18] Missions avec un générateur thermoélectrique à radio-isotopes. Disponible sur : [https://rps.nasa.gov/missions/?page=0&per\\_page=15&order=date+desc&search=](https://rps.nasa.gov/missions/?page=0&per_page=15&order=date+desc&search=). (Consulté le 02/02/2018).
- [RSO18] Thermocouple type K. Disponible sur : <https://fr.rs-online.com/web/p/thermocouples/3880427/>. (Consulté le 16/01/2018).
- [SAQ09] K. M. Saqr et M. N. Musa. Critical review of thermoelectrics in modern power generation applications. *Thermal Science*, 2009, vol. 13, p. 165-174.

- [SAR06] A. Saramat, G. Svensson, A. E. Palmavist, C. Stiewe, E. Mueller, D. Platzek, S. G. K. Williams, D. M. Rowe, J. D. Bryan et G. D. Stucky. Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski grown clathrates  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ . *Journal of Applied Physics*, 2006, vol. 99, p. 023708.
- [SCH00] B. Schmitz et G. Goch. Photothermal radiometry - Principle and applications. 2000.
- [SCH09] M. Scheele, N. Oeschler, K. Meier, A. Komowski, C. Klinke et H. Weller. Synthesis and thermoelectric characterization of  $Bi_2Te_3$  nanoparticles. *Advanced Functional Materials*, 2009, vol. 19, p. 3476-3483.
- [SCH10] M. Scheele, N. Oeschler, I. Veremchuk, K.-G. Reinsberg, A.-M. Kreuziger, A. Kornowski, J. Broekaert, C. Klinke et H. Weller. ZT enhancement in solution-grown  $Sb_{(2-x)}Bi_xTe_3$  nanoplatelets. *ACS Nano*, 2010, vol. 4, p. 4283-4291.
- [SEE10] K. C. See, J. P. Feser, C. E. Chen, A. Majumdar, J. J. Urban et R. A. Segalman. Water-processable polymer-nanocrystal hybrids for thermoelectrics. *Nano Letters*, 2010, vol. 10, p. 4664-4667.
- [SEE22] T.J. Seebeck. Magnetische polarisation der metalle und erze durch temperatur differenz. *Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 1822, 265.
- [SEM08] V. A. Semenyuk et D. Protensko. On-chip hot spot cooling: Forecast and reality. *Proceedings of the 6th European Conference on Thermoelectrics*, 2008, I-06, p. 1-5.
- [SEM12] V. A. Semenyuk. Application of thermoelectrics for thermal management of high-power microelectronics. In : *Thermoelectrics and its energy harvesting - Modules, systems and applications in thermoelectrics*, CRC/Taylor & Francis, 2012.
- [SEV10] H. Sevincli et G. Cuniberti. Enhanced thermoelectric figure of merit in edge-disordered zigzag graphene nanoribbons. *Physical Review B*, 2010, vol. 94, p. 113401.
- [SEV13] H. Sevincli, C. Sevik, T. Cagin et G. Cuniberti. A bottom-up route to enhance thermoelectric figures of merit in graphene nanoribbons. *Scientific Reports*, 2013, vol. 3, p. 1228.
- [SHI11] X. Shi, J. Yang, J. R. Salvador, M. Chi, J. Y. Chao, H. Wang, S. Bai, J. Yang, W. Zhang et L. Chen. Multiple-filled skutterudites: high thermoelectric figure of merit through separately optimising electrical and thermal transport. *Journal of American Chemical Society*, 2011, vol. 133, p. 7837-7846.
- [SIL97] P.-Y. Silvert, R. Herrera-Urbina et K. Tekaiia-Elhsissen. Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process. *Journal of Materials Chemistry*, 1997, vol. 7, p. 293-299.
- [SLA95] G. Slack. New materials and performance limits for thermoelectric cooling. In : *CRC Handbook of Thermoelectrics*. 1995, p. 407-440.



- [SMI05] E. Smith et G. Dent. *Modern raman spectroscopy - a practical approach*. John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- [SNY08] G. J. Snyder et E. S. Toberer. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 2008, vol. 7, p. 105-114.
- [SON12] A. Soni, Z. Yanyuan, Y. Ligen, M. K. K. Aik, M. S. Dresselhaus et Q. Xiong. Enhanced thermoelectric properties of solution grown  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  nanoplatelet composites. *Nano Letters*, 2012, vol. 12, p. 1203-1209.
- [SON12B] J. S. Son, M. K. Choi, M.-K. Han, K. Park, J.-Y. Kim, S. J. Lim, M. Oh, Y. Kuk, C. Park, S.-J. Kim et T. Hyeon. N-type nanostructured thermoelectric materials prepared from chemically synthesized ultrathin  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanoplates. *Nano Letters*, 2012, vol. 12, p. 640.
- [SUI13] J. Sui, J. Li, J. He, Y. Pei, D. Berardan, H. Wu, N. Dragoe, W. Cai et L. Zhao. Texturation boosts the thermoelectric performance of  $\text{BiCuSeO}$  oxyselenides. *Energy & Environmental Science*, 2013, vol. 6, p. 2916-2920.
- [TAK95] H. Takizawa, P. F. Mo, T. Endo et M. Shimada. Preparation and thermoelectric properties of  $\beta\text{-Fe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Si}_2$ . *Journal of Materials Science*, 1995, vol. 30, p. 4199-4203.
- [TAN17] G. Tan et M. G. Kanatzidis. All-scale hierarchical  $\text{PbTe}$ : from nanostructuring to a panoscopic material. In : *Materials Aspect of Thermoelectricity*, Ed. C. Uher, CRC/Taylor & Francis, 2017.
- [THO51] W. Thomson. On a mechanical theory of thermo-electric currents. *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, 1851, 91.
- [TOB08] E. S. Toberer, C. A. Cox, S. R. Brown, T. Ikeda, A. F. May, S. M. Kauzlarich et G. J. Snyder. Traversing the Metal-Insulator Transition in a Zintl Phase: Rational Enhancement of Thermoelectric Efficiency in  $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}_{11}$ . *Advanced Functional Materials*, 2008, vol. 18, p. 2795-2800.
- [TRI02] T. M. Tritt. *Thermoelectric materials: principles, structure, properties, and applications*. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2nd ed., 2002.
- [TRI06] T. M. Tritt et M. A. Subramanian. Thermoelectric materials, phenomena, and applications: a bird's eye view. *MRS Bulletin*, 2006, vol. 31, p. 188-194.
- [VAQ11] P. Vaquero et A. V. Powell. Recent developments in nanostructured materials for high-performance thermoelectrics. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, vol. 20, p. 9577-9584.
- [VED98] M. V. Vedernikov et E. K. Iordanishvili. A. F. Ioffe and origin of modern semiconductor thermoelectric energy conversion. *17th International Conference on Thermoelectrics, ICT*, 1998, 37-42.
- [VEN01] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts et B. O'Quinn. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 2001, vol. 413 p. 597.

- [VOY18] Mission Voyager – NASA. Disponible sur : <https://voyager.jpl.nasa.gov/mission/spacecraft/instruments/rtg/>. (Consulté le 15/01/2018).
- [WAN08] X. W. Wang, H. Lee, Y. C. Lan, G. H. Zhu, G. Joshi, D. Z. Wang, J. Yang, A. J. Muto, M. Y. Tang, J. Klatsky, S. Song, M. S. Dresselhaus, G. Chen et Z. F. Ren. Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy. *Applied Physics Letters*, 2008, vol. 93, p. 193121.
- [WAN10] S. Wang, W. Xie, H. Li et X. Tang. High performance n-type  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  for low temperature thermoelectric generator. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, vol. 43, p. 335404.
- [WAN11] Y. Wang, K. Cai et X. Yao. Facile fabrication and thermoelectric properties of PbTe-modified poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanotubes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, vol. 3, p. 1163-1166.
- [WAN15] L. Wang, Q. Yao, H. Bi, F. Huang, Q. Wang et L. Chen. PANI/graphene nanocomposite films with high thermoelectric properties by enhanced molecular ordering. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, vol. 3, p. 7086.
- [WOL62] R. Wolfe et G. E. Smith. Effects of a magnetic field on the thermoelectric properties of a bismuth antimony alloy. *Applied Physics Letters*, 1962, vol. 1, p. 5.
- [WU15] Y. Wu. *Photothermal radiometry calibration and characterization*. Rapport interne, 2015.
- [XIE09] W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang et T. M. Tritt. Unique nanostructures and enhanced thermoelectric performance of melt-spun BiSbTe alloys. *Applied Physics Letters*, 2009, vol. 94, p. 102111.
- [YAN05] J. Yang. Potential applications of thermoelectric waste heat recovery in the automotive industry. *24th International Conference on Thermoelectrics, ICT*, 2005, p. 155-159.
- [YAN09] J. Yang et F. R. Stabler. Automotive applications of thermoelectric materials. *Journal of Electronic Materials*, 2009, vol. 38, p. 1245-1251.
- [YAN10] X. Yan, B. Poudel, Y. Ma, W. S. Liu, G. Joshi, H. Wang, Y. Lan, D. Wang, G. Chen et Z. F. Ren. Experimental studies on anisotropic thermoelectric properties and structures of n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ . *Nano Letters*, 2010, vol. 10, p. 3373-3378.
- [YAN12] X. Yan, W. Liu, H. Wang, S. Chen, J. Shiomi, K. Esfarjani, H. Wang, D. Wang, G. Chen et Z. Ren. Stronger phonon scattering by larger differences in atomic mass and size in p-type half-Heuslers  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{CoSb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ . *Energy & Environmental Science*, 2012, vol. 5, p. 7543-7548.
- [YAN17] L. Yang, Z.-G. Chen, M. S. Dargusch et J. Zou. High performance thermoelectric materials: progress and their applications. *Advanced Energy Materials*, 2017, p. 1701797.

- [YIM72] W. M. Yim et A. Amith. Bi-Sb alloys for magneto-thermoelectric and thermomagnetic cooling. *Solid-State Electronics*, 1972, vol. 15, p. 1141-1165.
- [YOO18] C.-Y. Yoo, Y. Kim, J. Hwang, H. Yoon, B. J. Cho, G. Min et S. H. Park. Impedance spectroscopy for assessment of thermoelectric module properties under a practical operating temperature. *Energy*, 2018, manuscrit accepté.
- [ZEM00] V. S. Zemskov, A. D. Belaya, U. S. Beluy et G. N. Kozhemyakin. Growth and investigation of thermoelectric properties of Bi-Sb alloy single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 2000, vol. 212, p. 161-166.
- [ZHA05] X. B. Zhao, X. H. Ji, Y. H. Zhang, T. J. Zhu, J. P. Tu et X. B. Zhang. Bismuth telluride nanotubes and the effects on the thermoelectric properties of nanotube-containing nanocomposites. *Applied Physics Letters*, 2005, vol. 86, p. 062111.
- [ZHA08] L.D. Zhao, B.-P. Zhang, J.-F. Li, H. L. Zhang et W. S. Liu. Enhanced thermoelectric and mechanical properties in textured n-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> prepared by spark plasma sintering. *Solid State Sciences*, 2008, vol. 10, p. 651-658.
- [ZHA10] B. Zhang, J. Sun, H. E. Katz, F. Fang et R. L. Opila. Promising thermoelectric properties of commercial PEDOT:PSS materials and their Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> powder composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, vol. 2, p. 3170-3178.
- [ZHA10B] Y. Zhao, J. S. Dyck, B. M. Hernandez et C. Burda. Improving thermoelectric properties of chemically synthesized Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-based nanocrystals by annealing. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, vol. 114, p. 11607-11613.
- [ZHA11] Y. Zhang, H. Wang, S. Kräemer, Y. Shi, F. Zhang, M. Snedaker, K. Ding, M. Moskovits, G. J. Snyder et G. D. Stucky. Surfactant-free synthesis of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te micro-nano heterostructure with enhanced thermoelectric figure of merit. *ACS Nano*, 2011, vol. 5, p. 3158-3165.
- [ZHA13] Y. Zhang, L. P. Hu, T. J. Zhu, J. Xie et X. B. Zhao. High yield Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> single crystal nanosheets with uniform morphology via a solvothermal synthesis. *Crystal Growth & Design*, 2013, vol. 13, p. 645-651.
- [ZLA13] V. Zlatic et A. Hewson. *New materials for thermoelectric applications: theory and experiment*. Springer, 2013.
- [ZUE09] Y. M. Zuev, W. Chang et P. Kim. Thermoelectric and magnetothermoelectric transport measurement of graphene. *Physical Review Letters*, 2009, vol. 102, p. 096807.

# Liste des figures

## CHAPITRE 1

FIGURE 1 – ÉVOLUTION DE LA CONSOMMATION ELECTRIQUE DES PROCESSEURS DE 1982 A 2010 [SEM12].....	19
FIGURE 2 – SCHEMA D’UN MODULE THERMOELECTRIQUE [ELG17]. .....	21
FIGURE 3 – SCHEMAS DE FONCTIONNEMENT POUR UN COUPLE D’ELEMENTS THERMOELECTRIQUES. A) MODE GENERATION D’ELECTRICITE. B) MODE REFROIDISSEMENT OU CHAUFFAGE. ....	21
FIGURE 4 – SCHEMA DE PRINCIPE DE L’EFFET SEEBECK. ....	22
FIGURE 5 – SCHEMA DE PRINCIPE DE L’EFFET PELTIER. ....	23
FIGURE 6 – LES DIFFERENTES PROPRIETES DE TRANSPORT EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE PORTEURS DE CHARGE. ....	29
FIGURE 7 – STRATEGIES POUR REDUIRE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE DE RESEAU [ZLA13]. ....	30
FIGURE 8 – PERFORMANCES DES MATERIAUX CONVENTIONNELS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE [LEN10]. ....	31
FIGURE 9 – POLYMERES CONDUCTEURS POUVANT ETRE UTILISES POUR LA THERMOELECTRICITE. ....	35
FIGURE 10 – SCHEMA DE PRINCIPE DU « MELT SPINNING ». ....	38
FIGURE 11 – DIFFERENTES TECHNIQUES DE BROyeurs A BILLES [MAU90]. ....	39

## CHAPITRE 2

FIGURE 12 – STRUCTURE CRISTALLINE DE $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . ....	47
FIGURE 13 – A) MILIEU REACTIONNEL EN COURS DE CHAUFFE. B) MILIEU REACTIONNEL APRES AJOUT DU REDUCTEUR. .....	49
FIGURE 14 – ILLUSTRATION DU TYPE DE PARTICULES ATTENDU. ....	49
FIGURE 15 – MONTAGE LABORATOIRE DE LA PRESSE A CHAUD. ....	50
FIGURE 16 – A) CYCLE DE L’ETAPE DE PRESSAGE EN TEMPERATURE. B) PASTILLE APRES MISE EN FORME A 200 °C. ..	51
FIGURE 17 – PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU DIFFRACTOMETRE A RAYONS X. ....	52
FIGURE 18 – PLANS (HKL) D’UN MATERIAU $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ POLYCRISTALLIN NON ORIENTE D’APRES LA BASE DE DONNEES....	53
FIGURE 19 – SCHEMA DE FONCTIONNEMENT DU MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE. ....	55
FIGURE 20 – MONTAGE DANS LE CAS D’UN ECHANTILLON EN FORME DE BARREAU OU DE CYLINDRE POUR LA MESURE SIMULTANEE DU COEFFICIENT SEEBECK ET DE LA RESISTIVITE ELECTRIQUE [LSR18]. ....	56
FIGURE 21 – A) SCHEMA DE PRINCIPE DE L’IMPEDANCEMETRE THERMIQUE. B) ENREGISTREMENT TYPE DU DETECTEUR AVEC $\Delta T = 0$ S, LE DECLENCHEMENT DU FLASH. ....	58
FIGURE 22 – SCHEMA DE L’ANALYSEUR LASER FLASH LFA 447 [LFA18]. ....	58
FIGURE 23 – COMPARAISON DES SIGNAUX OBTENUS DU MODELE SANS PERTES ET DE L’EXPERIENCE [AST13]. ....	59
FIGURE 24 – SCHEMA DU PORTE-ECHANTILLON UTILISE POUR LA MESURE DE DIFFUSIVITE DANS LE PLAN. ....	60
FIGURE 25 – SCHEMA SIMPLIFIE DU PYCNOMETRE. ....	62

**CHAPITRE 3**

FIGURE 26 – SCHEMA DE LA REACTION AVEC LES PARAMETRES UTILISES..... 68

FIGURE 27 – INFLUENCE DE LA DUREE D’AJOUT DU REDUCTEUR SUR LES DIFFRACTOGRAMMES D’ECHANTILLONS EN  
FORME DE PASTILLE PAR PRESSAGE A TEMPERATURE AMBIANTE. DIFFRACTOGRAMMES A) GENERAL, B) DES PLANS  
(006) ET C) DES PLANS (015)..... 68

FIGURE 28 – IMAGES MEB DES POUDRES SYNTHETISEES EN FONCTION DE LA DUREE D’AJOUT DU REDUCTEUR. A)  
AJOUT RAPIDE PAR AMPOULE DE COULEE. B) AJOUT EN 285 MIN PAR POUSSE-SERINGUE..... 70

FIGURE 29 – INFLUENCE DE LA DUREE DE REACTION SUR LE DIFFRACTOGRAMME GENERAL D’ECHANTILLONS EN FORME  
DE PASTILLE PAR PRESSAGE A TEMPERATURE AMBIANTE. .... 72

FIGURE 30 – INFLUENCE DE LA DUREE DE REACTION SUR LES DIFFRACTOGRAMMES D’ECHANTILLONS EN FORME DE  
PASTILLE PAR PRESSAGE A TEMPERATURE AMBIANTE. DIFFRACTOGRAMMES A) DU PLAN (006) ET B) DU PLAN  
(015). .... 73

FIGURE 31 – IMAGE MEB DE LA POUFRE SYNTHETISEE AVEC L’ALLONGEMENT DE LA DUREE DE REACTION. .... 73

FIGURE 32 – IMAGES MEB DES ECHANTILLONS APRES PRESSAGE A CHAUD. A) SURFACE ET B) TRANCHE DE A0-R30.  
C) SURFACE (AVEC EN ENCART UNE VUE AGRANDIE) ET D) TRANCHE DE A285-R30..... 76

FIGURE 33 – INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE PRESSAGE SUR LE DIFFRACTOGRAMME GENERAL D’ECHANTILLONS EN  
FORME DE PASTILLE. LA PHASE DE TELLURE EST IDENTIFIEE PAR LES ETOILES. .... 77

FIGURE 34 – INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE PRESSAGE SUR LES DIFFRACTOGRAMMES D’ECHANTILLONS EN FORME  
DE PASTILLE. DIFFRACTOGRAMMES A) DES PLANS (006) ET B) DES PLANS (015)..... 78

FIGURE 35 – IMAGES MEB DES ECHANTILLONS POUDRES AVEC VARIATION DE LA DUREE D’AJOUT DU REDUCTEUR. A)  
A0-R30. B) A10-R30. C) A60-R30. D) A285-R30. .... 79

FIGURE 36 – IMAGES MET DES ECHANTILLONS POUDRES AVEC DIFFERENTES DUREES D’AJOUT DU REDUCTEUR. A) A0-  
R30. B) A10-R30. C) A60-R30. D) A285-R30. .... 80

FIGURE 37 – IMAGES MET DES ECHANTILLONS A) A0-R30 ET B) A10-R30..... 81

FIGURE 38 – A) IMAGE MET D’UNE STRUCTURE  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te}$  [DEN06]. B) IMAGE MET D’UNE STRUCTURE  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te}$   
AVEC ANALYSES EDS [DEN10]. C) IMAGE MET D’UNE STRUCTURE  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [DEN03]..... 82

FIGURE 39 – INFLUENCE DE LA DUREE D’AJOUT DU REDUCTEUR SUR LE DIFFRACTOGRAMME GENERAL D’ECHANTILLONS  
EN FORME DE PASTILLE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE PRESSAGE. A) ECHANTILLONS OBTENUS PAR  
PRESSAGE A TEMPERATURE AMBIANTE. B) ECHANTILLONS OBTENUS PAR PRESSAGE A 200 °C. LA PHASE  
CRISTALLISEE DU TELLURE EST IDENTIFIEE PAR LES ETOILES. .... 83

FIGURE 40 – INFLUENCE DE LA DUREE D’AJOUT DU REDUCTEUR SUR LES DIFFRACTOGRAMMES D’ECHANTILLONS EN  
FORME DE PASTILLE ET DE LA TEMPERATURE DE PRESSAGE. DIFFRACTOGRAMMES A) DES PLANS (006) ET B) DES  
PLANS (015) D’ECHANTILLONS OBTENUS PAR PRESSAGE A TEMPERATURE AMBIANTE. DIFFRACTOGRAMMES C)  
DES PLANS (006) ET D) DES PLANS (015) D’ECHANTILLONS OBTENUS PAR PRESSAGE A 200 °C. .... 85

FIGURE 41 – IMAGES AFM  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  DE LA SURFACE DES ECHANTILLONS PRESSES A CHAUD AVEC VARIATION DE LA  
DUREE D’AJOUT DU REDUCTEUR. A) A0-R30. B) A10-R30. C) A60-R30. D) A285-R30..... 86

FIGURE 42 – MESURES DES TAILLES DE PARTICULES EN FONCTION DE LA DUREE D’AJOUT DU REDUCTEUR. LA MESURE  
DRX EST EFFECTUEE SUR LES PLANS (006). .... 87

FIGURE 43 – CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DES ECHANTILLONS PRESSES A 200 °C A) EN FONCTION DE LA DUREE D’AJOUT  
DU REDUCTEUR A 55 °C ET B) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE. .... 89

FIGURE 44 – A) COEFFICIENT SEEBECK DES ECHANTILLONS PRESSES A 200 °C EN FONCTION DE LA TEMPERATURE. B) COEFFICIENT SEEBECK MAXIMAL DE CHAQUE ECHANTILLON EN FONCTION DE LA DUREE D’AJOUT DU REDUCTEUR. .....	90
FIGURE 45 – FACTEUR DE PUISSANCE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR LES ECHANTILLONS AVEC DIFFERENTES DUREES D’AJOUT DU REDUCTEUR. ....	90
FIGURE 46 – CONCENTRATION DE PORTEURS, MOBILITE ET CONDUCTIVITE ELECTRIQUE EN FONCTION DE LA DUREE D’AJOUT DU REDUCTEUR A TEMPERATURE AMBIANTE. ....	91
FIGURE 47 – COMPARAISON DE LA MESURE DU COEFFICIENT SEEBECK ENTRE L’APPAREIL DU LABORATOIRE CMTR (SYMBOLES PLEINS) ET CELUI DU LABORATOIRE DE THALES (SYMBOLES VIDES). ....	93
FIGURE 48 – CONDUCTIVITES THERMIQUES PARALLELE ET PERPENDICULAIRE AU PLAN DE L’ECHANTILLON EN FONCTION DE LA DUREE D’AJOUT DU REDUCTEUR A TEMPERATURE AMBIANTE. ....	94
FIGURE 49 – CONDUCTIVITE THERMIQUE PARALLELE AVEC SES COMPOSANTES DE RESEAU ET ELECTRONIQUE EN FONCTION DE LA DUREE D’AJOUT DU REDUCTEUR A TEMPERATURE AMBIANTE. ....	96
FIGURE 50 – FACTEUR DE MERITE POUR LES ECHANTILLONS EN FONCTION DE LA DUREE D’AJOUT A 55 °C. ....	97
 <b>CHAPITRE 4</b>	
FIGURE 51 – SCHEMA DE LA REACTION AVEC LES PARAMETRES UTILISES. ....	101
FIGURE 52 – INFLUENCE DE LA COMPOSITION SUR LES DIFFRACTOGRAMMES DES PRODUITS DE SYNTHESE SOUS FORME DE POUFRE. DIFFRACTOGRAMMES A) GENERAL, B) DES PLANS (006) ET C) DES PLANS (015). ....	102
FIGURE 53 – IMAGES MET DES ECHANTILLONS POUFRS DE DIFFERENTES COMPOSITIONS : A) Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> . B) Bi <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> Se <sub>1</sub> . C) Bi <sub>2</sub> Te <sub>1</sub> Se <sub>2</sub> . D) Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> . ....	103
FIGURE 54 – A) IMAGE MET DE LA POUFRE Bi <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> Se <sub>1</sub> . LE RECTANGLE BLANC REPRESENTE LA ZONE ANALYSEE PAR EDS. B) CARTOGRAPHIE ELEMENTAIRE DU BISMUTH. C) CARTOGRAPHIE ELEMENTAIRE DU SELENIUM. D) CARTOGRAPHIE ELEMENTAIRE DU TELLURE. ....	104
FIGURE 55 – INFLUENCE DE LA COMPOSITION SUR LES DIFFRACTOGRAMMES DES ECHANTILLONS COMPACTES A 200 °C EN FORME DE PASTILLE. LE TELLURE METALLIQUE EST IDENTIFIEE PAR LES ETOILES. ....	105
FIGURE 56 – DIFFRACTOGRAMMES NORMALISES DES ECHANTILLONS EN POUFRE DE DIFFERENTES COMPOSITIONS. A) PLANS (006). B) PLANS (015). ....	106
FIGURE 57 – EVOLUTION DU CENTRE DES PICS DE DIFFRACTION DES PLANS (015) APRES AJUSTEMENT EN FONCTION DU POURCENTAGE DE SELENIUM DANS LE MILIEU REACTIONNEL POUR LES ECHANTILLONS SOUS FORME DE POUFRS. .....	107
FIGURE 58 – DIFFRACTOGRAMMES DES PASTILLES PRESSEES A TEMPERATURE AMBIANTE POUR DIFFERENTES COMPOSITIONS. A) PLANS (006). B) PLANS (015). ....	108
FIGURE 59 – EVOLUTION DU CENTRE DES PICS DES PLANS (015) APRES AJUSTEMENT EN FONCTION DU POURCENTAGE DE SELENIUM DANS LE MILIEU REACTIONNEL POUR LES ECHANTILLONS SOUS FORME DE PASTILLES PRESSEES A TEMPERATURE AMBIANTE. ....	109
FIGURE 60 – SCHEMATISATION DE L’EVOLUTION DE LA STRUCTURE EN FONCTION DE LA COMPOSITION SELON LES DEUX PHASES OBSERVEES EN DRX. EN ROUGE, LES ATOMES DE BISMUTH ; EN BLEU, LES ATOMES DE TELLURE ET EN VERT, LES ATOMES DE SELENIUM. ....	110
FIGURE 61 – DIFFRACTOGRAMMES DES ECHANTILLONS SOUS FORME D’UNE PASTILLE PRESSEE A CHAUD DE DIFFERENTES COMPOSITIONS. A) PLAN (006). B) PLAN (015). ....	111

FIGURE 62 – EVOLUTION DU CENTRE DES PICS DE DIFFRACTION SUR LES PLANS (015) APRES AJUSTEMENT EN FONCTION DU POURCENTAGE DE SELENIUM DANS LE MILIEU REACTIONNEL POUR LES ECHANTILLONS SOUS FORME DE PASTILLES PRESSEES A 200 °C.....	112
FIGURE 63 – ECHANTILLONS DE COMPOSITIONS VARIABLES COMPACTES A 200 °C. A) CONDUCTIVITE ELECTRIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE. B) CONDUCTIVITE ELECTRIQUE EN FONCTION DU POURCENTAGE DE SELENIUM A 55 °C ET 150 °C.....	114
FIGURE 64 – ECHANTILLONS DE COMPOSITIONS VARIABLES COMPACTES A 200 °C. A) COEFFICIENT SEEBECK EN FONCTION DE LA TEMPERATURE. B) COEFFICIENT SEEBECK EN FONCTION DU POURCENTAGE DE SELENIUM A 55 °C ET 150 °C.....	115
FIGURE 65 – ECHANTILLONS DE COMPOSITIONS VARIABLES COMPACTES A 200 °C. A) FACTEUR DE PUISSANCE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE. B) FACTEUR DE PUISSANCE EN FONCTION DU POURCENTAGE DE SELENIUM A 55 °C ET 150 °C.....	116
FIGURE 66 – CONCENTRATION DE PORTEURS, MOBILITE ET CONDUCTIVITE ELECTRIQUE EN FONCTION DU POURCENTAGE DU SELENIUM A TEMPERATURE AMBIANTE. ....	117
FIGURE 67 – CONDUCTIVITES THERMIQUES EN FONCTION DE LA COMPOSITION A 25 °C. A) CONDUCTIVITES THERMIQUES PERPENDICULAIRE ET PARALLELE AU PLAN DE L'ECHANTILLON. B) CONDUCTIVITE THERMIQUE PARALLELE AVEC SES COMPOSANTES DE RESEAU ET ELECTRONIQUE.....	119
FIGURE 68 – FACTEUR DE MERITE DES ECHANTILLONS ISSUS DE PASTILLES PRESSEES A 200 °C EN FONCTION DE LA COMPOSITION A 55 °C.....	120

## CHAPITRE 5

FIGURE 69 – INFLUENCE DE LA DUREE D'AJOUT DU REDUCTEUR LORS DE LA SYNTHESE SUR LE DIFFRACTOGRAMME GENERAL DES ECHANTILLONS DE COMPOSITION $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ . ....	125
FIGURE 70 – INFLUENCE DE LA DUREE D'AJOUT DU REDUCTEUR LORS DE LA SYNTHESE SUR LE DIFFRACTOGRAMME DES ECHANTILLONS DE COMPOSITION $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ . DIFFRACTOGRAMMES A) DES PLANS (006) ET B) DES PLANS (015). ....	126
FIGURE 71 – IMAGES TEM DES ECHANTILLONS DE COMPOSITION $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ POUR DIFFERENTES DUREES D'AJOUT DU REDUCTEUR. A, B) 0 MIN. C, D) 10 MIN. E) 60 MIN. ....	127
FIGURE 72 – DIFFRACTOGRAMMES POUFRE, PASTILLE PRESSEE PENDANT 30 MIN ET PASTILLE PRESSEE PENDANT 180 MIN POUR UNE DUREE D'AJOUT DE A, B) 0 MIN ; C, D) 10 MIN ET E, F) 60 MIN. LES ETOILES CORRESPONDENT A LA PHASE DE TELLURE. ....	129
FIGURE 73 – DIFFRACTOGRAMMES COMPARANT LES ECHANTILLONS ISSUS DES 3 DUREES D'AJOUT POUR UNE MISE EN FORME A 200 °C PENDANT 30 MIN. A) PLANS 006. B) PLANS (015).....	130
FIGURE 74 – COMPARAISON POUR LES ECHANTILLONS $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ AVEC UNE DUREE D'AJOUT DU REDUCTEUR EN 10 MIN DE A) LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE ET B) DU COEFFICIENT SEEBECK. ....	132
FIGURE 75 – COMPARAISON DU FACTEUR DE PUISSANCE POUR LES ECHANTILLONS $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ AVEC UNE DUREE D'AJOUT DU REDUCTEUR EN 10 MIN. ....	133
FIGURE 76 – COMPARAISON POUR LES ECHANTILLONS $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ AVEC UNE DUREE D'AJOUT DU REDUCTEUR EN 60 MIN DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE (A), DU COEFFICIENT SEEBECK (B) ET DU FACTEUR DE PUISSANCE (C). 134	

FIGURE 77 – COMPARAISON DES DIFFERENTS ECHANTILLONS  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  EN FONCTION DE LA DUREE D'AJOUT DU REDUCTEUR ET DE LA DUREE DE PRESSAGE A CHAUD DES ECHANTILLONS. A) CONDUCTIVITE ELECTRIQUE. B) COEFFICIENT SEEBECK. .... 135

FIGURE 78 – COMPARAISON DU FACTEUR DE PUISSANCE DES DIFFERENTS ECHANTILLONS  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  EN FONCTION DE LA DUREE D'AJOUT DU REDUCTEUR ET DE LA DUREE DE PRESSAGE A CHAUD DES ECHANTILLONS. .... 136

FIGURE 79 – CONCENTRATION DE PORTEURS, MOBILITE ET CONDUCTIVITE ELECTRIQUE EN FONCTION DE LA DUREE D'AJOUT DU REDUCTEUR ET DE LA DUREE DE PRESSAGE A CHAUD DES ECHANTILLONS A TEMPERATURE AMBIANTE. .... 137

FIGURE 80 – CONDUCTIVITES THERMIQUES EN FONCTION DE LA DUREE D'AJOUT ET DE LA DUREE DE PRESSAGE D'ECHANTILLONS COMPACTES A 200 °C. A) CONDUCTIVITES THERMIQUES PARALLELE ET PERPENDICULAIRE AU PLAN DES ECHANTILLONS. B) COMPOSANTES DE RESEAU ET ELECTRONIQUE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE PARALLELE. .... 138

FIGURE 81 – FACTEUR DE MERITE A 55 °C DES ECHANTILLONS DE COMPOSITION  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  PRESSES A 200 °C OBTENUES A PARTIR DE DIFFERENTES DUREES D'AJOUT DU REDUCTEUR ET DE PRESSAGE EN TEMPERATURE. .... 139

## CHAPITRE 6

FIGURE 82 – SCHEMA DE PRINCIPE DES MESURES DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE. A) MESURE MACROSCOPIQUE TYPE « FLASH » ET B) MESURE LOCALE. .... 144

FIGURE 83 – SCHEMA DE PRINCIPE DU MONTAGE DE RADIOMETRIE PHOTOTHERMIQUE [WU15]. .... 146

FIGURE 84 – MESURES PAR RADIOMETRIE PHOTOTHERMIQUE DES DIFFERENTS ECHANTILLONS. A) AMPLITUDE EN FONCTION DE LA FREQUENCE. B) PHASE EN FONCTION DE LA FREQUENCE. .... 146

FIGURE 85 – SCHEMA D'UN SPECTROMETRE MICRO-RAMAN [KEZ13]. .... 147

FIGURE 86 – SPECTRE RAMAN DU  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  A TEMPERATURE AMBIANTE. .... 148

FIGURE 87 – ECHANTILLON DE SILICIUM. A) DEPLACEMENT DU PIC RAMAN STOKES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE. B) DEPLACEMENT DU PIC RAMAN STOKES INDUIT PAR DIFFERENTES PUISSANCES DE LASER A 500 °C. [PER99] .... 149

FIGURE 88 – ECHANTILLON A285-R30. A) DECALAGE DU PIC EN FONCTION DE LA TEMPERATURE. B) DECALAGE DU PIC EN FONCTION DE LA PUISSANCE ABSORBEE. .... 150

FIGURE 89 – SCHEMA D'UNE POINTE WOLLASTON [DIN94]. .... 152

FIGURE 90 – REPRESENTATION BIDIMENSIONNELLE DU SYSTEME. .... 154

FIGURE 91 – REPRESENTATIONS DE NYQUIST A DIFFERENTES TEMPERATURES POUR L'ELEMENT COMMERCIAL. .... 158

FIGURE 92 – FACTEUR DE MERITE ZT EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR L'ELEMENT COMMERCIAL. .... 158

## ANNEXES

FIGURE 93 – DIFFRACTOGRAMME EN ECHELLE LOGARITHMIQUE DE L'ECHANTILLON  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  SOUS FORME D'UNE PASTILLE PRESSEE A TEMPERATURE AMBIANTE. .... 167

FIGURE 94 – DIFFRACTOGRAMME EN ECHELLE LOGARITHMIQUE DE L'ECHANTILLON  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  SOUS FORME D'UNE PASTILLE PRESSEE A 200 °C. LES ETOILES CORRESPONDENT AUX PICS POUVANT CORRESPONDRE A DU TELLURE CRISTALLIN. .... 168

FIGURE 95 – CONDUCTIVITE ELECTRIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR DES ECHANTILLONS AVEC DES AJOUTS DE DUREES VARIABLES EN FORME DE BARREAU ET DE DISQUE. .... 169



FIGURE 96 – COEFFICIENT SEEBECK EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR DES ECHANTILLONS AVEC DES AJOUTS DE DUREES VARIABLES EN FORME DE BARREAU ET DE DISQUE. ....	170
FIGURE 97 – FACTEUR DE PUISSANCE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR DES ECHANTILLONS AVEC DES AJOUTS DE DUREES VARIABLES EN FORME DE BARREAU ET DE DISQUE. ....	170
FIGURE 98 – AJUSTEMENT DE FONCTIONS POUR L’ECHANTILLON $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ SOUS FORME D’UNE POUDRE.....	173
FIGURE 99 – AJUSTEMENT DE FONCTIONS POUR L’ECHANTILLON $\text{Bi}_2\text{Te}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ SOUS FORME D’UNE PASTILLE PRESSEE A TEMPERATURE AMBIANTE. ....	174
FIGURE 100 – AJUSTEMENT DE FONCTIONS POUR L’ECHANTILLON $\text{Bi}_2\text{Te}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ SOUS FORME D’UNE PASTILLE PRESSEE A 200 °C. ....	174
FIGURE 101 – AJUSTEMENT DE FONCTIONS POUR L’ECHANTILLON $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_1$ SOUS FORME D’UNE PASTILLE PRESSEE A 200 °C.....	174
FIGURE 102 – PRINCIPE DE LA TECHNIQUE DITE « LAME DE COUTEAU » [MAS16]. ....	175
FIGURE 103 – MESURE EXPERIMENTALE DU DIAMETRE DE LA SURFACE ECLAIREE PAR LE LASER. ....	176
FIGURE 104 – REFLECTIVITE EXPERIMENTALE DU $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . ....	177
FIGURE 105 – MESURE DU FACTEUR DE MERITE PAR LA « METHODE D’HARMAN ». ....	179
FIGURE 106 – REPRESENTATION DE NYQUIST ATTENDUE POUR UN ELEMENT THERMOELECTRIQUE. ....	180
FIGURE 107 – CARTOGRAPHIE DE LA TEMPERATURE DANS LE MONTAGE POUR UNE INTENSITE DE A) 20 MA, B) 200 MA ET C) 2 A.....	183
FIGURE 108 – PROFIL DE TEMPERATURE ISSU DE LA SIMULATION DES FACES SUPERIEURE ET INFERIEURE DE L’ELEMENT THERMOELECTRIQUE EN FONCTION DE L’INTENSITE. ....	183
FIGURE 109 – EVOLUTION TEMPORELLE DE LA TENSION SUITE A UNE EXCITATION EN CRENEAU. PREDICTION OBTENUE PAR LE CALCUL ET PERMETTANT D’EVALUER LE FACTEUR DE MERITE ZT VIA LA METHODE HARMAN.....	184
FIGURE 110 – A) SCHEMA DU MONTAGE. B) PHOTO DE LA PLATINE DE TEST.....	186
FIGURE 111 – REPRESENTATIONS DE NYQUIST A DIFFERENTES TEMPERATURES POUR L’ELEMENT COMMERCIAL. ....	187
FIGURE 112 – FACTEUR DE MERITE ZT EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR L’ELEMENT COMMERCIAL.....	187
FIGURE 113 – A) SIMULATION DE LA TEMPERATURE DANS L’ENSEMBLE ELEMENT THERMOELECTRIQUE/SOUDURES/FILS. B) SIMULATION DE LA TEMPERATURE D’UNE SURFACE LATERALE DE L’ELEMENT THERMOELECTRIQUE. C) MESURE EXPERIMENTALE DE LA TEMPERATURE DE L’ELEMENT THERMOELECTRIQUE. D) PROFIL DE LA TEMPERATURE MOYENNE EN FONCTION DE LA LONGUEUR DE L’ELEMENT THERMOELECTRIQUE.....	188

# Liste des tableaux

## CHAPITRE 1

TABLEAU 1 – RECAPITULATIF DES PERFORMANCES DE DIFFERENTS MATERIAUX THERMOELECTRIQUES SUR LA BASE DE $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .....	42
--	----

## CHAPITRE 3

TABLEAU 2 – LARGEUR A MI-HAUTEUR ET RATIO D'INTENSITES DES PICS DES PLANS (006) ET (015) EN FONCTION DE DEUX DUREES D'AJOUT DU REDUCTEUR. ....	69
TABLEAU 3 – VARIATION DE LA LARGEUR A MI-HAUTEUR ET RATIO D'INTENSITES DES PICS DES PLANS (006) ET (015) EN FONCTION DE LA DUREE D'AJOUT DU REDUCTEUR ET DE LA DUREE DE REACTION. ....	72
TABLEAU 4 – VARIATION DE LA LARGEUR A MI-HAUTEUR ET RATIO D'INTENSITES DES PICS DES PLANS (006) ET (015) EN FONCTION DE LA DUREE D'AJOUT DU REDUCTEUR ENTRE PASTILLES PRESSEES A TEMPERATURE AMBIANTE ET A 200 °C. ....	77
TABLEAU 5 - RATIO D'INTENSITES DES PICS DES PLANS (015) ET (006) EN FONCTION DE LA DUREE D'AJOUT DU REDUCTEUR ET DES CONDITIONS DE PRESSAGE. ....	84
TABLEAU 6 – VARIATION DE LA LARGEUR A MI-HAUTEUR ET RATIO D'INTENSITES DES PICS DES PLANS (006) ET (015) EN FONCTION DE LA DUREE D'AJOUT DU REDUCTEUR. ....	85
TABLEAU 7 – COMPOSITIONS DES ECHANTILLONS PRESSES A 200 °C ESTIMEES PAR EDS.....	86
TABLEAU 8 – MASSES VOLUMIQUES DES ECHANTILLONS PRESSES A CHAUD.....	88

## CHAPITRE 4

TABLEAU 9 – COMPOSITIONS DES ECHANTILLONS PRESSES A CHAUD DETERMINEES PAR EDS.....	113
TABLEAU 10 – MASSES VOLUMIQUES DES ECHANTILLONS PRESSES A 200 °C.....	118
TABLEAU 11 – COMPARAISON AVEC LA LITTERATURE DES VALEURS DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE, DE COEFFICIENT SEEBECK, DE CONDUCTIVITE THERMIQUE ET DE FACTEUR DE MERITE DE L'ECHANTILLONS DE COMPOSITION $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ . ....	122

## CHAPITRE 5

TABLEAU 12 – CORRESPONDANCES DES REFERENCES DES ECHANTILLONS DE COMPOSITION $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ AVEC LES PROPRIETES VARIEES. ....	128
TABLEAU 13 – COMPOSITIONS DES ECHANTILLONS PRESSES A 200 °C ESTIMEES PAR EDS.....	131
TABLEAU 14 - MASSES VOLUMIQUES DES ECHANTILLONS PRESSES A 200 °C. ....	131
TABLEAU 15 – COMPARAISON AVEC LA LITTERATURE DES VALEURS DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE, DE COEFFICIENT SEEBECK, DE CONDUCTIVITE THERMIQUE ET DE FACTEUR DE MERITE DES ECHANTILLONS DE $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ A10-P30 ET A10-P180.....	140

**CHAPITRE 6**

TABLEAU 16 – CONDUCTIVITE THERMIQUE PERPENDICULAIRE AU PLAN DES ECHANTILLONS $K_{\perp,FLASH}$ .....	145
TABLEAU 17 – RAPPORT $\Delta P/\Delta T$ ET CONDUCTIVITE THERMIQUE RAMAN POUR LES DIFFERENTS ECHANTILLONS. ....	151
TABLEAU 18 – CONDUCTIVITES THERMIQUES $K_{\theta,STHM}$ DES ECHANTILLONS ISSUS DE SYNTHESES AVEC DIFFERENTES DUREES D’AJOUT MESUREES PAR MICROSCOPIE THERMIQUE A BALAYAGE AVEC UNE POINTE WOLLASTON MESUREES AU CNRS-CETHIL. ....	152
TABLEAU 19 – CONDUCTIVITES THERMIQUES $K_{\theta,STHM}$ DES ECHANTILLONS ISSUS DE SYNTHESES AVEC DIFFERENTES DUREES D’AJOUT APRES POLISSAGE MESUREES PAR MICROSCOPIE THERMIQUE A BALAYAGE AVEC UNE POINTE WOLLASTON MESUREES A L’URCA. ....	153
TABLEAU 20 – CONDUCTIVITES THERMIQUES $K_{//}$ DES ECHANTILLONS AVEC DIFFERENTES DUREES D’AJOUT CALCULEES A PARTIR DES DIFFERENTES VALEURS DE $K_{MOY}$ SELON LA TECHNIQUE UTILISEE ET LA REALISATION D’UN POLISSAGE OU NON. ....	156
TABLEAU 21 – FACTEUR DE MERITE DES ECHANTILLONS AVEC DIFFERENTES DUREES D’AJOUT A PARTIR DES CONDUCTIVITES THERMIQUES $K_{//}$ LES PLUS ELEVEES ET LES PLUS BASSES. ....	157

**ANNEXES**

TABLEAU 22 – PROPRIETES UTILISEES DE L’ELEMENT THERMOELECTRIQUE. ....	182
TABLEAU 23 – FACTEUR DE MERITE $ZT$ EN FONCTION DE LA LONGUEUR DES FILS POUR LE MONTAGE 4 FILS. ....	184
TABLEAU 24 – FACTEUR DE MERITE $ZT$ EN FONCTION DE LA LONGUEUR DES FILS ET DE L’INTENSITE APPLIQUEE. ....	185
TABLEAU 25 – PROPRIETES DE L’ELEMENT THERMOELECTRIQUE COMMERCIAL. ....	185
TABLEAU 26 – FACTEUR DE MERITE EN FONCTION DE L’EPAISSEUR DE LA PLAQUE D’ETAIN-PLOMB. ....	186



**Titre :** Synthèses et caractérisations de matériaux thermoélectriques nanostructurés

**Mots clés :** Thermoélectricité, Nanostructure, Matériaux

**Résumé :** Les marchés de la thermoélectricité sont en pleine expansion avec l'intérêt croissant pour la récupération d'énergie thermique ou encore pour la gestion de la température de composants électroniques. En dépit de ses nombreux avantages, le développement de cette technologie est freiné par les performances des matériaux. Une voie d'amélioration identifiée est leur nanostructuration afin d'en diminuer la conductivité thermique de réseau.

Dans ce travail de thèse, cette voie est appliquée au tellurure de bismuth, matériau connu pour posséder les meilleures performances autour de la température ambiante. Les matériaux sont obtenus par synthèse de nanoparticules en solution avant d'être mis en forme par pressage à chaud.

Une première étude est réalisée sur la recherche d'un optimum de la taille de grain dans le massif. On montre que le contrôle des conditions de synthèse permet le contrôle des dimensions des nanoparticules. Par ailleurs, les analyses structurales et fonctionnelles des massifs après densification montrent que la variation de la taille initiale des particules permet le contrôle de la microstructure et des propriétés de

transport des massifs.

Une seconde étude porte sur la recherche d'un optimum en composition des matériaux  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ . Les analyses morphologiques mettent en évidence une structure complexe et particulière, laissant apparaître la présence de trois phases dans les massifs.

Les matériaux obtenus par cette méthode de synthèse possèdent a priori des propriétés de transport anisotropes. La caractérisation de leurs performances thermoélectriques est donc difficile. Plusieurs techniques de caractérisation sont mises en œuvre afin de mieux connaître leurs conductivités thermiques. Celles-ci sont faibles, ce qui montre l'intérêt de l'approche. Toutefois, leur conductivité électrique est plus basse que leurs homologues obtenus par des techniques plus conventionnelles. On montre néanmoins que l'optimisation des conditions de synthèse des particules entrant dans la composition des massifs alliés permet d'améliorer leurs propriétés électriques et donc leurs performances thermoélectriques.

**Title :** Synthesis and characterizations of nanostructured thermoelectric materials

**Keywords :** Thermoelectricity, Nanostructure, Materials

**Abstract:** The global thermoelectric markets are in expansion with a growing interest for the energy harvesting or the thermal management of electronic components. Despite numerous advantages, this technology development is limited by the materials performances. A way to improve them is to use nanostructures in order to decrease the lattice thermal conductivity.

In this work, this approach is applied to bismuth telluride, material well known for its high performance around room temperature. Materials are obtained from solution synthesis of nanoparticles before hot press compaction.

A first study focuses on the determination of an optimal grain size in the bulk materials. It is shown that control over the synthesis parameters allows control on the size of nanoparticles.

Moreover, structural and physical analyses on the bulks after sintering show that the change of the

synthesis parameters allows control over the microstructure and thermoelectric properties of the bulks.

A second study is based on the study of an optimal composition of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  materials. Morphological analysis show a specific and complex structure with three phases in the bulks.

It is postulated that these materials should have anisotropic transport properties. Consequently, their characterizations are difficult. Different characterization techniques are used in order to have a better understanding of their thermal conductivities. Thermal conductivity of the bulks is found low which confirm the interest of this approach. However the electrical conductivity is lower than the one of the materials obtained by more conventional methods. We show that the synthesis parameters of the particles can be optimized to increase the thermoelectric performances of the bulk materials.