



HAL
open science

Influence des dopants plomb et étain sur les propriétés thermoélectriques de l'isolant topologique quasi-2D

Bi Te Se

Adèle Léon

► **To cite this version:**

Adèle Léon. Influence des dopants plomb et étain sur les propriétés thermoélectriques de l'isolant topologique quasi-2D Bi Te Se. Matériaux. Université de Lorraine, 2023. Français. NNT : 2023LORR0102 . tel-04217478

HAL Id: tel-04217478

<https://theses.hal.science/tel-04217478v1>

Submitted on 25 Sep 2023

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.



**UNIVERSITÉ
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES
UNIVERSITAIRES**

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE



C2MP



UNIVERSITÉ DE LORRAINE

École Doctorale : Chimie-Mécanique-Matériaux-Physique (C2MP)

Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS, Campus ARTEM, 54011 Nancy, France

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement le 4 juillet 2023
pour l'obtention du titre de

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité SCIENCE DES MATÉRIAUX

Rédigée par

Adèle Léon

Influence des dopants plomb et étain sur les propriétés thermoélectriques de l'isolant topologique quasi-2D $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$

Membres du jury :

Christophe Candolfi	Directeur de thèse	Maitre de Conférences, Institut Jean Lamour, Nancy
Bertrand Lenoir	Co-directeur de thèse	Professeur, Institut Jean Lamour, Nancy
Clotilde Boulanger	Présidente du jury, Examinatrice	Professeure, Institut Jean Lamour, Metz
Guillaume Savelli	Examineur	Ingénieur de Recherche, CEA-LITEN, Grenoble
Eric Alleno	Rapporteur	Directeur de Recherche, Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, Paris
Laure Biniek	Rapporteuse	Chargée de Recherche, Institut Charles Sadron, Strasbourg

"Le monde ne mourra jamais par manque de merveilles mais uniquement par manque d'émerveillement." Gilbert Keith Chesterton

Remerciements

Du temps est passé depuis mes premiers pas au sein de l'Institut Jean Lamour, le premier octobre 2020. Nombreux ont été les apprentissages, de toutes sortes : connaissances, savoir-faire et savoir-être, tout comme nombreuses ont été les personnes qui me les ont dispensés.

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au sein de l'équipe « Matériaux aux Propriétés Thermoélectriques » de l'Institut Jean Lamour (Nancy, France). Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Christophe Candolfi et Monsieur Bertrand Lenoir, pour le partage de leurs connaissances, pour les opportunités d'enseignements, de conférences et de déplacements à l'étranger ainsi que pour leur soutien dans mes nombreux projets. Grâce à la passion dans leur métier, ils ont su transmettre leur savoir avec enthousiasme. Merci à Madame Anne Dauscher également, pour la formation qu'elle m'a dispensée en microscopie électronique à balayage, ainsi que pour sa gentillesse, sa bienveillance et son accueil chez elle, lors de moments de cohésion d'équipe. Je remercie Monsieur Shantanu Misra pour tout le temps partagé, que j'ai grandement apprécié, grâce à son caractère rayonnant, jovial et à ses solides connaissances techniques. Enfin, merci à Philippe Masschelein, Soufiane El Oualid, Oussama El Hamouli, Ilayda Terzi et Wiem Sakly pour leur apport en réunions et autres moments privilégiés.

Je tiens à souligner ma gratitude envers les membres du jury - Madame Clotilde Boulanger, présidente du jury et examinatrice, Monsieur Guillaume Savelli, examinateur, Madame Laure Biniek, rapportrice et Monsieur Eric Alleno, rapporteur – qui ont tous lu avec intérêt et curiosité le travail colossal présenté ici. Leurs remarques et les questions posées lors de la soutenance de thèse m'ont été précieuses. De même, les suggestions des deux membres du comité de suivi de thèse – M^{me} Andréa Piarristeguy et M. Stéphane Pailhès - ont permis d'enrichir ce travail.

Je suis également reconnaissante envers le laboratoire, lequel m'a apporté un cadre de travail agréable ainsi que de nombreuses opportunités complémentaires au travail de thèse. Je pense au conseil de laboratoire, au conseil de pôle scientifique mais aussi au séminaire des doctorants que j'ai pu organiser et aux enseignements de Physique Quantique que j'ai pu dispenser grâce à la confiance que m'a donné M. Stéphane Andrieu. Le travail expérimental présenté ici n'aurait pas pu être effectué sans l'apport conséquent des services communs. Merci à M. Jaafar Ghanbaja et M^{me} Sylvie Migot pour la microscopie électronique en transmission, merci à M^{me} Christine Gendarme pour la microsonde de Castaing, merci à messieurs Pascal Boulet et Bernard Malaman pour la diffraction des rayons X et la spectroscopie Mössbauer, merci à M. Erwann Etienne pour son expertise en polissage. Certains résultats sont également le fruit d'une collaboration avec les équipes Surface et Interface, Réactivité Chimique des Matériaux et Surfaces, Spectroscopies et Modélisations. La première a permis non seulement la réalisation d'expériences de calorimétrie différentielle à balayage, avec notamment la collaboration de M. Nicolas David, mais je tiens aussi à les remercier pour leur sympathie, leurs sourires et leur bienveillance constants. La seconde a réalisé des mesures de photoémission résolue en angle, projet mené avec messieurs Daniel Malterre, Yannick Fagot-Revurat et Geoffroy Kremer. Je remercie M. Petr Levinsky, qui m'a accueillie avec bonté dans son laboratoire à Prague. Dix jours d'échanges, de partage de connaissances et de démonstrations expérimentales. Merci également à Jiri Hejtmánek pour ses petites histoires et sa grande expérience.

A tous les doctorants que j'ai croisés et qui m'ont accompagnée : les mots manquent ici pour vous exprimer toute ma gratitude. Je ne citerai que quelques noms car la liste ne serait pas exhaustive. Merci à Loris, Killian, Nathan, les irréductibles, pour avoir partagé tant de moments avec moi. Des moments qui me sont extrêmement précieux et que j'entends bien chérir longtemps. Merci à Mariam pour son sourire et son oreille attentive. Clovis, Sébastien et Thomas pour leurs conseils et leur expérience toujours dispensés avec honnêteté et bienveillance.

Aux amis étrangers au doctorat qui m'ont permis de vivre pleinement ces trois ans. Les athlètes du CrossFit, sport auquel j'ai consacré de nombreuses heures hebdomadaires. Une nouvelle passion, des compétitions, du dépassement de soi et de la dépense physique. Un esprit sain dans un corps sain. Aux amis du bar, de l'escalade, de l'aviron et toute autre personne qui a croisé ma route ici à Nancy. Vous avez contribué à me faire grandir durant ces trois ans.

Enfin un immense merci à ma famille, qui s'est toujours montrée intéressée et volontaire pour essayer de comprendre mon travail. A mes parents, qui ont été d'un incroyable soutien financier certes, mais surtout moral. S'ils ont été et sont toujours un modèle que je souhaite suivre, ils ont aussi fait preuve d'une disponibilité à toute épreuve et d'un soutien inébranlable, dans les bons jours et surtout dans les mauvais. Les difficultés liées au travail comme à la vie en général n'ont été que plus faciles à surmonter grâce à eux. Je suis fière d'eux et me bats chaque jour pour leur rendre la pareille.

Résumé

La course aux énergies propres et la chasse aux pertes énergétiques fait de la thermoélectricité une technologie d'avenir. A température ambiante, le tellure de bismuth Bi_2Te_3 constitue à ce jour le matériau semi-conducteur de référence mais son homologue ternaire Bi_2Te_2Se , nommé kawazulite, est prometteur du fait de sa conductivité thermique réduite et de sa structure de bande complexe. Le manque d'études détaillées quant à ses propriétés de transport électrique et thermique et la possibilité d'induire un niveau résonant prédit théoriquement font de l'étude de ce composé un axe de recherche intéressant.

Ce travail de thèse propose une étude expérimentale approfondie de polycristaux de Bi_2Te_2Se à travers l'utilisation de techniques de caractérisation physico-chimique variées (DRX, MEB, MET, DSC, Microsonde de Castaing, Spectroscopie Mössbauer) et la mesure des propriétés de transport électrique et thermique (le coefficient Seebeck, la résistivité électrique, l'effet Hall et la conductivité thermique) sur une large gamme de température (5 – 700 K). Une première partie conclut que le diagramme de phase pseudo-binaire $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ est une solution solide autour de la composition de la kawazulite, pour $T \geq 400$ K. Les effets sur les propriétés TE de deux dopants, le plomb et l'étain, font l'objet des parties suivantes.

Le caractère accepteur du plomb est démontré : il permet de translater le potentiel chimique vers le sommet des bandes de valence sans modifier de manière significative la forme de celles-ci, en accord avec les calculs réalisés par la méthode KKR-APC. Toutefois, l'analyse du nombre de trous donnés par atome de Pb pose un questionnement sur la valeur du facteur de Hall r_H et révèle une chimie des défauts complexe, avec notamment la création de défauts de type $PbBi_2Te_4$. Des calculs de structure électronique effectués par notre collaborateur polonais, le Pr. Bartłomiej Wiendlocha, prédisent la présence d'un niveau résonant créé par l'étain aux abords de la bande de valence de Bi_2Te_2Se . La réalisation d'une série co-dopée Pb/Sn nous a permis l'exploration de cette région électronique. Si le comportement de la résistivité électrique à basse température est similaire à celui de la littérature, les dépendances en température de la mobilité de Hall et de la concentration de trous de certains échantillons ont révélé la présence d'une bande d'impureté, suggérant un caractère non résonant de l'étain dans le composé Bi_2Te_2Se . Le retour à une dépendance en température classique dans l'échantillon le plus dopé en Pb semble indiquer que le potentiel chimique a traversé cette bande, situé au sommet des bandes de valence mais probablement dans la bande interdite.

Abstract

The race for renewable energies and the competition for diminishing energy waste lead to the development of alternative energy recovery technologies, such as thermoelectricity. Bismuth telluride Bi_2Te_3 embodies the most used semi-conductor for near-room temperature applications but its ternary counterpart Bi_2Te_2Se , named kawazulite, has aroused a renewed interest thanks to its lower thermal conductivity and its complex band structure. The lack of detailed studies on its transport properties along with the theoretically predicted possibility to induce a resonant level make this compound a promising area of research in the field of thermoelectrics.

This work reports on an in-depth experimental study of polycrystalline kawazulite samples through a combination of chemico-physical characterization techniques (XRD, SEM, TEM, DSC, EPMA, Mossbauer spectroscopy) and the measurement of their transport properties (Seebeck coefficient, electrical resistivity, Hall effect and thermal conductivity) over a large temperature range (5 – 700 K). Preliminary results conclude that the pseudo-binary phase diagram $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ is a complete solid-solution around Bi_2Te_2Se compound, for $T \geq 400$ K. The influence of two dopants, lead and tin, on the transport properties of Bi_2Te_2Se was then investigated.

The acceptor behaviour of lead has been proven. The addition of *Pb* transfers the chemical potential towards the edges of the valence bands, without significantly changing their shapes, in agreement with KKR-CPA band structure calculations. However, the number of holes given per lead atom deviates from the ionic model, raising questions on the Hall factor value r_H and revealing complex defect formation mechanisms, like the creation of $PbBi_2Te_4$ defects. Electronic band structure calculations were processed by our polish collaborator, Pr. Bartłomiej Wiendlocha. The results forecasted a resonant level formed by tin near the edges of Bi_2Te_2Se valence bands. The concomitant use of tin and lead dopants allowed the study of this electronic region. Even if the electrical resistivity behaviour at low temperature follows what was reported in the literature, the temperature dependence of the Hall mobility and the carrier concentration of some samples revealed the presence of an impurity band, suggesting the non-resonant nature of lead in Bi_2Te_2Se . Those two properties recover their normal temperature dependence when highly doped with *Pb*, indicating that the chemical potential crossed the impurity band, which is probably located at the edges of the valence bands but yet inside the bulk band gap.

Sommaire

Remerciements	4
Résumés	6
Abréviations et notations	10
Introduction	2
Vue d'ensemble de la thermoélectricité	5
I.1 Introduction	6
I.2 Les fondamentaux.....	6
I.3 Les dispositifs thermoélectriques	11
I.4 La performance d'un matériau thermoélectrique	13
I.5 Les principales familles de matériaux thermoélectriques	18
I.6 Conclusion.....	25
I.7 Références.....	26
La kawazulite : un membre à part de la famille des tétradymites	35
II.1 Introduction	36
II.2 Les propriétés physico-chimiques de Bi_2Te_2Se	37
II.3 Les tétradymites : matériaux thermoélectriques de choix	51
II.4 Conclusion.....	61
II.5 Références.....	62
Effet de divers dopants sur les propriétés thermoélectriques de Bi_2Te_2Se....	71
III.1 Introduction.....	72
III.2 Elaboration des échantillons et méthodes d'analyse	74
III.3 Etude du composé ternaire de base Bi_2Te_2Se	80
III.4 Série dopée au plomb	96
III.5 Série dopée à l'étain	112
III.6 Etude de la série co-dopée plomb / étain	124
III.7 Conclusion.....	129
III.8 Références.....	131
Annexes	137

Abréviations et notations

Abréviations

TE	Thermoélectrique	MEB	Microscope électronique à balayage
SC	Semi-conducteur	MET	Microscope électronique en transmission
PGEC	<i>Phonon-glass-electron-crystal</i>	LFA	Laser Flash Apparatus
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité, de l'anglais <i>Density Functional Theory</i>	ZEM	Seebeck Electric Measurement
MBV	Maximum de la bande de valence	PPMS	Physical Property Measurement System
MBC	Minimum de la bande de conduction	DRX	Diffraction des rayons X
ARPES	Spectroscopie de photoémission résolue en angle, de l'anglais <i>Angle Resolved PhotoElectron Spectroscopy</i>	EDXS	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
SPS	<i>Spark Plasma Sintering</i>	DSC	Calorimétrie différentielle à balayage (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
MET	Microscope électronique en transmission	HAADF	<i>High Angle Annular Dark Field</i>
KKR	Korringa-Kohn-Rostoker	IFFT	Transformée de Fourier Inverse (<i>Inverse Fast Fourier Transform</i>)
APC	Approximation Potentielle Cohérente	HR-STEM	Microscope Electronique en Transmission, en mode Balayage, Haute Résolution
DE	Densité d'états	IS	Décalage isomérique (<i>Isomeric Shift</i>)
SPB	<i>Simple parabolic band</i>		

Notations

Q	Flux de chaleur	k_B	Constante de Boltzmann
T_{chaude}	Température côté chaud	m_{DE}^*	Masse effective de densité d'états
T_{froide}	Température côté froid	N_V	Nombre de vallées
X_i	Variable extensive i	λ_r	Conductivité thermique du réseau
J_i	Flux i	C_p	Chaleur spécifique à pression constante
\mathcal{F}_i	Gradient ou force généralisée i	v	Vitesse du son
L_{ik}	Coefficient d'Onsager	l	Libre parcours moyen
\vec{r}	Vecteur coordonnées	N	Nombre d'atomes par formule chimique
$V(\vec{r})$	Potentiel au point \vec{r}	λ_e	Conductivité thermique électronique
$T(\vec{r})$	Température locale au point \vec{r}	L	Nombre de Lorenz
e	Charge élémentaire	λ_{bi}	Conductivité thermique bipolaire
q	Charge élémentaire relative au type de porteur (+ e trou ; - e électron)	E_G	Energie du gap
μ_e	Potentiel électrochimique	u	Unité de masse atomique unifiée
μ_c	Potentiel chimique	r_H	Coefficient de Hall
E	Champ électrique	n_H ou p_H	Concentration de porteurs de charge mesurée par effet Hall
$:=$	Est égal à, par définition	Z	Multiplicité de la maille
α	Coefficient Seebeck	M	Masse molaire
π	Coefficient Peltier	V_{maille}	Volume d'une maille
μ_T	Coefficient Thomson	N_A	Constante d'Avogadro
ρ	Résistivité électrique	ρ_{exp}	Masse volumique expérimentale
λ	Conductivité thermique	ρ_{th}	Masse volumique théorique
P	Facteur de puissance	ρ_H	Résistivité électrique de Hall
σ	Conductivité électrique	Z	Numéro atomique
n ou p	Densité de porteurs de charge	c_{pb}	Concentration en plomb
μ	Mobilité des porteurs de charge	$\langle \tau \rangle$	Temps de relaxation moyen
τ	Temps de relaxation des porteurs de charge	f_0	Fonction de distribution de Boltzmann
m^*	Masse effective	m_0	Masse d'un électron libre
E_F	Energie de Fermi	μ_0	Mobilité intrinsèque des trous issue du modèle SPB
v	Vitesse des porteurs de charge	μ_w	Mobilité pondérée
$g(E)$	Densité d'états électroniques	B	Facteur de qualité
h	Constante de Planck		

Introduction

« Use smarter, less and longer », telle est la devise lancée par le World Materials Forum pour s'adresser aux enjeux climatiques d'aujourd'hui et de demain [MAR20]. Les accords environnementaux multilatéraux fixent un objectif ultime : un bilan d'émission de CO₂ neutre d'ici 2050 [GIE18]. Pour y répondre, les pays s'engagent et les entreprises et organismes de recherche innovent.

La principale source d'émission de CO₂ est la transformation des ressources primaires en énergies. Les prévisions pour 2030 annoncent que 50 % de ces énergies seront perdues sous forme de chaleur lors de leur production [FIR19]. 60 % de ces pertes apparaissent à des températures inférieures à 100 °C [FOR16] et interviennent dans des industries très variées comme l'industrie papetière, alimentaire, textile [PAN17] ou encore l'industrie métallurgique, cimentière ou verrière [XU19]. Mais valoriser ces pertes basses températures selon le « use smarter » constitue un défi en raison, d'une part, du décalage temporel et géographique entre la ressource thermique et la demande et, d'autre part, de l'efficacité modeste des méthodes de conversion chaleur / puissance.

Les modules thermoélectriques permettent de convertir l'énergie thermique en énergie électrique (mode génération) ou de convertir l'énergie électrique en énergie thermique (mode réfrigération). Leurs points forts sont l'absence de mouvement mécanique garantissant une longue durée de vie, leur taille réduite, leur robustesse, leur faible temps de réponse et la possibilité de miniaturiser les dispositifs [BEL08].

Le marché des modules thermoélectriques est en constante expansion depuis son avènement dans les années 1950 et enregistre une croissance annuelle moyenne de 20 % [INF16]. Les applications principales s'effectuent au voisinage de la température ambiante. Elles vont du refroidissement de systèmes d'imagerie infrarouge pour la vision nocturne à la régulation thermique des sièges de voiture en passant par des générateurs à faible puissance électrique [CHE18]. Toutefois, les performances (rendement ou coefficient de performance) des modules ne permettent pas une commercialisation d'envergure malgré les perspectives nouvelles dans le refroidissement en microélectronique, la climatisation des bâtiments, les cellules solaires thermoélectriques ou l'alimentation de capteurs ou d'objets connectés [BOU18, CHA22]. Pour y remédier, la découverte de matériaux possédant des propriétés thermoélectriques (TE) supérieures à celles de l'état de l'art est nécessaire.

La famille des tétradymites $(Bi, Sb)_2(Te, Se)_3$ constitue les matériaux semi-conducteurs (SC) de référence en thermoélectricité, à température ambiante. Le premier représentant étudié, Bi_2Te_3 , a été proposé pour la première fois dans un module en mode réfrigération par Goldsmid et Douglas en 1954 [GOL54]. Depuis, ses principaux homologues, Sb_2Te_3 et Bi_2Se_3 , et leur solution solide ont fait l'objet d'une littérature très abondante [GOL14, GOL61, WIT19].

Au cours des cinquante dernières années, deux concepts théoriques ont fait leur apparition dans le monde des semi-conducteurs : 1) certains semi-conducteurs, nommés isolants topologiques, possèderaient des états de surface particuliers qui les rendraient isolants dans le volume mais conducteurs en surface [MOO10, QI11] et 2) certains dopants pourraient créer des bandes d'impuretés résonnantes dans des matériaux particuliers et conduiraient à une augmentation du coefficient Seebeck sur un intervalle de température donné [HER12]. Bi_2Te_3 a permis de fournir une preuve expérimentale de ces deux théories. Les atomes lourds qui le constituent sont en partie responsables de son caractère d'isolant topologique [CHE09] et l'étain crée un niveau résonant aux abords des bandes de valence [JAW09].

Introduction

Toutefois, c'est son cousin ternaire Bi_2Te_2Se , également nommé kawazulite, qui a facilité l'étude des états de surface [JIA11, NEU12, XIO12, REN12, KUS14], car la largeur de sa bande interdite deux fois supérieure a doublé les températures d'observation initialement très faibles ($T = 0,3 K$ sur la résistivité électrique de Hall d'après Qu et coll. [Qu10]). Quant au point 2), Wiendlocha a prédit également la présence d'une bande d'impureté résonante créée par l'étain dans Bi_2Te_2Se [WIE16]. Etant donné que la kawazulite fut d'abord étudiée pour ses propriétés d'isolants topologiques, les propriétés de transport électriques ont seulement été mesurées en dessous de la température ambiante et les données sur la conductivité thermique sont manquantes. Si quelques études décrivent le comportement de monocristaux de Bi_2Te_2Se dopés à l'étain [BOG17, FUC13, KUS14], les propriétés thermoélectriques mesurées varient d'un échantillon à l'autre et ne sont pas accompagnées de caractérisations physico-chimiques fines. Enfin, si l'étain crée effectivement un niveau résonant dans Bi_2Te_2Se , son exploitation pour des applications thermoélectriques nécessite l'utilisation d'un second dopant, dont le rôle sera expliqué par la suite. L'influence des dopants sur les propriétés TE du matériau doit donc être connue avec précision.

Ce travail de thèse se propose tout d'abord de réaliser une étude expérimentale détaillée de polycristaux de Bi_2Te_2Se . Les effets sur les propriétés TE de deux dopants, le plomb et l'étain, seront ensuite examinés. La présence d'un éventuel niveau résonant créé par l'étain sera discutée. Le manuscrit est divisé en trois chapitres.

Le chapitre 1 viendra poser les jalons pour la suite. Il présentera les principes physiques de la thermoélectricité et définira les nombreux défis que la discipline rassemble ainsi que leurs solutions. En particulier, les équations fondamentales TE et les principes généraux permettant d'identifier un bon matériau thermoélectrique seront exposés, ainsi qu'un aperçu des semiconducteurs conventionnels et exotiques pour la thermoélectricité.

Le chapitre 2 présentera une vue d'ensemble des connaissances sur la kawazulite et ses homologues Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 . Sont au programme les propriétés physico-chimiques – diagramme de phase, structure cristalline, chimie des défauts, structure de bandes – ainsi que les propriétés de transport électrique et thermique. Une attention particulière sera portée à la comparaison entre les trois matériaux. Pour conclure ce chapitre, une revue sur les effets de divers dopants accepteurs comme donneurs sera fournie.

Le chapitre 3 sera dédié à une étude approfondie des propriétés de transport d'échantillons polycristallins de Bi_2Te_2Se . Devant la variété des diagrammes de phase pseudo-binaires $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ de la littérature, le lecteur se verra exposer une enquête, laquelle aboutira sur la définition d'un protocole de synthèse de polycristaux de Bi_2Te_2Se . La partie suivante se concentrera sur ce dernier avec notamment une caractérisation physico-chimique via, entre autres, des techniques de diffraction et de microscopie variées, ainsi que la mesure des propriétés de transport électrique et thermique sur une large gamme de température (de 5 K à 700 K). Pour conclure sur l'existence d'un éventuel niveau résonant apporté par l'étain dans Bi_2Te_2Se , trois séries d'échantillons seront analysées dans la suite du chapitre : $Bi_{2-x}Pb_xTe_2Se, 0 \leq x \leq 0,04$; $Bi_{2-x}Sn_xTe_2Se, 0 \leq x \leq 0,02$ et $Bi_{1,99-y}Sn_{0,01}Pb_yTe_2Se, 0 \leq y \leq 0,03$. Des analyses physico-chimiques traiteront de l'homogénéité de ces échantillons et de la présence d'éventuels défauts. Les propriétés de transport seront mesurées et analysées.

Je vous souhaite une très bonne lecture.

Partie I

Vue d'ensemble de la thermoélectricité

I.1 Introduction.....	6
I.2 Les fondamentaux	6
I.2.1 Quelques dates clefs	6
I.2.2 Les phénomènes physiques de la thermoélectricité.....	7
I.3 Les dispositifs thermoélectriques	11
I.4 La performance d'un matériau thermoélectrique.....	13
I.4.1 Définition du facteur de mérite adimensionnel	13
I.4.2 Les propriétés électriques.....	14
I.4.3 Les propriétés thermiques.....	15
I.4.4 Les critères de sélection des matériaux	17
I.5 Les principales familles de matériaux thermoélectriques.....	18
I.5.1 Les semiconducteurs conventionnels.....	19
I.5.2 Les semiconducteurs exotiques.....	20
I.5.4 L'aide des basses dimensions.....	22
I.6 Conclusion	25
I.7 Références.....	26

Introduction

I.1 Introduction

La thermoélectricité est un vaste domaine d'étude scientifique, à la croisée de disciplines fondamentales variées comme la thermodynamique et la chimie/physique du solide. Afin d'en comprendre les enjeux principaux, cette première partie s'appliquera à fournir les tenants et les aboutissants.

Au programme, quelques fondamentaux avec des dates clefs suivies d'une présentation des trois effets que regroupe le terme thermoélectricité. Les dispositifs thermoélectriques seront ensuite présentés avant de développer les problématiques sous-jacentes à leur utilisation. Une attention particulière sera donnée aux méthodes d'optimisation d'un matériau thermoélectrique. S'en suivra un exposé succinct des principales familles de matériaux thermoélectriques.

I.2 Les fondamentaux

I.2.1 Quelques dates clefs

En 1821, Thomas Johann Seebeck (Allemagne) joint un fil de cuivre et un fil de bismuth pour former un circuit fermé et place une aiguille de boussole en son centre comme le schématise la Figure 1. En chauffant l'une des jonctions, il observe un déplacement angulaire de l'aiguille. Ce dernier est proportionnel à la différence de température appliquée. Il en conclut l'apparition d'un champ magnétique et publie ses résultats sur ce qu'il appela un effet thermomagnétique [SEE1826]. En réalité, la différence de température crée un champ électrique. Le circuit étant fermé, il se forme une boucle de courant générant un champ magnétique. Il fallut attendre deux ans pour qu'Hans Christian Oersted (Danemark) corrige l'interprétation erronée de Seebeck et définisse le mot thermoélectricité [OER1823].

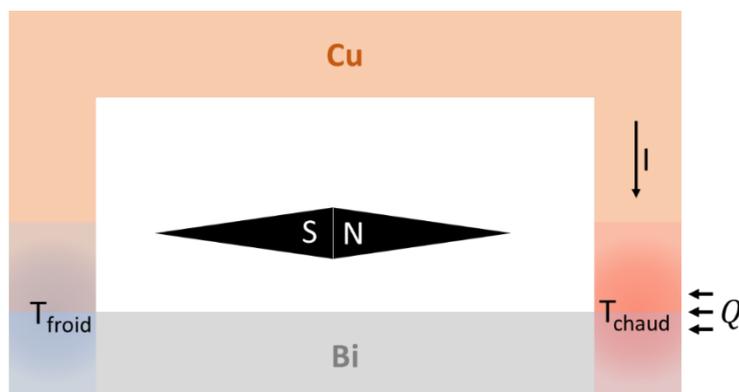


Figure 1 : Expérience originelle de T. J. Seebeck. Q est le flux de chaleur appliqué pour porter une jonction à une température chaude $T_{chaud} > T_{froid}$ la température de la jonction froide. En résulte l'apparition d'un courant électrique I qui va engendrer un champ magnétique et dévier l'aiguille.

En 1834, Jean Charles Athanase Peltier (France) découvre l'effet réciproque qui portera son nom : un courant électrique parcourant deux conducteurs permet l'absorption ou la libération de chaleur [PEL1834]. Presque vingt ans plus tard, en 1851, William Thomson (Grande-Bretagne) - dit Lord Kelvin - prédit un troisième effet thermoélectrique [ANA15] : un matériau conducteur soumis à une différence de température et parcouru par un courant électrique absorbe ou libère de la chaleur. Quatorze ans plus tard, Robert Bunsen (Allemagne) et Joseph Stefan (Autriche) [STE1865] suggèrent

l'utilisation de semi-conducteurs pour la thermoélectricité. Grâce à leurs performances, ils deviendront plus tard des incontournables de la discipline.

Lord Kelvin développe la première description physique des effets thermoélectriques sur la base d'arguments empruntés à la thermodynamique classique. En 1909, Edmund Altenkirch (Allemagne) en proposera une version plus aboutie. Il mettra en évidence les trois principaux paramètres d'optimisation d'un matériau thermoélectrique [ALT09, ALT11], et le facteur de mérite adimensionnel, quantifiant la performance d'un matériau TE, sera défini par Abram Fedorovich Ioffe (Russie) en 1956 [IOF57]. Dans les années 50, grâce aux recherches militaires menées pour les deux guerres mondiales et suite à l'entrée des semi-conducteurs dans la discipline, la thermoélectricité connaît un regain d'intérêt. Cependant, dans les années 60, la croyance selon laquelle ledit facteur de mérite adimensionnel serait limité à l'unité fait légion. Abram Fedorovich Ioffe et Hiroshi Julian Goldsmid (Australie) multiplient les démonstrations pour contrer cela [GOL10, GOL54, GOL60, GOL14, VED98, IOF50]. En 1970, fort des éminents chercheurs internationaux travaillant sur la thématique thermoélectrique, la Société Internationale de Thermoélectricité est créée.

Un nouveau tournant pour la thermoélectricité voit le jour vers le milieu des années 90 avec la proposition de nouveaux concepts comme l'étude des matériaux de basses dimensions et les matériaux massifs nanostructurés. Parmi les concepts importants, on peut citer le concept de phonon-glass electron-crystal (PEGC) édicté par Glen Slack en 1995 [SLA95]. Selon lui, un bon thermoélectrique serait un matériau dans lequel les phonons se comportent comme dans un verre et les électrons comme dans un cristal. De même, les matériaux de basses dimensions et les nanomatériaux soulèvent de nouvelles opportunités pour la thermoélectricité [VIN10, DRE07, KAN10, TAN07, POU08]. Aujourd'hui, les efforts semblent payer puisque de nouveaux records de facteur de mérite adimensionnel sont enregistrés [ZHA20, HAR05, HEI15].

Les applications historiques de la thermoélectricité se cantonnent au refroidissement localisé de composants optoélectroniques ou de petits volumes. Les matériaux TE participent aussi, depuis 1961, à la conquête de l'espace et sont embarqués dans des sondes spatiales sous forme de générateurs thermoélectriques à radioisotopes (RTG) [GUS11, SHA04, CAN21]. Cette palette tend à se diversifier en accord avec les enjeux de demain : l'approvisionnement énergétique des objets connectés pour l'Internet des objets [ZAI19, PAR19, OUA20] ou encore le refroidissement à petite échelle [GIL10, CHE04, CAI16].

I.2.2 Les phénomènes physiques de la thermoélectricité

Les effets thermoélectriques sont responsables de la conversion d'énergie thermique en énergie électrique et vice versa. Ils sont de trois natures différentes suivant les conditions expérimentales appliquées : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson et interviennent dans des conducteurs ou semi-conducteurs en réaction à une perturbation, soit un gradient de température, soit une différence de potentiel ou les deux. Pour en établir les équations rigoureuses, nous ferons appel à la thermodynamique des processus irréversibles.

La première sous-partie permettra de poser les jalons de la théorie de la thermodynamique des processus irréversibles. S'en suivra la mise en équation des trois effets thermoélectriques. La rédaction de cette partie s'appuie sur les ouvrages référencés à la fin du chapitre [OUA19, GOU16, ONS31, POT06, GOU11, LEN10].

I.2.2.1 Notions de base de la thermodynamique des processus irréversibles

La thermodynamique classique décrit l'évolution de systèmes entre deux états supposés être à l'équilibre. Ici, le système thermodynamique, c'est-à-dire un conducteur ou semi-conducteur, est placé hors équilibre par l'application d'une perturbation. Pour décrire son évolution vers un état d'équilibre local, il est nécessaire de faire appel à la thermodynamique des processus irréversibles.

i) Théorie générale

Soit un système thermodynamique constitué d'un matériau placé dans son environnement et décrit par i variables extensives notées X_i . Les variables X_i peuvent être l'énergie interne, le volume ou encore le nombre de particules dans le cas d'un fluide. Ce système est placé hors équilibre suite à un événement perturbateur. Lorsque la perturbation cesse, les gradients et flux générés dès la mise hors équilibre du système vont le ramener dans son état d'équilibre local, via des phénomènes de dissipation.

En supposant que l'état hors équilibre est peu éloigné d'un état d'équilibre local, les flux J_i sont reliés aux gradients \mathcal{F}_i , aussi nommés forces généralisées, par les coefficients d'Onsager L_{ik} via :

$$J_i = \sum_k L_{ik} \mathcal{F}_k \quad (1)$$

avec $L_{ik} = L_{ki}$. La démonstration de l'équation (1) est présentée en Annexe 1. Les flux J_i sont des densités de courant des grandeurs extensives X_i tandis que les forces généralisées \mathcal{F}_i sont reliées à des gradients de grandeurs intensives comme la température ou le potentiel électrochimique présenté plus loin.

Chaque flux est conjugué à une force généralisée. L'identification des couples (J_i, \mathcal{F}_i) se fait à partir de la création d'entropie – l'entropie produite par unité de temps et de volume σ_S – qui s'écrit sous la forme :

$$\sigma_S = \sum_i \mathcal{F}_i J_i \quad (2)$$

Le système thermodynamique rejoint un état d'équilibre local en minimisant la création d'entropie.

ii) Application aux phénomènes thermoélectriques

Grâce aux équations présentées ci-dessus, il est possible de connaître la réaction d'un matériau conducteur face à une perturbation. Afin de décrire son évolution, il faut : 1) identifier les flux J_i , 2) identifier les forces généralisées \mathcal{F}_i et 3) relier les coefficients d'Onsager L_{ik} aux grandeurs mesurables.

Supposons notre matériau isotrope et se présentant sous la forme d'un barreau allongé. En tout point \vec{r} du barreau, on peut définir un potentiel électrique $V(\vec{r})$ et une température $T(\vec{r})$ locale. Dans le cas où le transport électrique est assuré par un seul type de porteurs de charge, de charge $q = \pm e$ (– pour les électrons et + pour les trous) - situation pouvant être rencontrée dans un métal ou un semi-conducteur dégénéré - le potentiel électrochimique μ_e du matériau s'écrit :

$$\mu_e(\vec{r}) = \mu_c(T(\vec{r})) + qV(\vec{r}) \quad (3)$$

avec μ_c le potentiel chimique qui dépend de \bar{r} à travers la température.

Les inhomogénéités de potentiel et de température créent des flux de particules, d'énergie interne, de chaleur, d'entropie... Tous ces flux proviennent de forces généralisées qui dérivent de potentiels thermodynamiques. Par exemple, si l'on considère le flux de chaleur \bar{J}_Q et le flux de particules \bar{J}_N , on montre, en utilisant (2), qu'ils sont reliés aux forces $\bar{\mathcal{F}}_Q = \bar{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right)$ et $\bar{\mathcal{F}}_N = \bar{\nabla}\left(\frac{-\mu_e}{T}\right)$. Ainsi, en écrivant $\bar{\nabla}\left(\frac{-\mu_e}{T}\right) = -\frac{1}{T}\bar{\nabla}\mu_e - \mu_e\bar{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right)$ et $\bar{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{-1}{T^2}\bar{\nabla}T$, l'équation (1) devient :

$$\begin{pmatrix} \bar{J}_N \\ \bar{J}_Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{T}\bar{\nabla}\mu_e \\ -\frac{1}{T^2}\bar{\nabla}T \end{pmatrix} \quad (4)$$

avec $L_{12} = L_{21}$. Le champ électrique \bar{E} généré par le gradient de potentiel électrochimique est défini comme $\bar{E} = -\frac{\bar{\nabla}\mu_e}{q}$. A partir du système (4), il est possible de relier les coefficients L_{ij} aux coefficients de transport électrique et thermique.

1.2.2.2 Loi de Fourier et effet Seebeck

Supposons que notre barreau opère en circuit ouvert, c'est-à-dire dans lequel aucune densité de courant ne circule $\bar{j} := q\bar{J}_N = \bar{0}$, mais qu'il soit soumis à un gradient de température non nul. L'équation (4) devient :

$$\begin{pmatrix} \bar{0} \\ \bar{J}_Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{q\bar{E}}{T} \\ -\frac{1}{T^2}\bar{\nabla}T \end{pmatrix} \quad (5)$$

Après quelques lignes de calculs, l'équation (5) donne le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \bar{E} = -\frac{L_{12}}{qL_{11}}\frac{\bar{\nabla}T}{T} \\ \bar{J}_Q = \left(\frac{L_{12}^2 - L_{22}L_{11}}{L_{11}}\right)\frac{\bar{\nabla}T}{T^2} \end{cases} \quad (6)$$

La première équation rend compte de l'effet Seebeck $\bar{E} = \alpha\bar{\nabla}T$ où α ($\mu V K^{-1}$) est le coefficient Seebeck ou pouvoir thermoélectrique. D'après (6), $\alpha = -\frac{L_{12}}{qL_{11}}$. Le coefficient Seebeck est également parfois noté par la lettre « S ». Une analyse plus poussée montre que le coefficient Seebeck est relié à l'entropie par porteur de charge, entropie moyenne transportée par une charge du gaz de Fermi associé. α est généralement négatif lorsque le transport est dominé par les électrons et positif si le transport est assuré par les trous.

La seconde équation de (6) représente la loi de Fourier $\bar{J}_Q = -\lambda_e\bar{\nabla}T$ où λ_e ($W m^{-1} K^{-1}$) est la conductivité thermique électronique du matériau. D'après (6), $\lambda_e = -\frac{L_{12}^2 - L_{22}L_{11}}{L_{11}T^2}$.

Les fondamentaux

La conduction étant réalisée à la fois par les électrons – que nous considérons ici – et par les vibrations du réseau, la conductivité thermique totale d'un matériau ne présentant pas d'ordre magnétique est en fait la somme de plusieurs contributions. Elles seront présentées plus loin dans le chapitre.

La relation locale de Seebeck $\vec{E} = \alpha \vec{\nabla} T$ devrait permettre de relier la différence de potentiel ΔV aux bornes du matériau à la différence de température ΔT qui lui est appliquée. Or, pour mesurer une tension, on a besoin de connecter l'échantillon à des fils de mesure qui possèdent leur propre coefficient Seebeck. Expérimentalement, si A représente le matériau de coefficient Seebeck α_A et B le fil, de coefficient Seebeck α_B (Figure 2), la différence de potentiel s'écrit $\Delta V = (\alpha_A - \alpha_B)\Delta T$ où $\Delta T = T_{chaud} - T_{froid}$, supposée faible, représente la différence de température appliquée aux bornes de A.

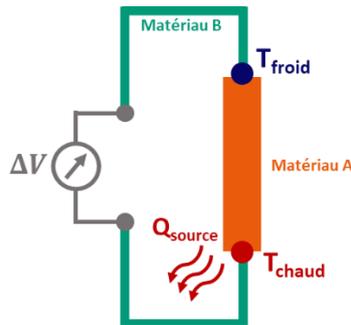


Figure 2 : Illustration de l'effet Seebeck.

1.2.2.3 Loi d'Ohm et effet Peltier

Considérons à présent que notre barreau soit placé dans des conditions isothermes et soumis à une densité de courant, soit $\vec{j} \neq \vec{0}$ et $\vec{\nabla} T = \vec{0}$. L'équation (4) conduit alors à :

$$\begin{cases} \vec{j} = -\frac{L_{11}q^2}{T}\vec{E} \\ \vec{j}_Q = \frac{L_{21}}{qL_{11}}\vec{j} \end{cases} \quad (7)$$

La première équation rend compte de la loi d'Ohm locale $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ où σ est la conductivité électrique définie comme $\sigma = -\frac{L_{11}q^2}{T}$. La seconde équation représente l'effet Peltier $\vec{q} = \pi \vec{j}$ où π est le coefficient Peltier défini par $\pi = \frac{L_{21}}{qL_{11}}$.

Ainsi, si l'on reprend notre circuit constitué des matériaux A et B (Figure 3), le passage d'un courant électrique I dans la jonction A/B va se manifester par un refroidissement ou un réchauffement à cause de la discontinuité du flux de chaleur due à la différence de coefficients Peltier entre les matériaux A et B, respectivement π_A et π_B . En inversant le sens de circulation du courant, on inverse les bornes chaude et froide du système. L'effet Peltier peut être utilisé pour la réfrigération, la climatisation ou dans des pompes à chaleur. Si l'on suppose que les matériaux A et B ont une même surface, la puissance thermique d'origine Peltier, $Q_{Peltier}$, dissipée à la jonction A/B s'écrit :

$$Q_{Peltier} = (\pi_A - \pi_B) I \quad (8)$$

Les dispositifs thermoélectriques

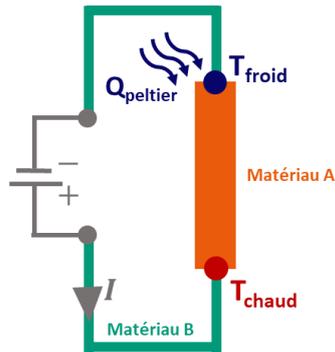


Figure 3 : Illustration de l'effet Peltier dans le cas où $\pi_B > \pi_A$.

1.2.2.4 L'effet Thomson

Lord Thomson a découvert qu'un barreau soumis à un gradient de température et traversé par un courant électrique voit sa température augmenter ou diminuer par échange d'énergie avec le milieu extérieur. La chaleur Thomson échangée par unité de temps et de volume Q_T est donnée par :

$$Q_T = -\mu_T \bar{j} \cdot \bar{\nabla} T \quad (9)$$

où μ_T est appelé coefficient de Thomson. L'effet Thomson peut être négligé en première approximation dans les bilans d'énergie dès lors que la différence de température appliquée au matériau est faible.

Il est important de noter que les trois effets thermoélectriques sont la manifestation d'un même phénomène physique à savoir le fait que les porteurs transportent à la même vitesse leur charge et leur énergie. Ainsi, il n'est pas surprenant que les coefficients Seebeck, Peltier et Thomson soient reliés entre eux. C'est Lord Kelvin qui le premier a établi ces relations appelées première et seconde relation de Kelvin. Elles s'écrivent :

$$\begin{cases} \mu_T = T \frac{d\alpha}{dT} \\ \pi = \alpha T \end{cases} \quad (10)$$

1.3 Les dispositifs thermoélectriques

Les effets Peltier et Seebeck peuvent être exploités avantageusement dans des systèmes thermoélectriques. Ils fonctionnent grâce à des couples thermoélectriques dont une illustration est présentée Figure 4. Sont à distinguer les générateurs thermoélectriques des réfrigérateurs thermoélectriques (ou pompes à chaleur TE).

Un thermocouple se compose d'un ensemble de deux semi-conducteurs, l'un est de type p (les porteurs de charge majoritaires sont des trous), l'autre de type n (les porteurs de charge majoritaires sont des électrons). Des contacts métalliques les relient en série électriquement et en parallèle thermiquement. Lors de l'application d'une différence de température aux bornes du couple, les charges diffusent vers la face froide. Si le circuit est connecté à une résistance de charge, un courant

Les dispositifs thermoélectriques

va circuler et une puissance électrique sera dissipée dans la résistance. C'est le mode génération d'électricité. A l'inverse, lorsqu'une source extérieure débite un courant dans le thermocouple, les porteurs de charge libres se déplacent. Les semiconducteurs étant de type opposé, les électrons et les trous vont fuir la même face. La face en question perd donc de l'énergie ce qui abaisse sa température. C'est le mode réfrigération. Dans la pratique, on n'utilise pas un seul couple mais un module qui comporte plusieurs dizaines voire centaines de couples $n-p$ montés en série.

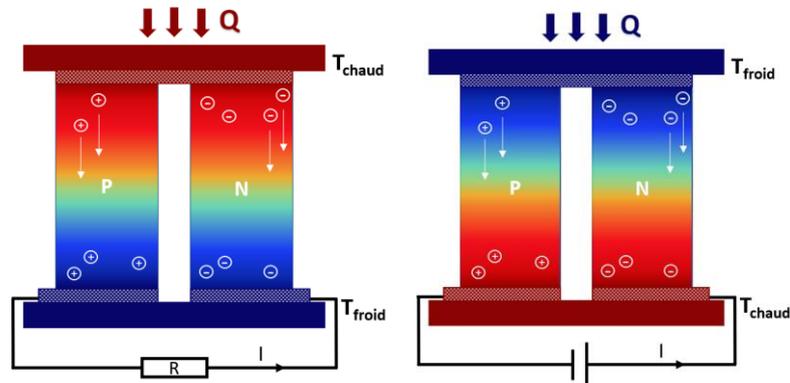


Figure 4 : Schéma d'un thermocouple utilisé pour la génération d'électricité à gauche et pour la réfrigération à droite.

La fabrication d'un module thermoélectrique requiert de surmonter un certain nombre de difficultés. Des semiconducteurs n et p performants doivent être identifiés avec des propriétés électriques et thermiques spécifiques qui seront explicitées plus loin. Les coefficients de dilatation thermique des matériaux semi-conducteurs et métalliques en présence doivent être similaires afin de limiter les contraintes d'origine thermomécaniques. Cette dernière recommandation est importante lorsque le module opère sous une différence de température élevée. Pour limiter les problèmes de diffusion entre l'électrode métallique et les semi-conducteurs, une barrière de diffusion s'impose. De même, il est capital d'identifier une brasure pour assembler le module. Il est aussi essentiel que les matériaux constituant le module thermoélectrique soient bon marché et stables thermiquement pour assurer une longue durée de fonctionnement.

La compétitivité d'un dispositif thermoélectrique par rapport à d'autres machines thermodynamiques est quantifiée par son rendement pour un générateur ou coefficient de performance pour un réfrigérateur. Ces grandeurs dépendent en premier lieu des propriétés électriques et thermiques des semi-conducteurs n et p mais aussi de leur géométrie, de leur facteur d'occupation et des paramètres qualifiant le couplage du module aux sources chaude et froide.

Dans le mode génération, le rendement des dispositifs TE est souvent plus faible que ceux des machines thermodynamiques usuelles, comme le montre la Figure 5. En revanche, la technologie TE est une bonne alternative pour certaines applications. Par exemple, pour concurrencer les centrales solaires à concentration, des matériaux thermoélectriques possédant un facteur de mérite adimensionnel ZT de 1 autour de 700 K sont nécessaires (en thermoélectricité, le facteur de mérite adimensionnel ZT quantifie les performances d'un matériau TE – il sera défini plus loin). On ne parle pas ici d'une valeur maximale de facteur de mérite mais de sa valeur moyenne sur un intervalle de température autour de 700 K . Bien que de tels matériaux existent déjà, l'avenir de la thermoélectricité réside dans l'optimisation des performances des dispositifs thermoélectriques, en particulier en mettant aux points de nouveaux matériaux encore plus efficaces.

La performance d'un matériau thermoélectrique

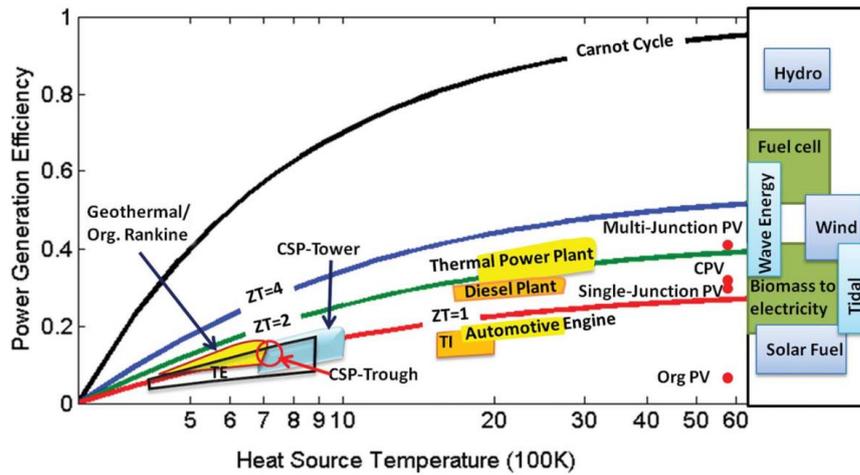


Figure 5 : Rendement de conversion de machines thermodynamiques pour la génération d'électricité en fonction de la température de la face chaude. Le côté froid est maintenu à température ambiante. PV désigne la technologie photovoltaïque ; CSP les centrales solaires thermodynamiques à concentration et Org., TE et TI dénomment respectivement des machines organiques, thermoélectriques et thermoïoniques [ZEB12].

I.4 La performance d'un matériau thermoélectrique

La performance d'un matériau thermoélectrique est quantifiée via un facteur de mérite adimensionnel noté ZT . Son expression ainsi que les méthodes d'optimisation de sa valeur font l'objet de cette partie.

I.4.1 Définition du facteur de mérite adimensionnel

Le rendement d'une machine thermodynamique thermoélectrique, à savoir le coefficient de performance pour une machine Peltier ou le rendement pour une machine Seebeck, est une fonction croissante d'un facteur adimensionnel, nommé facteur de mérite adimensionnel ZT , des semiconducteurs la composant.

L'origine du facteur ZT est fournie en Annexe 2. Par définition, pour un matériau donné :

$$ZT = \frac{\alpha^2}{\rho\lambda} T \quad (11)$$

où α est le coefficient Seebeck du matériau, ρ sa résistivité électrique, λ sa conductivité thermique totale et T la température absolue. Notons que les paramètres de transport dépendent aussi de la température et de la structure de bande du matériau via, en particulier, la concentration de porteurs de charge.

Qualitativement, et en accord avec l'expression du ZT , un matériau thermoélectrique efficace est un matériau permettant de maintenir une différence de température élevée à ses bornes, ce qui requiert de posséder une faible conductivité thermique. Les métaux sont par conséquent peu adaptés. Il doit également faciliter la circulation des charges en son sein, c'est-à-dire avoir une résistivité électrique peu élevée, ce qui exclut les isolants électriques. Devant l'interdépendance des paramètres α , ρ et λ , le meilleur compromis est obtenu dans les matériaux possédant une concentration de porteurs de charge de l'ordre de 10^{19} à 10^{20} cm^{-3} à 300 K , ce qui correspond à des semiconducteurs fortement dopés possédant une faible conductivité thermique, comme illustré Figure 6.

La performance d'un matériau thermoélectrique

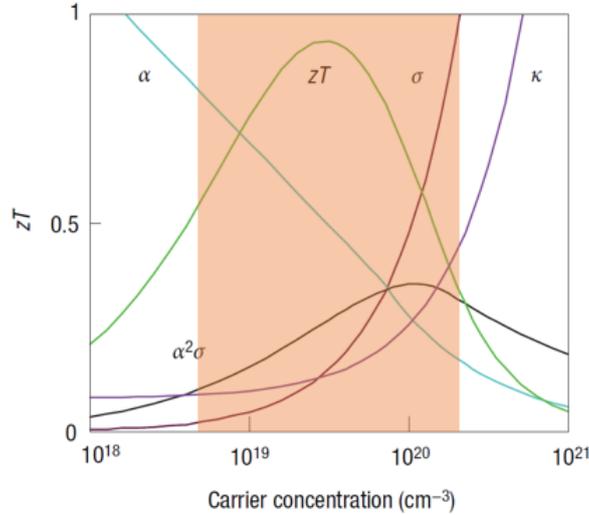


Figure 6 : Dépendance du facteur de mérite adimensionnel ZT et de ses paramètres en fonction de la densité de porteurs de charge d'un matériau. Adaptée de [SNY08].

1.4.2 Les propriétés électriques

Le coefficient Seebeck et la résistivité électrique sont intimement liés car tous deux résultent des propriétés de transport électriques du matériau, et en particulier, sont fonction de la densité de porteurs de charge. En thermoélectricité, il est commun de regrouper ces paramètres sous le nom de facteur de puissance $P := \frac{\alpha^2}{\rho}$.

La conductivité électrique $\sigma = \frac{1}{\rho}$ est une fonction linéaire de la densité de porteurs de charge libres n . Le coefficient de proportionnalité est le produit de la charge élémentaire e et de la mobilité des porteurs μ , de sorte que $\sigma = ne\mu$. Lorsque des porteurs de charges sont soumis à un champ électrique E , ils se mettent en mouvement. Leur mobilité est, par définition, le rapport entre leur vitesse moyenne d'entraînement et ce champ électrique, et s'exprime selon la relation :

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (12)$$

où τ est le temps de relaxation des porteurs de charge et m^* leur masse effective [HEI61].

Dans le cas d'un métal ou d'un semiconducteur dégénéré, le coefficient Seebeck est relié à la structure de bande électronique par la formule de Mott :

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3q} \left. \frac{d \ln(\sigma)}{dE} \right|_{E=E_F} \quad (13)$$

où q est la charge élémentaire, E l'énergie des électrons et E_F l'énergie du niveau de Fermi [MOT12]. Notons que $\sigma(E) = \frac{e^2}{3} \tau(E) v^2(E) g(E)$ avec $\tau(E)$ le temps de relaxation des porteurs de charge d'énergie E , $v(E)$ leur vitesse et $g(E)$ la densité d'états électroniques (DE) de ces porteurs, c'est-à-dire le nombre d'états électroniques disponibles dans l'intervalle d'énergie $[E ; E + dE]$, par unité de

La performance d'un matériau thermoélectrique

volume du matériau. Son unité est donc $eV^{-1} cm^{-3}$ [WAT19]. Après plusieurs simplifications, il est possible de relier le coefficient Seebeck à $g(E)$ par :

$$\alpha = \frac{1}{g(E)} \left. \frac{dg(E)}{dE} \right|_{E=E_F} \quad (14)$$

Cette relation montre que le pouvoir thermoélectrique est alors directement relié à la structure de bande du matériau. En particulier, en considérant un semiconducteur dégénéré avec une seule bande parabolique gouvernant le transport électronique, α s'écrit :

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3qh^2} m_{DE}^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (15)$$

avec h la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann, n la concentration de porteurs de charge et m_{DE}^* la masse effective de densité d'états [WIL39]. m_{DE}^* et m^* sont reliés par le nombre de vallées N_V (nombre de bandes dont l'extremum possède la même énergie) par $m_{DE}^* = N_V^{\frac{2}{3}} m^*$.

1.4.3 Les propriétés thermiques

Dans un solide, le transport de la chaleur est assuré par différentes particules et quasiparticules. Du fait des interactions entre elles ou avec les défauts statiques ou dynamiques du matériau, la conductivité thermique est finie. Trois contributions principales à la conductivité thermique peuvent être identifiées.

La première est la conductivité thermique du réseau, notée λ_r . Sous l'effet de la température, les atomes du réseau cristallin vibrent. A ces vibrations peuvent être associées des quasiparticules nommées phonons. A l'aide de la théorie cinétique des gaz, la contribution du réseau peut être estimée selon la relation :

$$\lambda_r = \frac{1}{3} C_p v l \quad (16)$$

avec C_p la chaleur spécifique phononique volumique à pression constante, v la vitesse du son dans le matériau et l le libre parcours moyen des phonons.

En général, à haute température, l'approximation de Dulong et Petit est utilisée pour estimer C_p , soit $C_p = 3Nk_B$, avec N le nombre d'atomes par formule chimique [DUL1817]. A très basse température, l et v sont constants si bien que λ_r varie comme C_p c'est-à-dire en T^3 .

Entre les limites hautes et basses températures, il faut tenir compte du libre parcours moyen des phonons. Celui-ci dépend des mécanismes de diffusion à l'œuvre dans le matériau. Il en existe de plusieurs types : phonon/phonon, phonon/électron, phonon/défaut, phonon/joint de grain, comme illustré Figure 7.

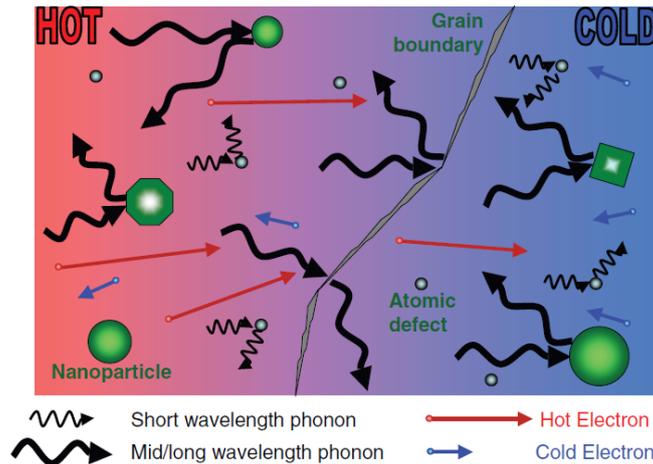


Figure 7 – Mécanismes de diffusion phononiques possibles dans un matériau [VIN10].

La seconde contribution à la conductivité thermique totale est la conductivité thermique électronique. Comme son nom l'indique, elle provient du transport de la chaleur par les porteurs de charge. Elle est liée à la conductivité électrique par la loi de Wiedemann-Franz :

$$\lambda_e = L\sigma T \quad (17)$$

avec L le nombre de Lorenz. Ce nombre dépend des mécanismes de diffusion des porteurs et de la structure de bandes électroniques et vaut $L = 2,45 \times 10^{-8} V^2 K^{-2}$ pour un gaz d'électrons ou de trous dégénérés. Dans un semiconducteur, sa valeur peut être estimée en utilisant divers modèles dépendants de la structure de bande du matériau. Par exemple, dans un semiconducteur non dégénéré et dont le transport est dominé par une seule bande parabolique, une expression approchée de L est donnée par :

$$L = 1,5 + \exp\left(-\frac{|\alpha|}{116}\right) \quad (18)$$

où le coefficient Seebeck α est exprimé en $\mu V K^{-1}$ et L en $W \Omega K^{-2}$ [KIM15].

La troisième et dernière contribution est la conductivité thermique bipolaire λ_{bi} . Elle résulte de la recombinaison de paires électron/trou s'effectuant dans la partie froide d'un semiconducteur soumis à un gradient de température. La recombinaison s'effectue avec l'émission d'une énergie thermique de l'ordre de grandeur de l'énergie du gap. Un faible gap et/ou une forte température facilite la création de paires électron/trou. Elles seront plus nombreuses et leur contribution à la conductivité thermique sera alors plus importante.

La conductivité thermique du réseau est la seule contribution qui est indépendante en général des propriétés de transport électrique du semiconducteur. De nombreuses études se sont donc concentrées sur sa réduction, via la synthèse de structures cristallines complexes favorisant la diffusion des phonons, ou via l'utilisation de la basse dimensionnalité. Des exemples seront donnés dans la section suivante.

I.4.4 Les critères de sélection des matériaux

Optimiser le facteur de mérite ZT d'un matériau n'est pas chose facile. Diminuer la résistivité électrique et la conductivité thermique augmentera. Aider à la diffusion des électrons via l'accroissement de leur mobilité et leur masse effective chutera de sorte que le facteur de puissance en sera réduit.

Dans les années 90, Slack propose une méthode générique rassemblant ces faits, connue sous le nom de PGEC (Phonon-Glass-Electron-Crystal) [SLA97]. Un matériau thermoélectrique idéal possède les propriétés de transport électronique d'un cristal mais se comporte comme un verre face au transport thermique. Pour s'en rapprocher, diverses stratégies peuvent être adoptées [ROW06, WOR66]. Sont à distinguer les stratégies d'amélioration des propriétés de transport électrique, regroupées sous le nom d'ingénierie de la structure de bandes, des stratégies de diminution de la conductivité thermique.

L'ingénierie de la structure de bandes désigne la modification si possible contrôlée de la forme des bandes électroniques et de la largeur de la bande interdite via l'introduction d'impuretés spécifiques dans un cristal ou par l'alternance de couches d'alliages différents (superréseaux). En thermoélectricité, des critères de sélection permettent d'augmenter le coefficient Seebeck et/ou la conductivité électrique des semiconducteurs. Par exemple :

- Doper ou plutôt allier le semiconducteur pour placer le niveau de Fermi proche du sommet de la bande de valence (conduction) tout en conservant une concentration de porteurs de charge dans l'intervalle $[10^{17} ; 10^{21}] \text{ cm}^{-3}$ selon la température de travail.
- Accroître le nombre de vallées N_V en jouant sur la symétrie cristalline du matériau ou en jouant sur la convergence de bandes via l'ajout d'impuretés.
- Identifier des matériaux présentant des bandes plates au voisinage du niveau de Fermi pour augmenter m^* .
- Ajuster l'énergie du gap E_g pour qu'il appartienne à l'intervalle $[5 k_B T ; 10 k_B T]$ à la température de travail T . Cela permet de conserver un nombre de porteurs de charge minoritaires négligeable et d'éviter la contribution bipolaire à la conductivité thermique.
- Déformer les bandes d'énergie, via davantage de couplage spin-orbite par exemple. Cela modifie les phénomènes de diffusion [BER21].
- Introduire des niveaux résonants aux abords du niveau de Fermi pour distordre avantageusement la densité d'états électroniques.
- Générer des nanopores ou nanostructures créant un confinement quantique des porteurs de charge, c'est-à-dire de fortes variations de la densité d'états électroniques [LI23].

La conductivité thermique du réseau est indépendante de la structure de bandes électroniques du matériau et peut donc être manipulée séparément. Sa diminution est en général engendrée par une complexification de la structure cristalline du matériau qui peut être réalisée de différentes manières comme :

- Travailler avec des matériaux possédant un volume de maille important et formés d'atomes lourds,
- Privilégier si possible des solutions solides car elles augmentent le désordre local et permettent de diffuser davantage les phonons que les électrons. Les lacunes agissent également dans ce sens.

Les principales familles de matériaux thermoélectriques

- Insérer des atomes lourds dans des cages formées par le réseau cristallin. On les nomme usuellement des *rattlers*.
- Introduire des impuretés et des défauts ponctuels [KLE60, CAL60, NOL02].
- Utiliser des méthodes de synthèse qui favorisent l'obtention de grains de taille nanométriques. Les joints de grain, alors plus nombreux, favorisent la diffusion des phonons [SHE19].
- Favoriser l'anharmonicité du potentiel d'interaction entre les atomes du réseau [CHA18, WAN22].
- Promouvoir la formation de dislocations pour augmenter la diffusion des phonons [ABD21, CHE17].
- Accroître les interactions phonons-électrons [FU16].

Ces stratégies sont illustrées Figure 8.

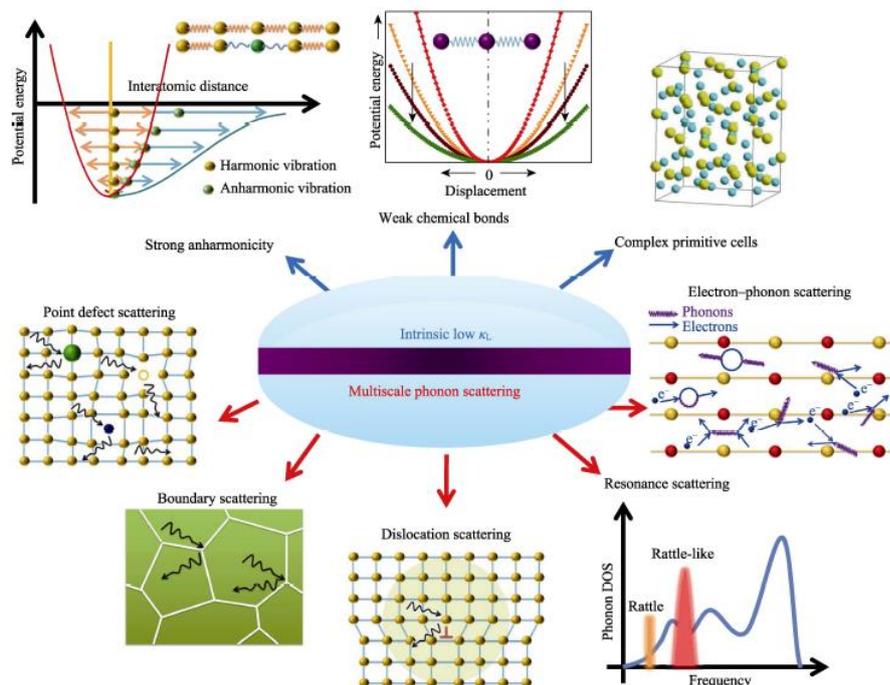


Figure 8 - Les différentes stratégies pour diminuer la conductivité thermique de réseau [TRI11].

De nombreuses pistes d'amélioration des propriétés thermoélectriques des semi-conducteurs existent. Bien que les théories existantes en physique de la matière condensée ne prévoient pas de borne supérieure au facteur de mérite, force est de constater que les ZT ne dépassent pas une valeur de 1,5, quelle que soit la température considérée, si l'on fait exception des valeurs mirifiques clamées dans des superréseaux [VEN01], des nanomatériaux massifs [BEN18, OLV17] ou encore dans $SnSe$ [PEN16] et $PbTe$ [HSU04] et pour lesquelles il n'existe pas encore de confirmation malgré les nombreuses tentatives. Une revue regroupe les forts ZT publiés avant 2020 [WEI20].

1.5 Les principales familles de matériaux thermoélectriques

Dès les années 50, de nombreuses familles de matériaux thermoélectriques ont été étudiées et certaines ont conduit à des résultats prometteurs. Ces matériaux, appelés matériaux conventionnels, ont pour certains été utilisés pour des applications industrielles et possèdent un ZT qui dépasse rarement l'unité. Depuis la fin du vingtième siècle, grâce à l'exploitation de techniques d'optimisation

plus sophistiquées, d'autres familles ont émergé et ont suscité l'intérêt de la communauté scientifique. Ces composés sont nommés matériaux non conventionnels ou avancés.

Un court exposé de ces familles sera maintenant présenté. Pour plus d'informations, nous invitons le lecteur à se référer aux revues citées ici [TRI11, SEL19, SOO09, TRI17, CHE03].

I.5.1 Les semiconducteurs conventionnels

Parmi les matériaux thermoélectriques conventionnels incontournables, on peut citer la famille des tétradymites $(Bi, Sb)_2(Te, Se)_3$, les matériaux de type $PbTe$ ou encore les solutions solides $Si_{1-x}Ge_x$. Les alliages basés sur le tellure de bismuth Bi_2Te_3 présentent un ZT de 1 autour de la température ambiante et restent les meilleurs matériaux pour des applications de refroidissement ou de génération d'électricité [WIT19]. A contrario, les performances maximales des matériaux à base de $PbTe$ se situent dans l'intervalle de température [600 ; 900]K [PEI12] tandis que les composés $Si_{1-x}Ge_x$ sont exploitables jusqu'à 1275 K [PEI12]. Le Tableau 1, qui regroupe les températures de fonctionnement, montre que tous ces matériaux possèdent un faible gap de quelques dixièmes d'électronvolts et respectent naturellement le critère décrit précédemment $5k_B T < E_G < 10k_B T$.

Les caractéristiques des composés à base de $PbTe$ sont idéales pour la thermoélectricité, à savoir les propriétés de transport électrique d'un semi-conducteur fortement dégénéré à haute concentration de porteurs de charge, située entre 10^{19} et 10^{21} cm^{-3} [PEI12, ROW12-1], et une faible capacité à transporter la chaleur malgré leur structure cristalline cubique de type $NaCl$ plutôt simple [LI14]. De nombreux éléments chimiques peuvent être utilisés comme dopants offrant des matériaux de type p comme de type n , fait avantageux pour les applications car on s'affranchit des contraintes thermomécaniques usuellement présentes dans les modules utilisant des semi-conducteurs de familles différentes [CAN21, ROW12-2]. Pour ces raisons, les composés $PbTe$ ont été intégrés par la NASA dans des générateurs thermoélectriques à radioisotope (RTG) pour l'exploration spatiale à partir des années 1959 [HOL15, PEI11]. Dans la même gamme de température sont à citer les TAGS (acronyme de Tellurium Antimony Germanium Silver), dont un représentant est l'alliage $AgSbTe_2$. Ils ont été largement étudiés en laboratoire mais leur mauvaise stabilité chimique leur a difficilement permis de dépasser ce stade [KUM17].

Les matériaux $Si_{1-x}Ge_x$ ont aussi été intégrés dans des RTG par la NASA, depuis 1976 en remplacement des alliages $PbTe$. Leur température de fonctionnement est plus élevée et leur stabilité thermique avérée [WOO88].

Semi-conducteur	E_G	T_{op} ($ ZT_{max}$)	$\frac{E_G}{k_B T_{op}}$
Bi_2Te_3	0,16	300	9,7
$PbTe$	0,5	650	8,9
$AgSbTe_2$	0,3	650	5,4
$GeTe$	0,4	700	6,6
$SiGe$	0,7	1100	7,4

Tableau 1 - Energie du gap des semiconducteurs conventionnels ainsi que leur température d'intérêt [GOD09].

Toutefois, le facteur de mérite de ces matériaux ne dépasse que rarement l'unité. Bien que des progrès aient été faits ces dernières années via la nano structuration par exemple [BIS12, ROW12], la stabilité thermique de tels matériaux reste un défi lors de cyclage thermique. Pour défier l'efficacité

Les principales familles de matériaux thermoélectriques

des matériaux conventionnels, et dans l'optique de trouver des matériaux possédant un fort ZT sur un large intervalle de température contenant la température d'intérêt, d'autres semiconducteurs pour la thermoélectricité ont été étudiés au cours des années 1950. Des améliorations significatives du facteur de mérite adimensionnel ont été rendues possibles grâce aux pistes listées dans la partie précédente. Ces nouveaux semi-conducteurs, qualifiés d'avancés, et des exemples concrets seront maintenant donnés.

I.5.2 Les semiconducteurs exotiques

Les facteurs de mérite adimensionnels de différentes familles de matériaux thermoélectriques sont tracés Figure 9. On y retrouve des représentants des familles suscitées ainsi que des témoins de nouvelles familles comme les skuttérudites, les clathrates ou des phases de Zintl étudiées pour leur structure cristalline complexe entraînant de faible conductivité thermique de réseau.

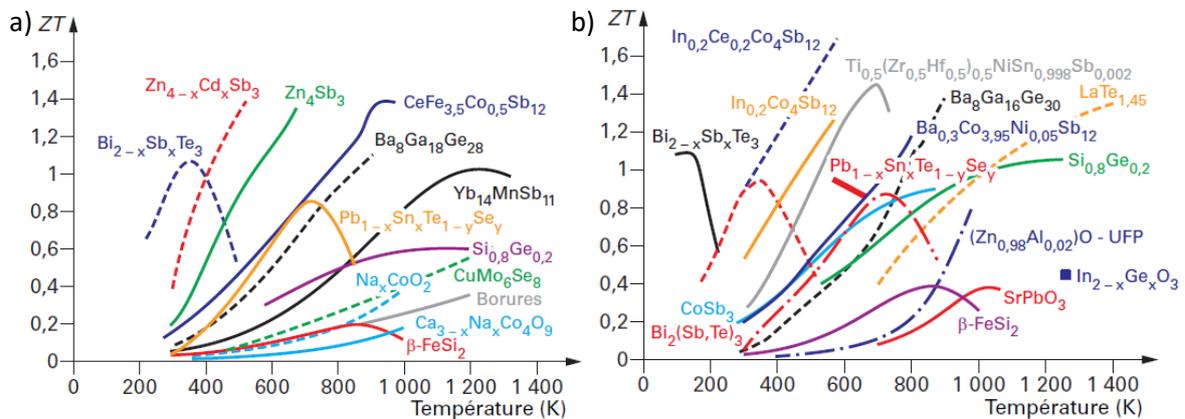


Figure 9 - Facteur de mérite en fonction de la température, pour des matériaux thermoélectriques non conventionnels. Respectivement de a) type p et b) de type n [GOD09].

Les skuttérudites binaires sont des composés de type TX_3 où T est un métal de transition, cobalt, rhodium ou iridium, et X est un pnictogène tel que le phosphore, l'arsenic ou l'antimoine, Figure 10. Leur structure cristalline présente deux cavités dans lesquelles peuvent s'insérer divers éléments chimiques [FLE97]. Les liaisons formées par ces éléments d'insertion avec le réseau cristallin sont faibles ce qui leur permet de vibrer avec une grande amplitude. L'interaction phonon-éléments d'insertion est forte ce qui contribue à favoriser l'obtention d'une faible conductivité thermique de réseau, de l'ordre de $2 W m^{-1}K^{-1}$ à 300 K. De plus, malgré une concentration de porteurs de charge élevée, le coefficient Seebeck reste élevé, de l'ordre de $150 \mu V K^{-1}$. Les valeurs de ZT reportées sont supérieures à l'unité à haute température. Par exemple, il atteint un maximum de 1,4 à 773 K pour le composé $Dy_{0.4}Co_{3.2}Ni_{0.8}Sb_{12}$ [LIU20], ou encore 1,4 à 750 K pour le composé $In_{0.25}Co_4Sb_{12}$ [BEN18].

Les principales familles de matériaux thermoélectriques

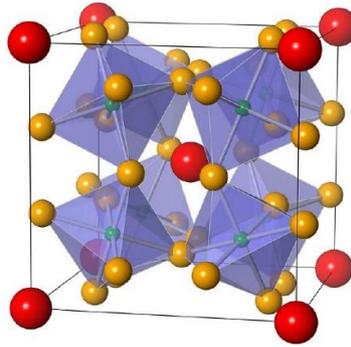


Figure 10 - Structure cristalline d'une skuttérodite. Les sphères vertes représentent un métal de transition, les sphères orange sont un pnictogène et les larges sphères rouges sont l'élément chimique d'insertion [WEE10].

Les clathrates, de formule chimique $A_8B_{16}E_{30}$ avec $A = \text{Na, K, Ba}$; $B = \text{Zn, Cd, Ga, As, Sb, Bi}$ et $E = \text{Al, In, Ge, Sn}$, sont des composés dont la structure cristalline cubique présente également des cages emprisonnant les éléments A [GAT03], Figure 11. En outre, les clathrates possèdent parfois une forte concentration de lacunes, lesquelles induisent du désordre dans le cristal, pouvant conduire à l'apparition d'une superstructure décrite dans le groupe d'espace $Ia\bar{3}d$ [CHR10, BAI14]. Pour certaines compositions, la conductivité thermique atteint de manière remarquable celle observée dans des composés amorphes [NOL98].

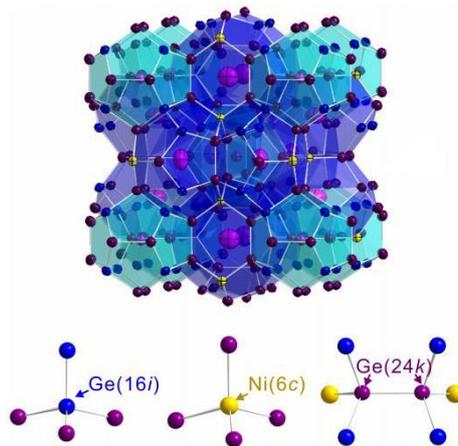


Figure 11 - Structure cristalline d'une clathrate ainsi que l'environnement atomique de différents sites cristallographiques [DON18].

En plus de la réduction de la conductivité thermique de réseau, restreinte par la limite amorphe, les propriétés de transport électrique peuvent être abonnées.

Les composés Heusler sont des alliages métalliques de type MNi_2Sn avec $M = \text{Zr, Hf, Ti}$ qui cristallisent selon une structure cubique. En supprimant un atome de nickel, un réseau ordonné de lacunes est formé et le composé devient un semi-conducteur nommé semi-Heusler, de formule $MNiSn$ (existe également $MCoSb$), Figure 12. La masse effective de densité d'états des porteurs de charge est importante $-2m_0$ dans $ZrNiSn$ - et le coefficient Seebeck est de l'ordre de $-300 \mu V K^{-1}$ [JOS11]. Combiné à une résistivité électrique faible, des facteurs de puissance atteignant $25 \mu W cm^{-1} K^{-2}$ ont été obtenus. En faisant cela toutefois, la conductivité thermique de ces composés dépasse souvent $5 W m^{-1} K^{-1}$ à $300 K$. Capitaliser sur les bonnes propriétés de transport électrique pour obtenir un fort ZT nécessite donc de diminuer la conductivité thermique. De manière générale, des facteurs de mérite de l'ordre de l'unité autour de $800 K$ ont été obtenus pour des semi-

Les principales familles de matériaux thermoélectriques

conducteurs de type n et p [JOS11, XIE12, CHA18] ouvrant la voie au développement de modules « tout Heusler » [YU20].

Les revues ci-contre permettront au lecteur intéressé de compléter ses connaissances à ce sujet : les nano composés permettent de réduire la conductivité thermique du réseau [HUA16], la compréhension des liaisons chimiques dans les cristaux semi-Heusler sont la clef de l'amélioration de leurs propriétés TE [LIM21], la méthode des niveaux résonants induit une augmentation du coefficient Seebeck [POO18], le nombre de vallées peut être augmenté via la convergence de bandes [BRO22].

D'autres familles de matériaux ont suscité l'intérêt de la communauté scientifique [GAU13, GAY16] : les phases de Chevrel présentent des espaces vides d'insertion pour des *rattlers* [CAI99], les phases de Zintl sont des matériaux dont les éléments chimiques présentent de fortes différences d'électronégativité [LIU19], les tétraédrites sont principalement constitués de cuivre et de soufre plus vertueux d'un point de vue environnemental [CHE15], les oxydes de métaux de transition et les siliciures (de type Mg_2Si) sont composés d'éléments chimiques abondants et sont donc potentiellement moins chers [NOZ17, WAL13] et les matériaux organiques sont généralement plus légers que leur pendant inorganique [COW17].

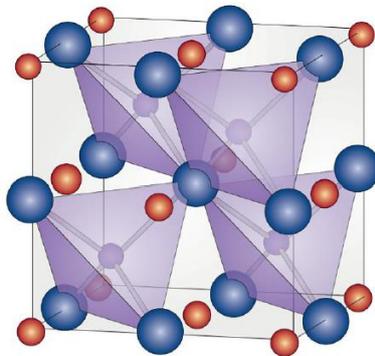


Figure 12 - Structure cristalline d'un composé Half-Heusler. Les sphères violettes sont du nickel, les bleues du zinc et les orange du strontium [ZEI16].

1.5.3 L'aide des basses dimensions

La propagation de techniques sophistiquées de déposition de couches minces, de synthèse de nanofils ou de création de boîtes quantiques a permis de sonder les matériaux de basses dimensions en thermoélectricité. Des performances sans égal (mais qui restent à être confirmées...) ont été obtenues car les basses dimensions affectent les propriétés de transport.

D'une part, la nanostructuration multiplie le nombre d'interfaces ce qui accroît la diffusion des phonons et diminue la conductivité thermique du réseau [MIN09]. D'autre part, elle induit un confinement quantique des porteurs de charge. La densité d'états électroniques n'est alors plus continue. Le coefficient Seebeck étant sensible à la variation de densité d'états (Equation 14) il s'en voit accru [DRE07]. La Figure 13 montre l'allure de la densité d'états en fonction des dimensions du matériau.

Les principales familles de matériaux thermoélectriques

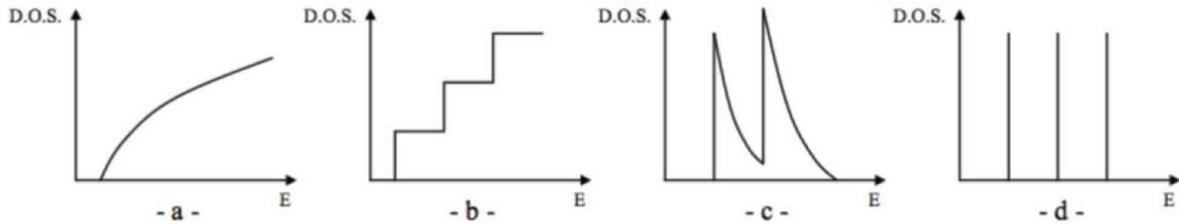


Figure 13 - Densité d'états électroniques a) d'un semi-conducteur 3D, b) d'un puit quantique 2D, c) d'un nanofil 1D et d) d'un plot quantique 0D [DRE07].

Le facteur de mérite ZT de Bi_2Te_3 a été calculé pour un matériau massif [GOD09] – expérimentalement, il se situe autour de l'unité [GOL14] lorsqu'il est optimisé - ainsi que pour un matériau aux dimensions inférieures (Figure 14). Selon ces travaux, le ZT pourrait donc être multiplié par un facteur supérieur à 5 ou 10 dans des puits quantiques ou des nanofils, respectivement. Des travaux expérimentaux ont été réalisés et un facteur de mérite de 2,4 à 300 K fut reporté par une équipe américaine pour un superréseau de $\frac{Bi_2Te_3}{Sb_2Te_3}$ [VEN01]. Toutefois, les méthodes de mesures des propriétés de transport pour des échantillons de si faibles dimensions comportent des subtilités menant parfois à des erreurs. En sus, la reproductibilité des résultats n'est souvent pas démontrée.

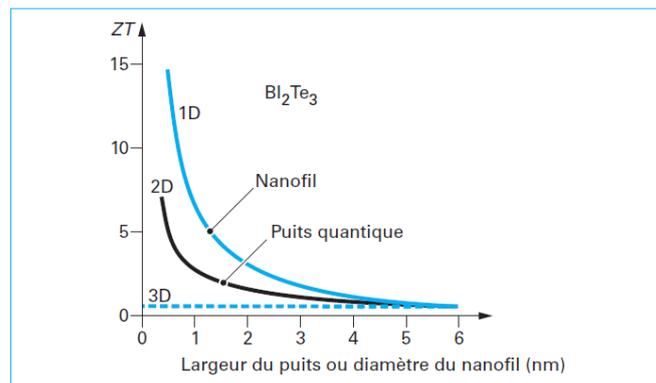


Figure 14 - Evolution du facteur de mérite ZT calculée selon la dimensionnalité d'un échantillon Bi_2Te_3 [GOD09].

Bien que des ZT élevés aient été obtenus via des techniques de dépôt complexes, comme l'épitaxie par jet moléculaire, elles restent difficiles à industrialiser car la technologie sous-jacente est sophistiquée, coûteuse et ne permet pas une production rapide et de masse. Des approches plus théoriques en ont toutefois permis l'étude de la modélisation du transport phononique dans des superréseaux ou des nanofils, montrant que le principal effet de la nanostructuration réside dans l'obtention d'une faible conductivité thermique de réseau [JEN08] grâce à la présence d'une forte densité d'interfaces [YAN05]. Cette découverte a naturellement mené à pléthore d'études avec l'idée qu'un matériau massif nanostructuré serait fertile à l'exploitation des bienfaits des basses dimensions [BUX10]. Ce nouveau thème de recherche a suscité un engouement important au sein de la communauté thermoélectrique et a conduit à des résultats prometteurs. La Figure 15 regroupe les facteurs de mérite des principales familles de matériaux TE, sous leur forme massive et nanostructurée. Si le ZT des matériaux massifs dépassait difficilement l'unité, cette barrière fut franchie grâce aux techniques de baisse de dimensionnalité. Des revues détaillées sont disponibles à ce sujet [VIN10, KAN10, MED09].

Les principales familles de matériaux thermoélectriques

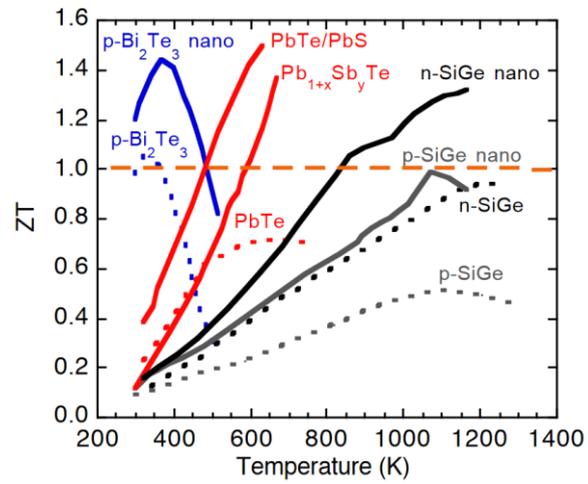


Figure 15 – Dépendance en température du facteur de mérite des principales familles de matériaux TE citées ici. Les traits pleins désignent les ZT obtenus dans des matériaux massifs nanostructurés, en comparaison des ZT usuels dans des échantillons massifs. Grâce à la nanostructuration, la barrière de l'unité a pu être franchie.

1.6 Conclusion

La thermoélectricité permet de convertir l'énergie électrique en énergie thermique et vice versa. Les effets thermoélectriques sont présents au sein de tous matériaux mais les effets sont plus marqués dans des semi-conducteurs ayant une combinaison de propriétés électriques et thermiques favorables, regroupées à travers un facteur adimensionnel nommé facteur de mérite ZT . Il permet d'apprécier l'efficacité d'un matériau thermoélectrique à convertir l'énergie. Notons qu'aujourd'hui encore, rare sont les matériaux dont le ZT dépasse l'unité.

Les applications thermoélectriques sont rassemblées en deux classes : les applications de génération d'électricité et les applications de refroidissement. Selon leur température de fonctionnement, divers matériaux sont adaptés. Parmi eux, les matériaux de type Bi_2Te_3 pour des applications autour de la température ambiante, les cousins de $PbTe$ vers 600 K et les solutions solides $Si_{1-x}Ge_x$ pour des besoins à plus haute température. Les applications à l'ambiante sont variées allant du refroidissement embarqué – réfrigérateur de camping-car, micro-réfrigérateur pour circuit imprimé – à de la génération à faible puissance pour des montres ou objets connectés.

Ces dernières années, la réduction de la disponibilité des énergies fossiles et la montée en puissance concomitante du nombre d'objets connectés pose la question de la pérennité de l'alimentation électrique de ces derniers. Matériaux thermoélectriques par excellence d'applications à température ambiante, les tétradymites – $(Bi, Sb)_2(Te, Se)_3$ – ont été très étudiées, en particulier leurs représentants binaires Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 et Sb_2Te_3 . Au début du siècle, ils ont suscité un regain d'intérêt, intérêt attisé par la découverte de leur caractère d'isolant topologique : les bandes électroniques de volume sont protégées topologiquement, rendant le matériau *isolant* en volume (semi-conducteur ayant un gap de l'ordre de 160 meV pour Bi_2Te_3 [BLA57]) mais conducteur en surface.

Dans cette famille, le matériau ternaire Bi_2Te_2Se est un cousin proche de Bi_2Te_3 . Présent à l'état naturel, ce matériau a été découvert en 1970 et fut nommé kawazulite en hommage au nom de la mine dont il fut extrait (mine de Kawazu, préfecture de Shizuoka, Japon) [FLE72]. Semi-conducteur de type n , il a facilité l'étude desdits états de surface grâce à son gap deux fois plus large (300 meV) permettant de s'affranchir de la conduction du volume à une température plus élevée. Il se distingue de ses cousins par de nombreuses propriétés que je vous propose de découvrir dans le prochain chapitre. Puisque Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 ont déjà été très étudiés au cours des dernières décennies, un soin particulier sera apporté à la mise en perspective des différences et des points communs entre ces trois composés.

I.7 Références

- [ABD21] Abdellaoui, L., Chen, Z., Yu, Y., Luo, T., Hanus, R., Schwarz, T., Villoro, R. B., Cojocaru-Mirédin, O., Snyder, G. J., Raabe, D., Pei, Y., Scheu, C. & Zhang, S. Parallel Dislocation Networks and Cottrell Atmospheres Reduce Thermal Conductivity of PbTe Thermoelectrics. *Advanced Functional Materials* **31**, 2101214 (2021).
- [ALT09] Altenkirch, E. Über den Nutzeffekt der Thermosäulen. *Physikalische Zeitschrift* 560-580 (1909).
- [ALT11] Altenkirch, E. Elektrothermische Kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung. *Physikalische Zeitschrift* 920-924 (1911).
- [ANA15] Anatyckuk, L. William Thomson (Lord Kelvin) and thermoelectricity. *WIT Transactions on State of the Art in Science and Engineering* **1** 337-362 (2015).
- [BAI14] Baitinger, M., Böhme, B., Ormeci, A. & Grin, Y. The Physics and Chemistry of Inorganic Clathrates. *Springer Series in Materials Science* **199** (2014).
- [BEL08] Bell, L. E. Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems. *Science* **321**, 1457-1461 (2008).
- [BEN18] Benyahia, M., Ohorodniichuk, V., Leroy, E., Dauscher, A., Lenoir, B. & Alleno, E. High thermoelectric figure of merit in mesostructured $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ n-type skutterudite. *Journal of Alloys and Compounds* **735**, 1096-1104 (2018)
- [BER84] Berry, M. V. Quantal phase factors accompanying adiabatic changes. *Proceedings of the Royal Society of London A, Mathematical and Physical Sciences* **392**, 45-57 (1984).
- [BER21] Bera, J., Betal, A. & Sahu, S. Spin orbit coupling induced enhancement of thermoelectric performance of HfX_2 (X = S, Se) and its Janus monolayer. *Journal of Alloys and Compounds* **872**, 159704 (2021).
- [BIR62] Birkholz, U. & Haacke, G. Der Einfluß von Halogendotierung auf die thermoelektrischen Eigenschaften des Systems $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. *Zeitschrift für Naturforschung A* **17**, 161-165 (1962).
- [BIS12] Biswas, K., He, J., Blum, I. D., Wu, C.-I., Hogan, T. P., Seidman, D. N., Dravid, V. P. & Kanatzidis, M. G. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature* **489**, 414-418 (2012).
- [BLA57] Black, J., Conwell, E. M., Seigle, L. & Spencer, C. W. Electrical and optical properties of some $\text{M}_2^{\text{V-B}}\text{N}_3^{\text{VI-B}}$ semiconductors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2**, 2406251 (1957).
- [BOU18] Bourgeois, O. & Tainoff, D. Thermoelectricity : concepts, materials, applications, innovations. *Séminaire Dautreppe de l'Institut Néel* (2018).
- [BRO22] Brod, M. K., Guo, S., Zhang, Y. & Snyder, G. J. Explaining the electronic band structure of half-Heusler thermoelectric semiconductors for engineering high valley degeneracy. *MRS Bulletin* **47**, 573-583 (2022).
- [BUX10] Bux, S. K., Fleurial, J.-P. & Kaner, R. B. Nanostructured materials for thermoelectric applications. *Chemical Communications* **46**, 8311 (2010).
- [CAI16] Cai, Y., Liu, D., Zhao, F.-Y. & Tang, J.-F. Performance analysis and assessment of thermoelectric micro cooler for electronic devices. *Energy Conversion and Management* **124**, 203-211 (2016).
- [CAI99] Caillat, T., Fleurial, J.-P. & Snyder, G. J. Potential of Chevrel phases for thermoelectric applications. *Solid State Sciences* **1**, 535-544 (1999).
- [CAL60] Callaway, J. & von Baeyer, H. C. Effect of Point Imperfections on Lattice Thermal Conductivity. *Physical Review* **120**, 1149-1154 (1960).
- [CAN21] Candolfi, C., El Oualid, S., Ibrahim, D., Misra, S., El Hamouli, O., Léon, A., Dauscher, A., Masschelein, P., Gall, P., Gougeon, P., Semprimoschnig, C. & Lenoir, B. Thermoelectric materials for space applications. *CEAS Space J* (2021).

Références

- [CHA18] Chauhan, N. S., Bathula, S., Vishwakarma, A., Bhardwaj, R., Johari, K. K., Gahtori, B., Saravanan, M. & Dhar, A. Compositional tuning of ZrNiSn half-Heusler alloys: Thermoelectric characteristics and performance analysis. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **123**, 105-112 (2018).
- [CHA22] Chandel, R., Singh Chandel, S., Prasad, D. & Dwivedi, R. P. Review on thermoelectric systems for enhancing photovoltaic power generation. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* **53**, 102585 (2022).
- [CHA18] Chang, C. & Zhao, L.-D. Anharmonicity and low thermal conductivity in thermoelectrics. *Materials Today Physics* **4**, 50-57 (2018).
- [CHE03] Chen, G., Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Fleurial, J.-P. & Caillat, T. Recent developments in thermoelectric materials. *International Materials Reviews* **48**, 45-66 (2003).
- [CHE04] Chein, R. & Huang, G. Thermoelectric cooler application in electronic cooling. *Applied Thermal Engineering* **24**, 2207-2217 (2004).
- [CHE09] Chen, Y. L., Analytis, J. G., Chu, J.-H., Liu, Z. K., Mo, S.-K., Qi, X. L., Zhang, H. J., Lu, D. H., Dai, X., Fang, Z., Zhang, S. C., Fisher, I. R., Hussain, Z. & Shen, Z.-X. Experimental Realization of a Three-Dimensional Topological Insulator, Bi₂Te₃. *Science* **325**, 178-181 (2009).
- [CHE15] Chetty, R., Bali, A. & Mallik, R. C. Tetrahedrites as thermoelectric materials: an overview. *Journal of Materials Chemistry C* **3**, 12364-12378 (2015).
- [CHE17] Chen, Z., Jian, Z., Li, W., Chang, Y., Ge, B., Hanus, R., Yang, J., Chen, Y., Huang, M., Snyder, G. J. & Pei, Y. Lattice Dislocations Enhancing Thermoelectric PbTe in Addition to Band Convergence. *Advanced Materials* **29**, 1606768 (2017).
- [CHE18] Chen, Y., Hou, X., Ma, C., Dou, Y. & Wu, W. Review of Development Status of Bi₂Te₃-Based Semiconductor Thermoelectric Power Generation. *Advances in Materials Science and Engineering* **2018**, 1-9 (2018).
- [CHR10] Christensen, M., Johnsen, S. & Iversen, B. B. Thermoelectric clathrates of type I. *Dalton Transactions* **39**, 978-992 (2010).
- [COW17] Cowen, L. M., Atoyo, J., Carnie, M. J., Baran, D. & Schroeder, B. C. Review—Organic Materials for Thermoelectric Energy Generation. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* **6**, N3080-N3088 (2017).
- [DON18] Dong, Y., Ding, X., Yan, Y., Zhang, L., Tang, Z., Chen, W., Rogl, P. & Paschen, S. Crystal Chemistry and Thermoelectric Properties of Type-I Clathrate Ba₈Ni_{~3.8}Si_xGe_{42.2-x} (x = 0, 10, 20, 42.2). *Materials* **11**, 946 (2018).
- [DRE07] Dresselhaus, M. S., Chen, G., Tang, M. Y., Yang, R. G., Lee, H., Wang, D. Z., Ren, Z. F., Fleurial, J.-P. & Gogna, P. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials. *Advanced Materials* **19**, 1043-1053 (2007).
- [DUL1817] Dulong, P. & Petit, A. Recherches sur la mesure des températures et sur les lois de la communication de la chaleur. *Annales de Chimie et de Physique* vol. VII. Crochard (1817).
- [FIR19] Firth, A., Zhang, B. & Yang, A. Quantification of global waste heat and its environmental effects. *Applied Energy* **235**, 1314-1334 (2019).
- [FLE72] Fleischer, M. New Mineral Names. *American Mineralogist* **57**, 1311-1317 (1972).
- [FLE97] Fleurial, J.-P., Caillat, T. & Borshchovsky, A. Skutterudites: an update. *Proceedings XVI ICT* (1997).
- [FOR16] Forman, C., Muritala, I. K., Pardemann, R. & Meyer, B. Estimating the global waste heat potential. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **57**, 1568-1579 (2016).
- [FU16] Fu, C., Wu, H., Liu, Y., He, J., Zhao, X. & Zhu, T. Enhancing the Figure of Merit of Heavy-Band Thermoelectric Materials Through Hierarchical Phonon Scattering. *Advanced Science* **3**, 1600035 (2016).
- [GAT03] Gatti, C., Bertini, L., Blake, N. P. & Iversen, B. B. Guest–Framework Interaction in Type I Inorganic Clathrates with Promising Thermoelectric Properties: On the Ionic versus Neutral Nature of

Références

- the Alkaline-Earth Metal Guest A in A8Ga16Ge30 (A= Sr, Ba). *Chemistry – A European Journal* **9**, 4556-4568 (2003).
- [GAU13] Gaultois, M. W., Sparks, T. D., Borg, C. K. H., Seshadri, R., Bonifico, W. D. & Clarke, D. R. Data-Driven Review of Thermoelectric Materials: Performance and Resource Considerations. *Chemistry and Materials* **25**, 2911-2920 (2013).
- [GAY16] Gayner, C. & Kar, K. K. Recent advances in thermoelectric materials. *Progress in Materials Science* **83**, 330-382 (2016).
- [GIE18] Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat. Réchauffement planétaire de 1,5 °C. (2018).
- [GIL10] Gillott, M., Jiang, L. & Riffat, S. An investigation of thermoelectric cooling devices for small-scale space conditioning applications in buildings. *International Journal of Energy Research* **34**, 776-786 (2010).
- [GOD09] Godart, C. Matériaux à effets thermoélectriques. *Matériaux fonctionnels - Matériaux biosourcés* (2009).
- [GOL14] Goldsmid, H. Bismuth Telluride and Its Alloys as Materials for Thermoelectric Generation. *Materials* **7**, 2577-2592 (2014).
- [GOL54] Goldsmid, H. J. & Douglas, R. W. The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration. *British Journal of Applied Physics* **5**, 386-390 (1954).
- [GOL60] Goldsmid, H. J. Applications of Thermoelectricity (1960).
- [GOL61] Goldsmid, H. J. Recent Studies of Bismuth Telluride and Its Alloys. *Journal of Applied Physics* **32**, 2198-2202 (1961).
- [GOL10] Goldsmid, H. J. Introduction to thermoelectricity. *Springer* (2010).
- [GOL14] Goldsmid, H. J. Thermoelectric Refrigeration. *Springer Verlag* (2014).
- [GOU11] Goupil, C., Seifert, W., Zabrocki, K., Müller, E. & Snyder, G. J. Thermodynamics of Thermoelectric Phenomena and Applications. *Entropy* **13**, 1481-1517 (2011).
- [GOU16] Goupil, C. Continuum theory and modeling of thermoelectric elements. *Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA* (2016).
- [GUS11] Gusev, V. V., Pustovalov, A. A., Rybkin, N. N., Anatyshuk, L. I., Demchuk, B. N. & Ludchak, I. Y. Milliwatt-Power Radioisotope Thermoelectric Generator (RTG) Based on Plutonium-238. *Journal of Elec Materi* **40**, 807-811 (2011).
- [HAR05] Harman, T. C., Walsh, M. P., laforge, B. E. & Turner, G. W. Nanostructured thermoelectric materials. *Journal of Electronic Materials* **34**, 19-22 (2005).
- [HEI15] Heimann, S., Schulz, S., Schaumann, J., Mudring, A., Stötzel, J., Maculewicz, F. & Schierning, G. Record figure of merit values of highly stoichiometric Sb₂Te₃ porous bulk synthesized from tailor-made molecular precursors in ionic liquids. *Journal of Materials Chemistry* **3**, 10375-10380 (2015).
- [HEI61] Heikes, R. R. & Ure, R. W. Thermoelectricity: science and engineering. New York, London (1961).
- [HER12] Heremans, J. P., Wiendlocha, B. & Chamoire, A. M. Resonant levels in bulk thermoelectric semiconductors. *Energy & Environmental Science* **5**, 5510-5530 (2012).
- [HOL15] Holgate, T. C., Bennett, R., Hammel, T., Caillat, T., Keyser, S. & Sievers, B. Increasing the Efficiency of the Multi-mission Radioisotope Thermoelectric Generator. *Journal of Electronic Materials* **44**, 1814-1821 (2015).
- [HSU04] Hsu, K. F., Loo, S., Guo, F., Chen, W., Dyck, J. S., Uher, C., Hogan, T., Polychroniadis, E. K., Kanatzidis, M. G. Cubic AgPb_mSbTe_{2+m}: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit. *Science* **303**, 818-821 (2004).
- [HUA16] Huang, L., Zhang, Q., Yuan, B., Lai, X. & Ren, Z. Recent progress in half-Heusler thermoelectric materials. *Materials Research Bulletin* **76**, 107-112 (2016).
- [INF16] Infinergia, C. Sub-Watt Thermoelectric Energy Harvesting Industry & Market Report. (2016).

Références

- [IOF50] Ioffe, A. F. Energeticheskie osnovy termoelektricheskikh bataryei iz poluprovodnikov. *USSR Academy of Sciences* (1950).
- [IOF57] Ioffe, A. F. Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling (1957).
- [JAW09] Jaworski, C. M., Kulbachinskii, V. & Heremans, J. P. Resonant level formed by tin in Bi₂Te₃ and the enhancement of room-temperature thermoelectric power. *Physical Review B* **80**, 233201 (2009).
- [JEN08] Jeng, M.-S., Yang, R., Song, D. & Chen, G. Modeling the Thermal Conductivity and Phonon Transport in Nanoparticle Composites Using Monte Carlo Simulation. *Journal of Heat Transfer* **130**, 042410 (2008).
- [JIA11] Jia, S., Ji, H., Climent-Pascual, E., Fucillo, M. K., Charles, M. E., Xiong, J., Ong, N. P. & Cava, R. J. Low-carrier-concentration crystals of the topological insulator Bi₂Te₂Se. *Physical Review B* **84**, 235206 (2011).
- [JOS11] Joshi, G., Yan, X., Wang, H., Liu, W., Chen, G. & Ren, Z. Enhancement in Thermoelectric Figure-Of-Merit of an N-Type Half-Heusler Compound by the Nanocomposite Approach. *Advanced Energy Materials* **1**, 643-647 (2011).
- [KAN10] Kanatzidis, M. G. Nanostructured Thermoelectrics: The New Paradigm? *Chemistry of Materials* **22**, 648-659 (2010).
- [KIM15] Kim, H.-S., Gibbs, Z. M., Tang, Y., Wang, H. & Snyder, G. J. Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement. *APL Materials* **3**, 041506 (2015).
- [KLE60] Klemens, P. G. Thermal Resistance due to Point Defects at High Temperatures. *Physical Review* **119**, 507-509 (1960).
- [KUM17] Kumar, A., Vermeulen, P. A., Kooi, B. J., Rao, J., van Eijck, L., Schwarzmüller, S., Oeckler, O. & Blake, G. R. Phase Transitions of Thermoelectric TAGS-85. *Inorganic Chemistry* **56**, 15091-15100 (2017).
- [KUS14] Kushwaha, S. K., Gibson, Q. D., Xiong, J., Pletikosic, I., Weber, A. P., Fedorov, A. V., Ong, N. P., Valla, T. & Cava, R. J. Comparison of Sn-doped and nonstoichiometric vertical-Bridgman-grown crystals of the topological insulator Bi₂Te₂Se. *Journal of Applied Physics* **115**, 143708 (2014).
- [LEN10] Lenoir, B., Michenaud, J.-P. & Dauscher, A. Thermoélectricité : des principes aux applications. *Techniques de l'ingénieur : Caractérisation et propriétés de la matière* (2010).
- [LI14] Li, C. W., Hellman, O., Ma, J., May, A. F., Cao, H. B., Chen, X., Christianson, A. D., Ehlers, G., Singh, D. J., Sales, B. C. & Delaire, O. Phonon Self-Energy and Origin of Anomalous Neutron Scattering Spectra in SnTe and PbTe Thermoelectrics. *Physical Review Letters* **112**, 175501 (2014).
- [LI23] Li, S., Hou, Y., Zhang, S., Gong, Y., Siddique, S., Li, D., Fang, J., Nan, P., Ge, B. & Tang, G. Realizing high thermoelectric performance in magnetic field-assisted solution synthesized nanoporous SnSe integrated with quantum dots. *Chemical Engineering Journal* **451**, 138637 (2023).
- [LIM21] Lim, W. Y. S., Zhang, D., Duran, S. S. F., Tan, X. Y., Tan, C. K. I., Xu, J. & Swardi, A. A Systematic Approach for Semiconductor Half-Heusler. *Frontiers in Materials* **8**, 745698 (2021).
- [LIU19] Liu, K.-F. & Xia, S.-Q. Recent progresses on thermoelectric Zintl phases: Structures, materials and optimization. *Journal of Solid State Chemistry* **270**, 252-264 (2019).
- [LIU20] Liu, Z.-Y., Zhu, J.-L., Tong, X., Niu, S. & Zhao, W.-Y. A review of CoSb₃-based skutterudite thermoelectric materials. *Journal of Advanced Ceramics* **9**, 647-673 (2020).
- [MAR20] De Margerie, V. Smarter, Less and Longer : comment réconcilier une croissance durable. *La lettre des décideurs* **23** (2020).
- [MED09] Medlin, D. L. & Snyder, G. J. Interfaces in bulk thermoelectric materials. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **14**, 226-235 (2009).
- [MIN09] Mingo, N., Hauser, D., Kobayashi, N. P., Plissonnier, M. & Shakouri, A. "Nanoparticle-in-Alloy" Approach to Efficient Thermoelectrics: Silicides in SiGe. *Nano Letters* **9**, 711-715 (2009).
- [MOO10] Moore, J. E. The birth of topological insulators. *Nature* **464**, 194-198 (2010).
- [MOT12] Mott, N. F. & Davis, E. A. Electronic processes in non-crystalline materials. Clarendon Press (2012).

Références

- [NOL02] Nolas, G. S. & Goldsmid, H. J. Amorphous thermoelectrics. *Twenty-First International Conference on Thermoelectrics Proceedings ICT*, 296-298 (2002).
- [NOL98] Nolas, G. S., Cohn, J. L., Slack, G. A. & Schujman, S. B. Semiconducting Ge clathrates: Promising candidates for thermoelectric applications. *Applied Physics Letters* **73**, 178-180 (1998).
- [NOZ17] Nozariasbmarz, A., Agarwal, A., Coutant, Z. A., Hall, M. J., Liu, J., Liu, R., Malhotra, A., Norouzzadeh, P., Öztürk, M. C., Ramesh, V. P., Sargolzaeiaval, Y., Suarez, F. & Vashaee, D. Thermoelectric silicides: A review. *Japanese Journal of Applied Physics* **56**, 05DA04 (2017).
- [OER1823] Oersted, H. C. Notiz von neuen elektrisch - magnetischen Versuchen des Herrn Seebeck in Berlin. *Annalen der Physik* **73**, 430-432 (1823).
- [OLV17] Olvera, A. A., Moroz, N. A., Sahoo, P., Ren, P., Bailey, A. A., Uher, C. & Poudeu, P. F. P. Partial indium solubility induces chemical stability and colossal thermoelectric figure of merit in Cu_2Se . *Energy and Environmental Science* **10**, 1668-1676 (2017).
- [ONS31] Onsager, L. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I. *Physical Review* **37**, 405-426 (1931).
- [OUA19] El Oualid, S. Contribution à la modélisation et à la caractérisation de générateurs thermoélectriques. Thèse (2019).
- [OUA20] El Oualid, S., Kosior, F., Dauscher, A., Candolfi, C., Span, G., Mehmedovic, E., Paris, J. & Lenoir, B. Innovative design of bismuth-telluride-based thermoelectric micro-generators with high output power. *Energy and Environmental Science* **13**, 3579-3591 (2020).
- [PAN17] Panayiotou, G. P., Bianchi, G., Georgiou, G., Aresti, L., Argyrou, M., Agathokleous, R., Tsamos, K. M., Tassou, S. A., Florides, G., Kalogirou, S. & Christodoulides, R. Preliminary assessment of waste heat potential in major European industries. *Energy Procedia* **123**, 335-345 (2017).
- [PAR19] Park, H., Lee, D., Park, G., Park, S., Khan, S., Kim, J. & Kim, W. Energy harvesting using thermoelectricity for IoT (Internet of Things) and E-skin sensors. *Journal of Physics: Energy* **1**, 042001 (2019).
- [PEI11] Pei, Y., LaLonde, A., Iwanaga, S. & Snyder, G. J. High thermoelectric figure of merit in heavy hole dominated PbTe . *Energy & Environmental Science* **4**, 2085 (2011).
- [PEL1834] Peltier, J. C. A. New experiments on the heat effects of electric currents. *Annales de Chimie et de Physique* 371-386 (1834).
- [PEN16] Peng, K., Lu, X., Hui, S., Tang, X., Wang, G., Dai, J., Uher, C., Wang, G. & Zhou, X. Broad temperature plateau for high ZTs in heavily doped p-type SnSe single crystals. *Energy and Environmental Science* **9**, 454-460 (2016).
- [PLE04] Plecháček, T., Navrátil, J., Horák, J. & Lošťák, P. Defect structure of Pb-doped Bi_2Te_3 single crystals. *Philosophical Magazine* **84**, 2217-2228 (2004).
- [POO18] Poon, S. Recent Advances in Thermoelectric Performance of Half-Heusler Compounds. *Metals* **8**, 989 (2018).
- [POT06] Pottier, N. Physique statistique hors d'équilibre : équation de Boltzmann, réponse linéaire. (2006).
- [POU08] Poudel, B., Hao, Q., Ma, Y., Lan, Y., Minnich, A., Yu, B., Yan, X., Wang, D., Muto, A., Vashaee, D., Chen, X., Liu, J., Dresselhaus, M. S., Chen, G. & Ren, Z. High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys. *Science* **320**, 634-638 (2008).
- [QI11] Qi, X.-L. & Zhang, S.-C. Topological insulators and superconductors. *Reviews of Modern Physics* **83**, 1057-1110 (2011).
- [QU10] Qu, D.-X., Hor, Y. S., Xiong, J., Cava, R. J. & Ong, N. P. Quantum Oscillations and Hall Anomaly of Surface States in the Topological Insulator Bi_2Te_3 . *Science* **329**, 821-824 (2010).
- [REN12] Ren, Z., Taskin, A. A., Sasaki, S., Segawa, K. & Ando, Y. Fermi level tuning and a large activation gap achieved in the topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ by Sn doping. *Physical Review B* **85**, 155301 (2012).
- [ROW06] Rowe, D. M. Thermoelectrics handbook: micro to nano. *CRC Press* (2006).
- [ROW12-1] Rowe, D. M. Modules, Systems, and Applications in Thermoelectrics. *CRC Press* (2012).

Références

- [ROW12-2] Rowe, D. M. Thermoelectrics and its energy harvesting. *CRC Press* (2012).
- [SEE1826] Seebeck, T. J. Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz. *Annalen der Physik* **82**, 253-286 (1826).
- [SEL19] Selvan, K. V., Hasan, M. N. & Mohamed Ali, M. S. State-of-the-Art Reviews and Analyses of Emerging Research Findings and Achievements of Thermoelectric Materials over the Past Years. *Journal of Electronic Materials* **48**, 745-777 (2019).
- [SHA04] Shanyu, C. & Shunyao, H. Retrospection of development for radioisotope power systems in space and its prospect of application in new century. *Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering* **24**, 97-104 (2004).
- [SHE19] Shen, J.-J., Fang, T., Fu, T.-Z., Xin, J.-Z., Zhao, X.-B. & Zhu, T.-J. Lattice Thermal Conductivity in Thermoelectric Materials. *Journal of Inorganic Materials* **34**, 260 (2019).
- [SLA95] Slack, G. A. New materials and performance limits for thermoelectric cooling. *CRC handbook of thermoelectrics* **701** (1995).
- [SLA97] Slack, G. A. Design concepts for improved thermoelectric materials. *MRS Online Proceedings Library* **478** (1997).
- [SNY08] Snyder, G. J. & Toberer, E. S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials* **7**, 105-114 (2008).
- [SOO09] Sootsman, J. R., Chung, D. Y. & Kanatzidis, M. G. New and Old Concepts in Thermoelectric Materials. *Angewandte Chemie International Edition* **48**, 8616-8639 (2009).
- [STE1865] Stefan, J. *Annalen der Physik* **124**, 632 (1865).
- [TAN07] Tang, X., Xie, W., Li, H., Zhao, W. & Zhang, Q. Preparation and thermoelectric transport properties of high-performance p-type Bi₂Te₃ with layered nanostructure. *Applied Physics Letters* **90**, 012102 (2007).
- [TRI11] Tritt, T. M. Thermoelectric Phenomena, Materials, and Applications. *Annual Review of Materials Research* **41**, 433-448 (2011).
- [TRI17] He, J. & Tritt, T. M. Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward. *Science* **357** (2017).
- [VED98] Vedernikov, M. V. & Iordanishvili, E. K. A.F. Ioffe and origin of modern semiconductor thermoelectric energy conversion. *Seventeenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings ICT98 37-42 IEEE* (1998).
- [VEN01] Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T. & O'Quinn, B. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature* **413**, 597-602 (2001).
- [VIN10] Vineis, C. J., Shakouri, A., Majumdar, A. & Kanatzidis, M. G. Nanostructured Thermoelectrics: Big Efficiency Gains from Small Features. *Advanced Materials* **22**, 3970-3980 (2010).
- [WAL13] Walia, S., Balendhran, S., Nili, H., Zhuiykov, S., Rosengarten, G., Wang, Q. H., Bhaskaran, M., Sriram, S., Strano, M. S. & Kalantar-zadeh, K. Transition metal oxides – Thermoelectric properties. *Progress in Materials Science* **58**, 1443-1489 (2013).
- [WAN22] Wang, T., Dou, K., Wang, H., Kim, J., Wang, X., Su, W., Chen, T., Kim, W. & Wang, C. Higher-order anharmonicity leads to ultra-low thermal conductivity and high output power density of SnTe-based thermoelectric materials and modules. *Materials Today Physics* **26**, 100748 (2022).
- [WAT19] Watanabe, S., Ohno, M., Yamashita, Y., Terashige, T., Okamoto, H. & Takeya, J. Validity of the Mott formula and the origin of thermopower in π -conjugated semicrystalline polymers. *Physical Review B* **100**, 241201 (2019).
- [WEE10] Wee, D., Kozinsky, B., Marzari, N. & Fornari, M. Effects of filling in CoSb₃ : Local structure, band gap, and phonons from first principles. *Physical Review B* **81**, (2010).
- [WEI20] Wei, J., Yang, L., Ma, Z., Song, P., Zhang, M., Ma, J., Yang, F. & Wang, X. Review of current high-ZT thermoelectric materials. *Journal of Materials Science* **55**, 12642-12704 (2020).

Références

- [WIE16] Wiendlocha, B. Resonant Levels, Vacancies, and Doping in Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, and Bi_2Se_3 Tetradymites. *Journal of Electronic Materials* **45**, 3515-3531 (2016).
- [WIL39] Wilson, A. H. Semi-conductors & metals: an introduction to the electron theory of metals. *Cambridge University Press* (1939).
- [WIT19] Witting, I. T., Chasapis, T. C., Ricci, F., Peters, M., Heinz, N. A., Hautier, G. & Snyder, G. J. The Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride. *Advanced Electronic Materials* **5**, 1800904 (2019).
- [WOO88] Wood, C. Materials for thermoelectric energy conversion. *Reports on Progress in Physics* **51**, 459-539 (1988).
- [WOR66] Worlock, J. M. Thermal Conductivity in Sodium Chloride Crystals Containing Silver Colloids. *Physical Review* **147**, 636-643 (1966).
- [XIE12] Xie, H.-H., Yu, C., He, B., Zhu, T.-J. & Zhao, X.-B. Thermoelectric Properties and n- to p-Type Conversion of Co-Doped ZrNiSn-Based Half-Heusler Alloys. *Journal of Electronic Materials* **41**, 1826-1830 (2012).
- [XIO12] Xiong, J., Peterson, A. C., Qu, D., Cava, R. J. & Ong, N. P. Quantum oscillations in a topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ with large bulk resistivity. *Physica E* **44**, 917-920 (2012).
- [XU19] Xu, Z. Y., Wang, R. Z. & Yang, C. Perspectives for low-temperature waste heat recovery. *Energy* **176**, 1037-1043 (2019).
- [YAN05] Yang, R., Chen, G. & Dresselhaus, M. S. Thermal conductivity of simple and tubular nanowire composites in the longitudinal direction. *Physical Review B* **72**, 125418 (2005).
- [YU20] Yu, J., Xing, Y., Hu, C., Huang, Z., Qiu, Q., Wang, C., Xia, K., Wnag, Z., Bai, S., Zhao, X., Chen, L. & Zhu, T. Half-Heusler Thermoelectric Module with High Conversion Efficiency and High Power Density. *Advanced Energy Materials* **10**, 2000888 (2020).
- [ZAI19] Zaia, E. W., Gordon, M. P., Yuan, P. & Urban, J. J. Progress and Perspective: Soft Thermoelectric Materials for Wearable and Internet-of-Things Applications. *Advanced Electronic Materials* **5**, 1800823 (2019).
- [ZEB12] Zebarjadi, M., Esfarjani, K., Dresselhaus, M. S., Ren, Z. F. & Chen, G. Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications. *Energy and Environmental Science* **5**, 5147-5162 (2012).
- [ZEI16] Zeier, W. G., Schmitt, J., Hautier, G., Aydemir, U., Gibbs, Z. M., Felser, C. & Snyder, G. J. Engineering half-Heusler thermoelectric materials using Zintl chemistry. *Nature Reviews Materials* **1**, 16032 (2016).
- [ZHA20] Zhang, X., Liu, C., Tao, Y., Li, Y., Guo, Y., Chen, Y., Zeng, X. C. & Wang, J. High ZT 2D Thermoelectrics by Design: Strong Interlayer Vibration and Complete Band-Extrema Alignment. *Advanced Functional Materials* **30**, 2001200 (2020).

Partie II

La kawazulite : un membre à part de la famille des tétradymites

II.1 Introduction.....	36
II.2 Les propriétés physico-chimiques de Bi_2Te_2Se.....	37
II.2.1 Diagramme de phase	37
II.2.2 Structure cristalline	41
II.2.3 Structure de bande électronique	43
II.2.4 Dynamique de réseau	48
II.2.5 Chimie des défauts	48
II.3 Les tétradymites : matériaux thermoélectriques de choix.....	51
II.3.1 Propriétés de transport	51
II.3.2 Dopage	54
II.4 Conclusion	61
II.5 Références.....	62

II.1 Introduction

Les semi-conducteurs à base d'éléments chalcogènes forment une classe de matériaux fonctionnels vaste et utilisée dans différents domaines dont celui de la thermoélectricité. Parmi eux, la famille des tétradymites s'est illustrée par ses propriétés thermoélectriques compétitives dans la gamme de température $[250 ; 400]K$, avec un facteur de mérite adimensionnel maximum de l'ordre de l'unité. Les matériaux de cette famille s'écrivent M_2X_3 où M est un élément du groupe V du tableau périodique – les pnictogènes As, Sb ou Bi – et X est un élément du groupe VI – les chalcogènes Te, Se ou S. Ils sont aussi référencés comme les semi-conducteurs V-VI. Le plus étudié d'entre eux, le tellure de bismuth Bi_2Te_3 , peut être un semi-conducteur de type p ou n , tandis que Bi_2Se_3 est un semi-conducteur de type n et Sb_2Te_3 un semi-conducteur de type p . Cette complémentarité en termes de type de transport, à laquelle s'ajoute une similarité des propriétés mécaniques, permet de hisser cette famille dans l'état de l'art de la discipline. De nombreuses revues existent à ce sujet et le lecteur désireux d'approfondir ses connaissances est invité à s'y référer [HER17, WIT19, HON18, ZHU16].

La kawazulite, de formule chimique Bi_2Te_2Se , fait partie de cette famille. Matériau jusque-là oublié, la dernière décennie a vu fleurir des articles sur sa structure de bande et les propriétés de transport électrique à basses températures qui en découlent [XIO12, ARA12, FUC13]. En effet, ce matériau a facilité l'étude des états de surface caractéristiques des matériaux quantiques particuliers qualifiés d'isolants topologiques [NEU12]. Un dopage à l'étain approprié a permis de sonder ces états et de les observer par photoémission [KUS14]. Dans Bi_2Te_3 , l'étain s'est également révélé être une impureté prometteuse du fait de l'émergence d'un niveau résonant, participant à l'accroissement du coefficient Seebeck [JAW09]. Une étude numérique menée par le Pr. Bartłomiej Wiendlocha de l'Université AGH de Cracovie en Pologne montre que ce dopant pourrait avoir un comportement similaire dans Bi_2Te_2Se [WIE16]. Afin d'apprécier la singularité de ce composé ternaire, nous nous appliquerons dans un premier temps à exposer ses propriétés générales et à les mettre en perspective avec celles de Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 . Ses propriétés de transport et les stratégies mises en place pour améliorer ses performances thermoélectriques seront ensuite évoquées.

II.2 Les propriétés physico-chimiques de Bi_2Te_2Se

II.2.1 Diagramme de phase

Dès 1957, de nombreuses études établissent les diagrammes de phase binaires $Bi - Te$ et $Bi - Se$ [PAR13, OKA16, OKA94, MÖN05, MAO18, BIR62, KÖR30]. La Figure 16 montre toute leur complexité. Ils possèdent une multitude de composés définis dont Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 .

Pendant des décennies, les deux composés binaires Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 étaient connus pour former une solution solide [WIE60]. Toutefois, des études révélèrent un comportement singulier de diverses propriétés chimiques et physiques autour de $x = 33\%$ (molaire et atomique) de Bi_2Se_3 , c'est-à-dire pour la stœchiométrie de la kawazulite Bi_2Te_2Se , comme le montra Champness [CHA67].

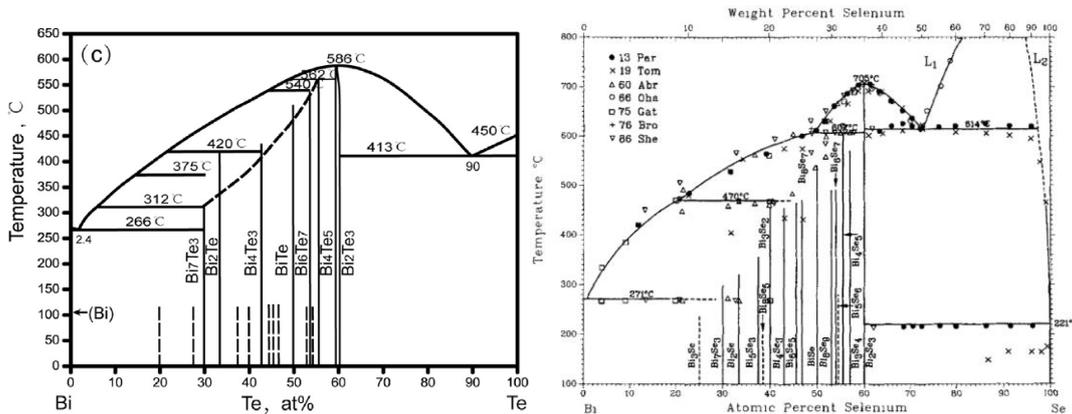


Figure 16 - Diagrammes de phase binaires a) $Bi-Te$ [MAO18] et b) $Bi-Se$ [OKA94].

En 1957, Austin et Sheard [AUS57] constatèrent que la bande interdite des matériaux du diagramme de phase pseudo-binaire $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ atteint un maximum pour la composition $Bi_2Te_{2.1}Se_{0.9}$. Ces données seront ensuite confirmées par Greenaway et Harbeke [GRE65]. Deux ans plus tard, Rosi et coll. [ROS59] conduisirent une étude sur les propriétés de transport dans des tétradymites monocristallines. La conductivité thermique de réseau mesurée perpendiculairement à l'axe cristallographique c présente deux changements de pente, respectivement à 25% et 65% de Bi_2Se_3 et un extremum local se dessine dans cette gamme de composition. Les diffractogrammes de rayons X montrent la présence d'une seule phase, excluant tout super réseau. Ce que Rosi et coll. [ROS59] appelèrent une anomalie resta donc un mystère. La même année, en 1959, Mc Hugh et Tiller [HUG59] proposent un diagramme de phase pseudo-binaire $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ sous forme de solution solide.

En 1964 vint une seconde étude du diagramme de phase pseudo-binaire $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ (Figure 17). Bankina et coll. [BAN64] synthétisèrent des polycristaux et leur firent subir un traitement thermique ($T = 500\text{ }^\circ\text{C}$ ou $300\text{ }^\circ\text{C}$) d'environ quinze jours. Leurs micrographies permirent de discerner la présence de deux phases, l'une riche en tellure, l'autre riche en sélénium, la zone de démixtion se trouvant entre 20% et 75% de Bi_2Se_3 . Ils reproduisirent les résultats de Rosi et coll. [ROS59] et montrèrent la présence d'un extremum autour de la composition de la kawazulite pour la mobilité des porteurs de charge, le coefficient Seebeck et la dureté de l'alliage. Ils conclurent alors sur l'existence du composé Bi_2Te_2Se , phase ordonnée du système $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$, mais maintinrent la représentation d'une solution solide malgré la zone de démixtion observée. Notons que Bland et Basinski [BLA61] avaient caractérisé la structure cristalline de monocristaux de Bi_2Te_2Se quelques années plus tôt, obtenant une structure identique à celle des composés binaires.

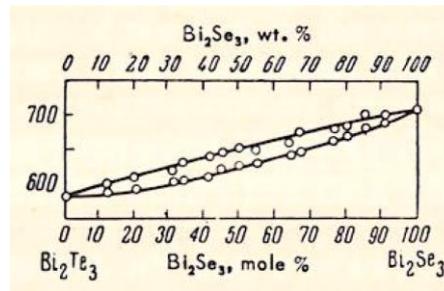


Figure 17 - Diagramme de phase pseudo-binaire proposé par Bankina et coll. [BAN64].

En 1963, Miller et coll. [MIL62] observèrent une déviation du paramètre de maille c (axe ternaire) de la loi de Vegard usuellement admise. Cette déviation commence exactement à 33% Bi_2Se_3 , suggérant une position particulière de ce composé. Pour la première fois alors, en 1987, Dumas et coll. [DUM87] proposèrent un diagramme de phase déviant du modèle jusqu'alors utilisé de solution solide. Ils synthétisèrent des polycristaux qu'ils firent recuire entre un et deux mois. La température de recuit n'a pas été précisée. L'utilisation de l'analyse thermique différentielle leur permit d'observer un invariant dans l'intervalle de composition [22 ; 48] mol% Bi_2Se_3 , d'où le diagramme de phase présenté Figure 18. Grâce à la technique de diffraction de rayons X, ils montrèrent que la kawazulite est une phase à part entière, une fois recuite à 600 K pendant quinze jours. Cela n'a pourtant pas été reporté sur leur proposition de diagramme de phase.

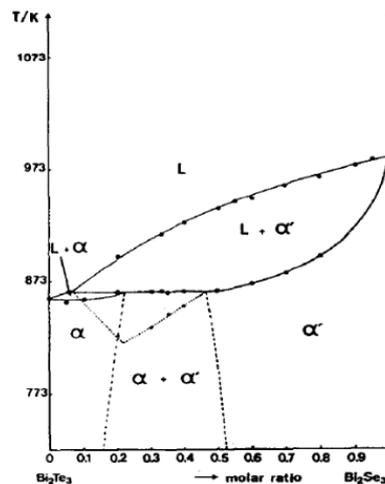


Figure 18 - Diagramme de phase pseudo-binaire $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ proposé par Dumas et coll. [DUM87].

En 1992, Carlé et coll. [CAR92] retracèrent le liquidus et le solidus du diagramme de phase pseudo binaire. Se limitant à des températures supérieures à 585°C, ils semblèrent suggérer le retour de la solution solide sur toute la gamme de composition. Quatre années plus tard, Bouanani et coll. [BOU96] proposèrent une étude thermodynamique et structurale du système $Bi_2(Te,Se)_3$. Ils recuirent leurs échantillons pendant trois mois à une température de 300°C et observèrent à nouveau une démixtion. Deux phases peuvent être extraites des diffractogrammes rayons X, nommées α et α' , correspondant respectivement à 15% et 45% de Bi_2Se_3 (Figure 19) [BOU96].

Les tétradymites : matériaux thermoélectriques de choix

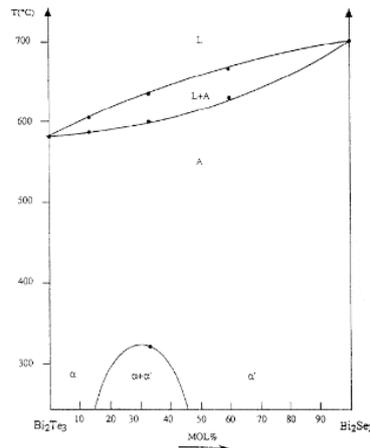


Figure 19 - Diagramme de phase pseudo-binaire proposé par Bouanani et coll. [BOU96].

En 2007, Sokolov et coll. [SOK07] proposèrent un nouveau diagramme de phase. Pour la première fois, le composé Bi_2Te_2Se y est fait mention. Cette nouvelle phase supposée a été confirmée grâce à des diffractogrammes de rayons X. Des mesures de coefficient Seebeck et de résistivité électrique montrent à nouveau un comportement singulier des matériaux dans l'intervalle $[20 ; 40]mol\% Bi_2Se_3$. Notons qu'une erreur s'est glissée dans le diagramme de phase proposé dans l'article et présenté Figure 20. Il s'agit bien de tellure et non de thallium.

Dans le même temps, Sidorko et coll. [SID08] analysèrent des échantillons recuits à $500^\circ C$, et dont l'homogénéité est au rendez-vous pourvu qu'ils aient été recuits suffisamment longtemps (deux mois dans cette étude). Des mesures thermodynamiques, permettant de déterminer entre autres l'activité des composés du système $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ et leur enthalpie de formation, menèrent à la présence d'une phase ordonnée dans la solution solide, à basses températures, en accord avec la conclusion de Bankina et coll. [BAN64].

Pourtant, dix ans plus tard, dans une revue proposée par Babanly et coll. [BAB17], le diagramme de phase retenu était à nouveau la solution solide, sans qu'aucune mention à Bi_2Te_2Se ne soit faite.

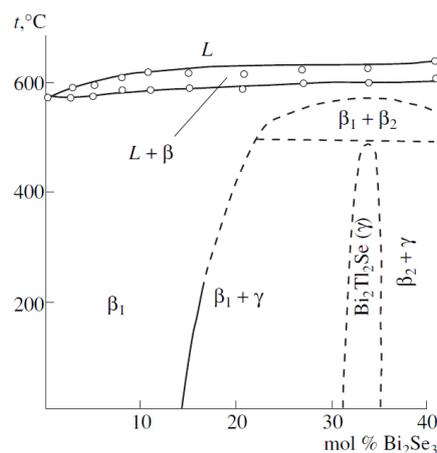


Figure 20 - Diagramme de phase pseudo-binaire proposé par Sokolov et coll. [SOK07].

Ces nombreuses différences, voire incohérences, entre les conclusions de ces études laissent plusieurs questions sans réponse : le diagramme de phase pseudo-binaire $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ se restreint-il à une simple solution solide ? Dans ce cas, qu'en est-il des observations de démixtion

suggérées par plusieurs études ? Est-il possible que les matériaux étudiés ne soient pas à l'équilibre thermodynamique du fait de recuits d'une durée insuffisante pour certains ? Les propriétés de transport singulières de Bi_2Te_2Se mesurées seraient-elles dues à des inhomogénéités ou bien un résultat de l'ordonnement de la structure cristalline ?

Outre le fait que le diagramme de phase pose question, il est important de noter que tous les binaires M_2X_3 possèdent des écarts à la stœchiométrie idéale. Ces écarts sont liés à la présence de défauts ponctuels électriquement actifs qui sont responsables des propriétés électriques comme nous le découvrirons un peu plus loin. Ainsi, la formule chimique réelle d'un composé s'écrit $M_{2-\delta}X_3$ (avec $|\delta| \ll 1$). Suivant la méthode de synthèse adoptée, un composé peut présenter des propriétés de transport variables suivant la valeur de δ et de la température. Parfois même, il est possible de rencontrer les deux types de conduction n et p au sein d'un composé. Le tellure de bismuth et le sélénure de bismuth présentent cette caractéristique comme le montre la Figure 21a et b. La ligne qui limite le domaine d'existence est la ligne du solidus qui définit les écarts maximums à la stœchiométrie. Cette ligne peut être déterminée expérimentalement en travaillant soit sur des monocristaux ayant subi préalablement un recuit de saturation [CAR92, FLE88, DUM73] soit en travaillant sur le(s) premier(s) cristal(x) issu(s) d'un tirage Bridgman dont la composition initiale est en dehors du domaine d'existence du composé binaire. Cette dernière méthode fut utilisée sur Bi_2Te_3 par Satterswaithe et Ure [SAT57]. Des mesures d'effet Hall sur ces échantillons combinées à un modèle pour les défauts natifs permettent de déterminer in fine le pourcentage atomique de Te ou de Se de l'échantillon. Cette approche, puissante mais fastidieuse, a permis de montrer que la gamme d'homogénéité de Bi_2Te_3 englobe des écarts de composition d'environ 0,2 at% de Te de part et d'autre de la stœchiométrie idéale entre 720 et 860 K (Figure 21a). Dans Bi_2Se_3 , les écarts à la stœchiométrie sont du même ordre de grandeur mais semblent se localiser seulement du côté pauvre en sélénium de sorte que la formule chimique réelle du sélénure de bismuth s'écrive toujours $Bi_2Se_{3-\delta}$, $\delta > 0$ d'après Dumon et coll. [DUM73] (Figure 21b).

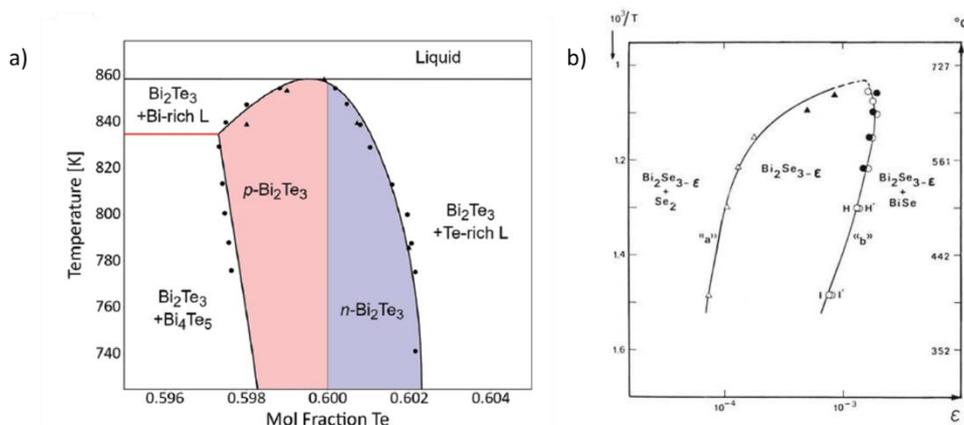


Figure 21 – Domaine d'existence a) du composé défini $Bi_{2-\delta}Te_3$ d'après Brebrick [BRE69]. Du côté riche en Te ($\delta < 0$), le matériau est de type n , alors que du côté riche en Bi ($\delta > 0$), il est de type p . La largeur du domaine d'existence est dépendante de la température mais aussi de la technique de synthèse employée ; et b) de Bi_2Se_3 d'après Dumon et coll. [DUM73].

Les ternaires intéressants pour les applications thermoélectriques sont issus des solutions solides $Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3$ (type p) et $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ (type n). Comme attendu, ils possèdent également des écarts à la stœchiométrie. La Figure 22 met en évidence cet état de fait pour le système (Bi, Te, Se) qui nous intéresse plus particulièrement. Cette figure, issue des travaux de Perrin [PER95], suppose l'absence de démixtion à basse température.

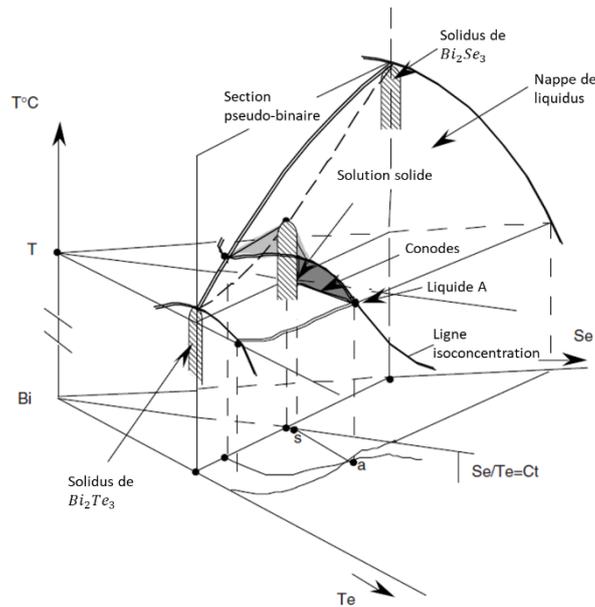


Figure 22 - Illustration schématique du diagramme de phase ternaire Bi – Te – Se [PER95] montrant le domaine d'existence des composés $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ limité par les lignes solidus. Cette figure montre également la nappe du liquidus ainsi que les conodes.

Si les propositions de diagramme de phase sont légion, c'est en partie car les composés de la famille des tétradymites partagent la même structure cristalline. Elle est maintenant présentée.

II.2.2 Structure cristalline

Les composés du diagramme de phase pseudo-binaire $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ cristallisent dans une structure rhomboédrique simple, correspondant au groupe d'espace $R\bar{3}m$ (n° 166), avec un motif complet par maille élémentaire. Toutefois, le cristal est souvent représenté selon la convention hexagonale dans laquelle les atomes forment des couches, regroupées en quintuplets, chacune d'entre elle étant composée d'un seul type d'élément chimique (en supposant l'absence de défauts d'antistructure dont nous reparlerons dans la suite du chapitre). Les couches atomiques forment le plan basal (ab) et sont perpendiculaires à l'axe c . Dans cette maille, trois motifs sont présents ($Z = 3$) [NIE15].

La maille hexagonale comporte trois quintuplets, c'est-à-dire trois séquences de cinq couches atomiques :



Deux sites possibles pour le tellure et le sélénium sont à distinguer, numérotés 1 et 2. Partant de Bi_2Te_3 dans lequel le tellure occupe complètement les deux sites, l'ajout de sélénium se fera préférentiellement sur le site de milieu de quintuplet soit le site numéro 2, d'après des calculs d'énergie de formation [DRA58-1, WIE60]. A la composition de la kawazulite, le nombre d'atomes de sélénium correspond exactement au nombre de sites 2 disponibles, de sorte que la kawazulite peut être vue comme une phase ordonnée [SID08, JIA11]. Sa maille cristalline hexagonale est représentée Figure 23. Enfin pour Bi_2Se_3 , les sites 1 et 2 sont totalement remplis par des atomes de sélénium. Seuls les composés Bi_2Te_3 , Bi_2Te_2Se et Bi_2Se_3 sont ordonnés, les autres composés de formule chimique $(1-x)Bi_2Te_3 + xBi_2Se_3$ étant considérés comme désordonnés. Les paramètres de maille sont donnés dans le Tableau 2 [DUM87]. Le paramètre c étant nettement supérieur aux paramètres a

Les tétradymites : matériaux thermoélectriques de choix

et b , la première zone de Brillouin de l'espace réciproque est fortement écrasée dans cette direction. Elle est représentée Figure 24.

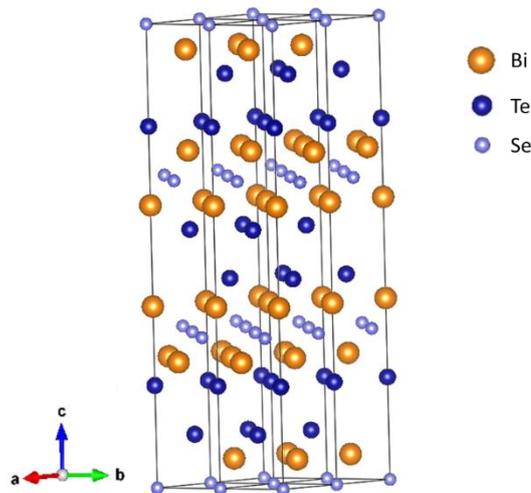


Figure 23 - Maille cristalline de la kawazulite représentée dans le système hexagonal.

L'évolution des paramètres de maille avec l'ajout de sélénium est montrée Figure 25. L'ajout de sélénium entraîne une diminution de chacun des paramètres de maille. La maille se contracte en accord avec le rayon atomique plus faible du sélénium ($r_{Se} = 140 \text{ pm}$) par rapport au tellure ($r_{Te} = 143,2 \text{ pm}$). La Figure 25b montre une déviation positive de la loi de Végard [FOU53] sur le paramètre de maille c , à partir de $x = 33\%$ de Bi_2Se_3 [MIL62]. Notons que la loi de Végard prévoit une augmentation linéaire du paramètre de maille c avec la proportion de Bi_2Se_3 dans Bi_2Te_3 , notée x .

Composé	$a = b$ (Å)	c (Å)
Bi_2Te_3	4.38	30.50
Bi_2Te_2Se	4.30	29.77
Bi_2Se_3	4.14	28.64

Tableau 2 - Paramètres de mailles des trois composés principaux de la famille des tétradymites [DUM87].

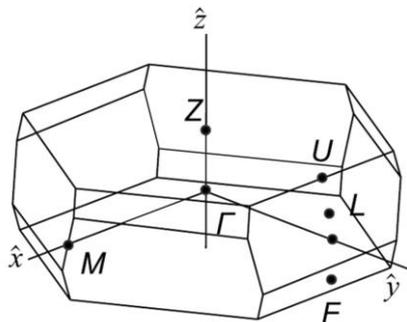


Figure 24 - Zone de Brillouin des composés $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$. Pour plus de clarté, l'axe \hat{z} a été exagéré [NOH08]. Les directions $\Gamma Z, \Gamma L, \Gamma F, \dots$ sont des directions de haute symétrie dans lesquelles sont calculées les relations de dispersion (énergie des électrons E en fonction du vecteur d'onde k).

Les tétradymites : matériaux thermoélectriques de choix

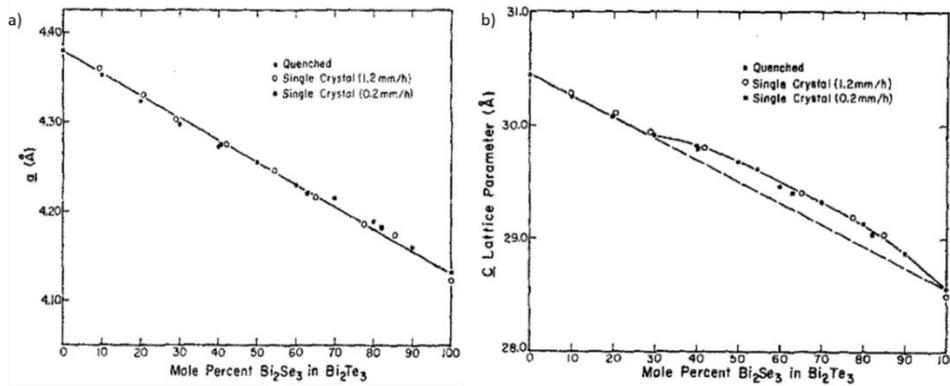


Figure 25 - Evolution des paramètres de maille d'échantillons du système $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ [MIL62]. En a), les paramètres $a = b$ et en b) le paramètre c .

Chaque atome possède une coordinance octaédrique [BLA61], Figure 26, avec des liaisons covalentes au sein des quintuplets et de type Van der Waals entre eux [FRA90]. Pour Bi_2Te_3 , les atomes de bismuth sont liés à trois atomes de tellure du site 1 (distance interatomique de 3.12 Å) et trois atomes de tellure du site 2 (distance interatomique de 3.22 Å) [DRA58-1]. Le site 2 ne voyant que des liaisons avec le bismuth, il sera énergétiquement favorisé de sorte que le sélénium se placera préférentiellement sur ce site.

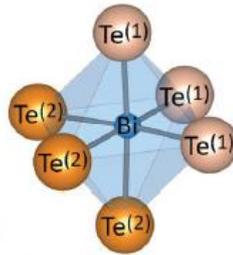


Figure 26 - Coordinance octaédrique des atomes de bismuth [WIT19].

Notons que la structure en feuillets ainsi que la faiblesse des liaisons Van der Waals entre les quintuplets rend le matériau facilement clivable sous forme monocristalline.

La structure cristalline, notamment sa symétrie et la nature des liaisons entre atomes, conditionne la structure électronique et phononique d'un composé. Ces structures sont présentées ci-dessous.

II.2.3 Structure de bande électronique

II.2.3.1. Propriétés générales

La structure électronique de Bi_2Te_3 et de ses cousins ternaires $\text{Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3$ a été largement discutée dans la littérature [HON18, MOH20, LAR02, LEE06, MIS97]. Puisqu'historiquement, le tellure de bismuth fut le premier étudié, nous décrivons d'abord sa structure de bande avant d'aborder les modifications apportées par l'ajout de sélénium dans le matériau.

Bi_2Te_3 est un semiconducteur à faible gap. Généralement, la largeur du gap considérée est de 0.16 eV [BLA57] à 0 K. Avec l'ajout de sélénium, la valeur du gap augmente linéairement de 160 meV à un peu plus de 300 meV où elle atteint un maximum à une composition proche de $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, Figure

27 [AUS57]. Ensuite, la largeur du gap décroît jusqu'à une valeur d'environ 270 meV pour Bi_2Se_3 . Qualitativement, la liaison $Te^1 - Bi$ possède une composante ionique de sorte qu'elle est plus forte que celle de la liaison covalente $Bi - Te^2$. Partant de Bi_2Te_3 , si le sélénium remplace le tellure du site 2, le sélénium étant plus électronégatif, il va renforcer cette liaison, c'est-à-dire diminuer sa longueur. Cela aura pour effet d'augmenter le gap. Une fois que les atomes de sélénium ont totalement remplis le site 2, ils vont se placer sur le site 1. Ils vont alors attirer l'électron de la liaison $Bi - Te^2$ plus proche de Bi et donc diminuer le gap [DRA58-1]. Les électrons de la couche 4p des atomes de sélénium contribuent aux bandes en plus des deux autres couches p évoquées précédemment [AFZ21] et leur contribution doit être ajoutée aux modèles numériques.

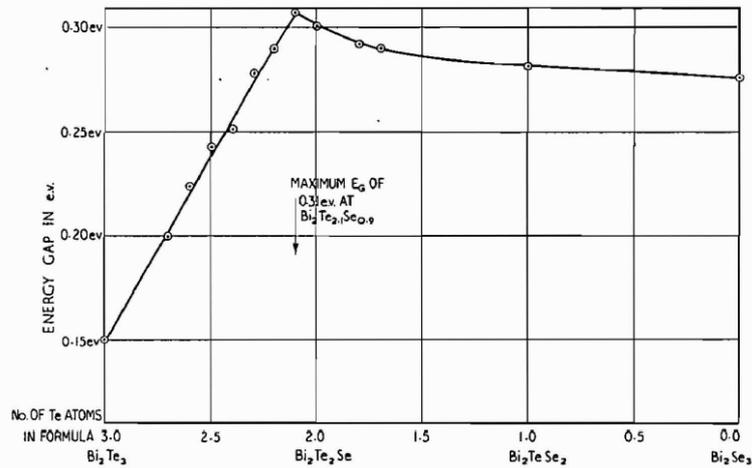


Figure 27 - Valeur du gap optique des matériaux $Bi_2(Te, Se)_3$ [AUS57]. Partant de 150 meV pour Bi_2Te_3 , le gap augmente linéairement jusqu'à pratiquement doubler pour une composition proche de Bi_2Te_2Se . Il décroît ensuite jusqu'à tendre vers une valeur de 270 meV pour Bi_2Se_3 .

Traisons maintenant de la forme des bandes. L'interaction spin-orbite joue un rôle critique dans la complexité de la structure de bande de Bi_2Te_3 , en positionnant les extrema des bandes en dehors des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin. Sans couplage spin-orbite, les calculs prédisent un gap direct et les maxima des bandes se situent au point de haute symétrie Γ , les bandes de conduction et de valence étant principalement composées des états 6p du Bi et 5p du Te respectivement [WIT19]. A la place, au point Γ , l'interaction spin-orbite diminue l'énergie des états 6p du Bi de sorte que le minimum de la bande de conduction descend vers le maximum de la bande de valence jusqu'à la croiser. Les orbitales 6p du bismuth et 5p du tellure s'hybrident alors et donnent lieu à une inversion des bandes [SHI15], imagée Figure 28. Concrètement, une partie de la bande de valence forme la bande de conduction, et vice-versa. Cette inversion décale le gap en dehors du point de haute symétrie Γ et complique la structure de bande du matériau puisqu'on ne peut alors plus considérer les bandes comme paraboliques. En revanche, c'est ce caractère particulier de Bi_2Te_3 qui est responsable de ses bonnes propriétés thermoélectriques et de ses propriétés d'isolant topologique [WIT20]. Sa structure de bande est représentée Figure 29.

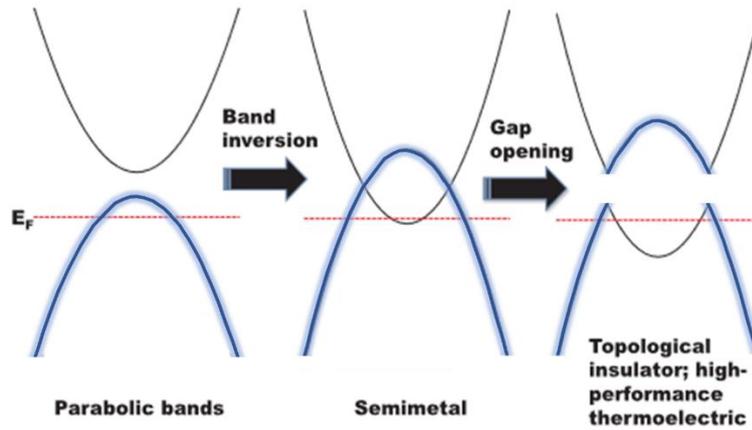


Figure 28 - Inversion des bandes due à un fort couplage spin orbite et à une hybridation des orbitales générant les bandes de valence et de conduction. Adapté de Shi et coll. [SHI15].

L'inversion des bandes dans Bi_2Te_3 déplace le maximum de la bande de valence (MBV) et le minimum de la bande de conduction (MBC) en dehors des points de haute symétrie, Figure 29, tandis que les deux extrema de Bi_2Te_2Se se situent en Γ . En réalité, Dai et coll. [DAI12] montrent que le couplage spin-orbite est aussi présent dans Bi_2Te_2Se , dans une moindre mesure, et engendre un décalage du MBV et du MBC dans la direction $\Gamma - Z$. Les différences entre les études ne sont pas rares et se poursuivent lorsque l'on parle de la forme des surfaces de Fermi.

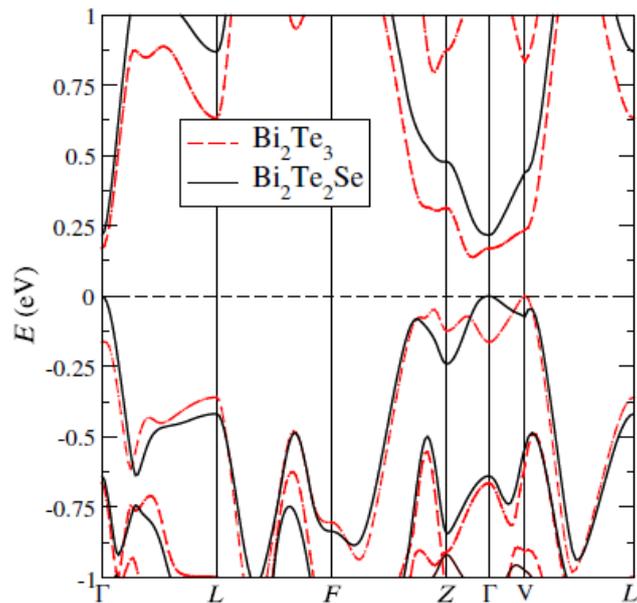


Figure 29 - Diagramme de bande de Bi_2Te_3 comparé à celui de Bi_2Te_2Se [SHI15].

Des études expérimentales des oscillations De Haas-van Alphen [TES63, MAL68] et Shubnikov-De Haas [KÖH76] au sein de Bi_2Te_3 suggèrent l'existence de six poches de porteurs majoritaires, à la fois pour le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. Toutefois, les calculs faits par Larson et coll. rendent seulement compte de deux vallées pour le MBC [LAR00] et Shi et coll. [SHI15] stipulent une surface de Fermi en forme de cloche. La difficulté à rendre compte de la structure électronique précise (largeur du gap, position des extrema dans la zone de Brillouin, ...) de ces matériaux a été discutée par Fang et coll. [FAN19]. Selon ces auteurs, ces difficultés sont dues en

partie à la prise en compte ou non du couplage spin-orbite dans les calculs, d'où les contradictions sur la localisation des maxima des bandes, discutées plus tôt. Avec l'amélioration des techniques de calcul, les hypothèses finissent toutefois par converger.

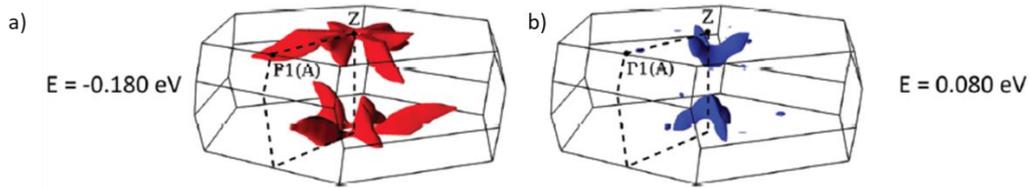


Figure 30 - Surfaces de Fermi de a) la bande de valence et b) la bande de conduction de Bi_2Te_3 . La première possède une structure de type fleur, composée de six poches de trous : des ellipsoïdes fortement allongées et déconnectées. La seconde est constituée de six petites poches électroniques ellipsoïdales [WIT19].

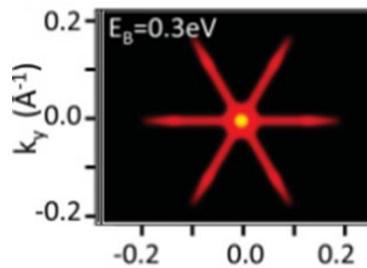


Figure 31 – Image de spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES) d'une surface iso énergie de Bi_2Te_2Se . Une structure de type fleur est observée avec la présence de six poches électroniques fortement allongées [NEU12].

Autour du minimum de la bande de conduction des semi-conducteurs de type n faiblement dopés Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 ($n_H = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), la surface de Fermi est composée de six petites poches électroniques ellipsoïdales pour Bi_2Te_3 , Figure 30b, et d'une poche électronique ellipsoïdale légèrement allongée centrée au point Γ de la zone de Brillouin pour Bi_2Se_3 [HER17, WIT19]. La surface de Fermi de Bi_2Te_3 type p est en revanche plus complexe, avec une structure de type fleur, composée de six poches de trous : des ellipsoïdes fortement allongées et déconnectées [HER17, WIT19], Figure 30a. Dans leur revue, Witting et coll. [WIT20] regroupent les masses effectives de densité d'état de ces deux composés : $m_{DE}^* = 1,06 m_0$ pour Bi_2Te_3 de type n , de même pour le type p et $m_{DE}^* = 0,24 m_0$ pour Bi_2Se_3 . Dans Bi_2Te_2Se , quelques images ARPES sont disponibles et montrent également la présence de six poches électroniques fortement allongées, Figure 31 [NEU12, KUS14]. Les bandes de conduction sont donc plus ou moins dispersives selon les directions, rendant les masses effectives et les mobilités des porteurs de charge anisotropes [AFZ21]. En résulte une anisotropie plus ou moins marquée des propriétés de transport du matériau, comme nous le verrons par la suite.

II.2.3.2. Etats de surface

Les éléments de la série $Bi_2(Te, Se)_3$ sont également connus pour leurs propriétés d'isolant topologique. Brièvement, un matériau est qualifié d'isolant topologique lorsqu'il est isolant dans son volume mais conducteur en surface. En 2005, Kane et Mele [KAN05] rapportent l'existence d'isolants topologiques particuliers : ils préservent la symétrie par renversement du temps et appartiennent à une nouvelle classe topologique nommée Z_2 . Les matériaux $Bi_2(Te, Se)_3$ en sont de parfaits exemples.

Dans ces composés, les atomes sont lourds (Z élevé) ce qui résulte en un fort couplage spin-orbite. En conséquence, les bandes s'inversent et le semi-conducteur devient topologiquement non trivial, c'est-à-dire qu'il appartient à une classe topologique différente de celle du vide, caractérisée par un invariant nommé invariant de Chern [BER84]. Lorsque le semi-conducteur est mis en contact du vide, la transition SC/vide se traduit par un changement de classe topologique. Ce changement abrupt de classe n'est pas autorisé, un état de surface est alors créé pour l'accommoder. Il clôt le gap et relie linéairement la bande de valence à la bande de conduction : on parle de cône de Dirac. La symétrie par renversement du temps ($t \rightarrow -t$) est conservée. En conséquence, les électrons de vecteur d'onde opposé \bar{k} et $-\bar{k}$ doivent avoir un spin opposé. Ces implications sur le spin ont un intérêt particulier pour des applications en spintronique ou optoélectronique.

Si Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 ont d'abord été suggérés pour ces propriétés d'isolant topologique [ZHA09, HSI09], leur faible gap de respectivement 160 meV [BLA57] et 220 meV [LAW17] rend l'observation expérimentale du cône de Dirac par des mesures des propriétés de transport difficile. En effet, observer les états de surface demande de s'affranchir des effets du volume et donc de réaliser des mesures à des températures extrêmement basses. Grâce à leur gap d'environ 300 meV , Bi_2Se_3 et Bi_2Te_2Se ont permis l'étude de ces états de surface à des températures raisonnablement basses. De plus, la contribution des états de surface à la conduction est plus de vingt fois plus grande dans Bi_2Te_2Se comparé à Bi_2Te_3 ou Bi_2Se_3 , à $1,6\text{ K}$ [REN10].

Des expériences de spectroscopie de photoémission résolue en angle ont été réalisées pour visualiser ce cône de Dirac. La position du point de Dirac - intersection entre les branches de spin up et down des états de surfaces - dépend du matériau, en particulier de ses défauts. Dans Bi_2Se_3 , il se situe dans le gap et est donc isolé des bandes de volume [XIA09]. A l'inverse, dans Bi_2Te_3 , le cône de Dirac se trouve dans une bande, ici la bande de valence [CHE10]. Dans ce cas, il ne peut être visualisé directement. Un dopage approprié du matériau permet alors de se délester de ce problème [CHE10, ARA12, CHE09].

Dans la kawazulite, le point de Dirac se situe aux abords de la bande de valence, centré sur le point de haute symétrie Γ [NEU12]. La Figure 32 montre des images ARPES de trois échantillons de kawazulite dont le dopage par les défauts naturels, et donc le potentiel chimique, diffère. Les paramètres de synthèse ayant été légèrement modifiés, le potentiel chimique est plus ou moins proche de la bande de conduction. Notons qu'il est également possible de réaliser de l'ARPES résolue en spin [ZHA21].

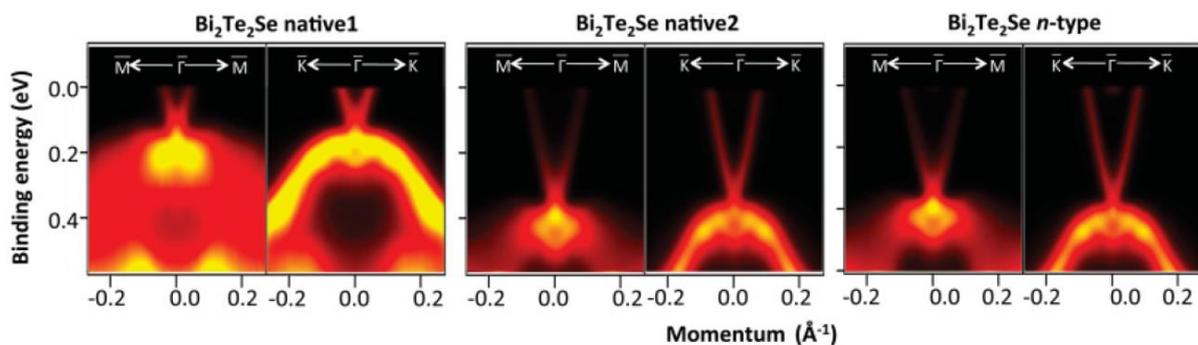


Figure 32 - Images obtenues par spectroscopie photoélectronique résolue en angle, sur trois échantillons de Bi_2Te_2Se [NEU12]. A cause de la complexité de la chimie des défauts dans ce matériau, les trois matériaux présentent différentes concentrations de porteurs de charge c'est-à-dire différents potentiels chimiques. Le cône de Dirac est alors plus ou moins visible.

II.2.4 Dynamique de réseau

La dynamique du réseau ou structure de bande phononique détermine les propriétés thermiques d'un matériau et notamment sa chaleur spécifique et sa conductivité thermique. La Figure 33a montre les courbes de dispersion de la kawazulite, obtenues par Shi et coll. [SHI15]. Il existe peu de différences entre elles et celles de Bi_2Te_3 , mis à part des fréquences et une vitesse du son légèrement plus élevées pour la kawazulite. Par exemple, dans la direction $\Gamma - Z$, la vitesse du son relevée sur un mode transverse dégénéré atteint 1994 m s^{-1} pour Bi_2Te_2Se et 1811 m s^{-1} pour Bi_2Te_3 [SHI15].

Les courbes de densité d'états, Figure 33b, suggèrent que le sélénium domine à hautes fréquences, ce qui est en accord avec sa masse plus faible. A contrario, la masse de l'atome de bismuth étant la plus élevée, il contribue majoritairement aux faibles fréquences. En général, la diffusion des porteurs de charge est assurée majoritairement par les phonons acoustiques [MAN58], c'est-à-dire la partie des basses fréquences. Toutefois, les modes optiques à basse fréquence contribuent à limiter la dispersion des phonons acoustiques et donc à diminuer leur vitesse et ainsi la conductivité thermique.

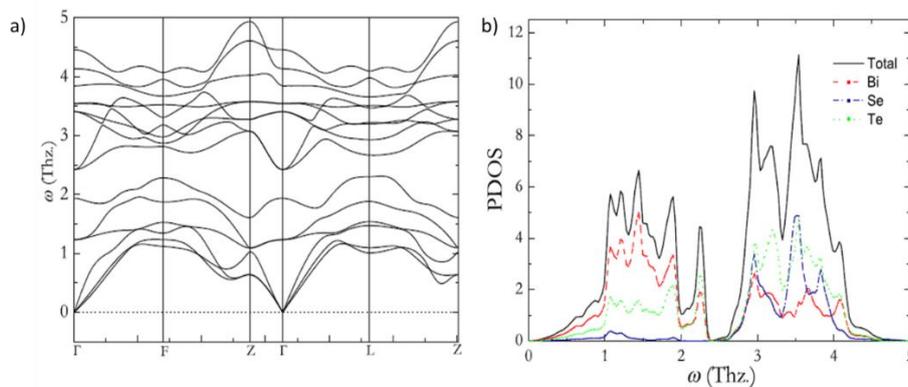


Figure 33 - Structure de bande phononique et densité d'états associée pour Bi_2Te_2Se , calculée grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité [SHI15].

La structure cristalline ainsi que les structures de bande électronique et phononique présentées ci-dessus sont théoriques et sont donc parfaites. En réalité, il existe des défauts électriquement actifs, de nature différente et en concentration variable selon la composition chimique, la température utilisée et la technique de synthèse employée. Leur connaissance est fondamentale car ils contribuent au dopage naturel du matériau et sont responsables des propriétés de transport électronique.

II.2.5 Chimie des défauts

Les composés binaires $Bi_2(Te, Se)_3$ présentent une chimie des défauts complexe qui est responsable des écarts à la stœchiométrie idéale observés. Ces défauts sont principalement des lacunes ou des défauts d'antisite. Lorsque ces défauts électriquement actifs sont ionisés, leur concentration conditionne la nature et la concentration des porteurs majoritaires du matériau : trous ou électrons.

Par exemple, les cristaux de Bi_2Te_3 possèdent usuellement un excès en bismuth. En effet, puisque l'énergie de vaporisation du tellure (53 kJ mol^{-1}) est bien plus faible que celle du bismuth (105 kJ mol^{-1}), la déviation de stœchiométrie engendrée par le protocole de synthèse aura tendance

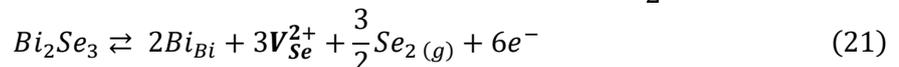
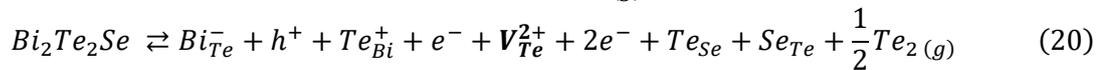
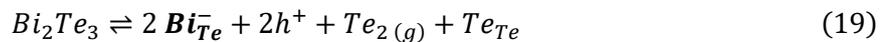
à favoriser un excès de bismuth [LIU11]. Le cristal peut tout d'abord accommoder cette déviation via la formation de lacunes de tellure V_{Te} . En outre, devant la faible différence d'électronégativité du bismuth et du tellure ($\chi_{Bi} = 2,02$, $\chi_{Te} = 2,1$), le bismuth peut facilement remplacer un atome de tellure, créant des défauts d'antisite Bi_{Te} , et vice versa avec Te_{Bi} [HAS11]. Certains de ces défauts sont donneurs comme V_{Te} et Te_{Bi} , d'autres accepteurs comme Bi_{Te} et leur compétition fait qu'expérimentalement, Bi_2Te_3 peut être un semiconducteur de type p comme de type n comme nous l'avons vu précédemment, même si le type p est le plus souvent obtenu avec une synthèse partant d'un mélange stœchiométrique [GOL58-1].

Dans la suite, les défauts seront notés avec leur charge. Ainsi, un défaut accepteur qui capte un électron est chargé négativement, comme par exemple Bi_{Te}^- . Un défaut doublement donneur d'électrons est chargé positivement comme V_{Te}^{2+} . Lorsqu'un atome de tellure se place sur le site du bismuth, le défaut associé est noté Te_{Bi}^+ . La charge de ces défauts simples peut s'expliquer en regardant le nombre d'électrons de valence des éléments chimiques ou le nombre d'électrons nécessaires pour remplir les états de valence vacants. La couche électronique externe du tellure est notée $5p^4$, celle du bismuth est la $6p^3$. Ainsi, là où un atome de bismuth partageait ses trois électrons de valence, une lacune de bismuth donne trois trous et s'écrit V_{Bi}^{3-} . Une lacune de tellure ne peut pas accepter deux électrons, elle est chargée V_{Te}^{2+} . Remplacer Te^{2-} par Bi^{3+} produit un trou tandis que remplacer Bi^{3+} par Te^{2-} produit un électron, d'où respectivement les défauts d'antisite Bi_{Te}^- et Te_{Bi}^+ .

Un défaut a une probabilité d'autant plus grande d'être présent au sein d'un matériau que son énergie de formation est faible. Le défaut dont l'énergie de formation est la plus faible est nommé défaut majoritaire. Des calculs numériques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT de l'anglais *Density Functional Theory*) permettent de calculer ces énergies à $T = 0 K$. La Figure 34 présente les résultats de Wang et coll. [WAN13] pour les trois tétradymites considérées. Etant donné que des écarts à la stœchiométrie existent, les calculs sont effectués pour des composés d'une part riches en bismuth et d'autre part riches en tellure/sélénium. Du côté riche en bismuth, Bi_2Te_3 aurait pour défaut majoritaire les défauts d'antisite Bi_{Te}^- tandis que son coté riche en tellure semble être dominé par les défauts d'antisite complémentaires Te_{Bi}^+ . Des énergies de formation similaires ont été obtenues par Scanlon et coll. [SCA12].

A mesure que l'on se rapproche du coté riche en sélénium sur le diagramme de phase $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$, c'est-à-dire lorsque x augmente dans $Bi_2Te_{3-x}Se_x$, la chimie des défauts change. L'énergie de formation des défauts d'antisite augmente et celle des lacunes est supprimée (de tellure comme de sélénium) [ZHU16]. Ainsi, au-delà d'environ $x = 0,06$, la formation des lacunes entre en compétition avec celle des défauts d'antisite [BIR58, GRE65]. Les composés sont tous de type n . Des revues rassemblent ces informations [WIT19, ZHU16].

Notons que les calculs présentés ici sont réalisés à $T = 0 K$. Or, lors de la montée en température pendant la synthèse des composés, les éléments chimiques tellure et sélénium ont tendance à s'évaporer, du fait de leur pression de vapeur saturante élevée. Ainsi, un gaz de tellure ou de sélénium se forme et, partant d'un liquide initialement stœchiométrique, le mélange s'appauvrit en Te/Se . De ce fait, la synthèse des composés fait presque toujours pencher la balance du côté riche en bismuth. Jia et coll. [JIA11, JIA12] et Drasar et coll. [DRA10] rendent compte de cela en synthétisant les informations issues des calculs et les observations expérimentales. Les défauts les plus probables sont identifiés et rassemblés sous la forme des équations suivantes, coté riche en bismuth :



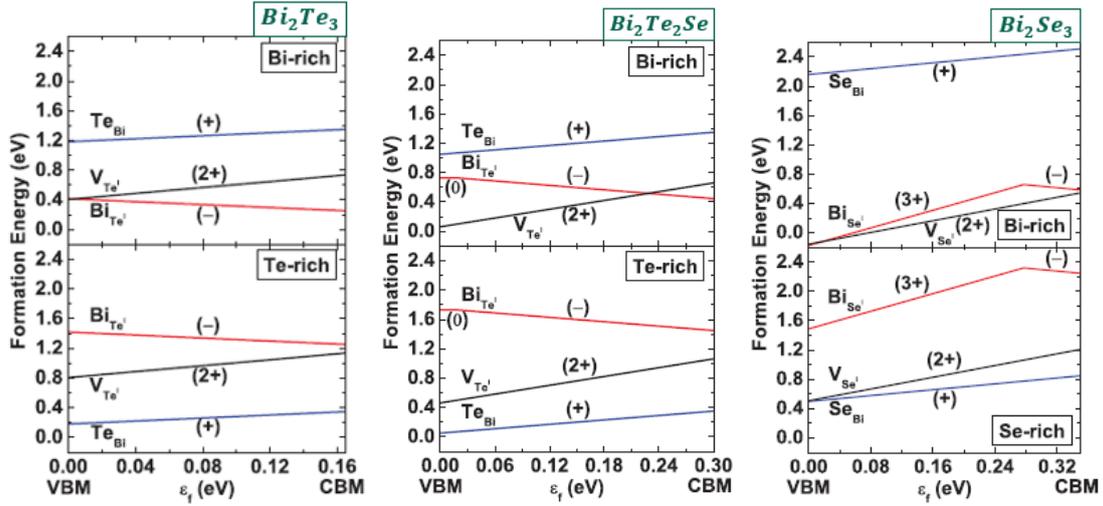
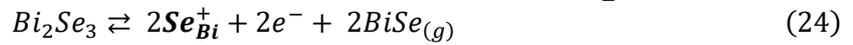
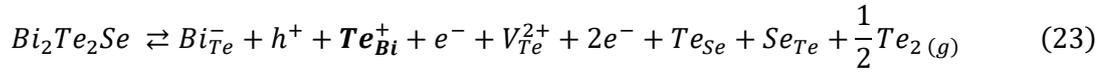
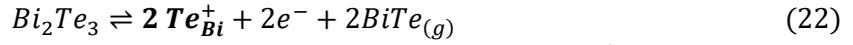


Figure 34 - Energies de formation des défauts dans Bi_2Te_3 , Bi_2Te_2Se et Bi_2Se_3 [WAN13]. VBM et CBM désignent respectivement le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. ϵ_F est le niveau de Fermi.

Du côté riche en tellure ou sélénium, l'excès de Te/Se résulte en des défauts d'antisite Te_{Bi}^+ et Se_{Bi}^+ respectivement. Les atomes de bismuth alors « chassés » de leur site se transforment en $BiTe_{(g)}$, second gaz le plus observé après $Te_{2(g)}$, lors de la formation de Bi_2Te_3 d'après Brebrick et Smith [BRE71]. Les équations de défauts se transforment en :



Les défauts majoritaires sont en gras. Notons qu'en présence de dopants, comme c'est usuellement le cas en thermoélectricité, les énergies de formation des défauts sont amenées à changer [JAN92, NAV91].

Puisqu'il est pratiquement impossible de synthétiser un cristal parfaitement stœchiométrique, la formation des défauts est inévitable. Le contrôle de leur concentration et leur reproductibilité représente également un défi, un simple changement de la vitesse de refroidissement lors de la synthèse pouvant induire des changements [NET20]. Certaines techniques expérimentales peuvent toutefois être mises en place comme les recuits de saturation [FLE88, ROW95] par exemple.

Les structures de bande électronique et phononique présentées plus tôt, ainsi que la formation des défauts natifs des composés, déterminent les valeurs des propriétés macroscopiques utiles en thermoélectricité, à savoir la résistivité électrique, le coefficient Seebeck et la conductivité thermique. Leurs valeurs seront discutées dans les paragraphes suivants. Devant le faible nombre d'études à ce sujet pour la kawazulite, nous nous attacherons à présenter les principaux résultats pour Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 .

II.3 Les tétradymites : matériaux thermoélectriques de choix

Bi_2Te_3 est le matériau thermoélectrique historique pour des applications autour de la température ambiante. Dans sa courte revue, considérant les meilleurs matériaux de la famille de Bi_2Te_3 de type n et p pour en faire un module thermoélectrique, Wright et coll. [WRI58] rapportent, en mode réfrigération, une température de $-63^\circ C$ côté froid pour une température fixée à $17^\circ C$ côté chaud, soit un abaissement de $80^\circ C$. Ce résultat montre le potentiel de ce matériau qui résulte de propriétés électriques et thermiques avantageuses : un fort coefficient Seebeck, une résistivité électrique modeste et une conductivité thermique faible.

Cette partie présentera les propriétés de transport électrique puis thermique de Bi_2Te_3 et de ses cousins plus riches en sélénium. Une attention particulière sera portée à l'anisotropie présente dans les composés.

II.3.1 Propriétés de transport

La maille cristalline des composés étudiés étant fortement allongée selon l'axe ternaire c et étant donné les différences de liaisons atomiques entre les atomes d'un même plan basal – ioniques – et ceux entre les plans – van der Waals, les composés $Bi_2(Te,Se)_3$ possèdent une anisotropie marquée. Ainsi, les coefficients de transport d'un cristal ne se réduisent plus à des scalaires mais deviennent des tenseurs d'ordre deux symétriques. Ces tenseurs possèdent deux composantes indépendantes dans le repère principal, compte tenu de la symétrie $R\bar{3}m$: une parallèle et une perpendiculaire à l'axe c . Par exemple, le tenseur résistivité électrique s'écrit :

$$\bar{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \rho_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \rho_{33} \end{pmatrix} \quad (25)$$

où ρ_{11} désigne la résistivité dans le plan basal (ab) c'est-à-dire perpendiculaire à l'axe c et ρ_{33} est la résistivité parallèle à l'axe c . La détermination de ces grandeurs nécessite de découper et d'orienter convenablement les cristaux. Les résultats sur Bi_2Te_3 montrent que le rapport d'anisotropie varie selon les échantillons entre 4,2 et 7,12 pour la résistivité électrique ($\frac{\rho_{33}}{\rho_{11}}$) et entre 1,73 et 3,24 pour la conductivité thermique ($\frac{\lambda_{11}}{\lambda_{33}}$) [FLE88-2]. Le coefficient Seebeck, quant à lui, se comporte de façon plutôt isotrope, aussi bien pour les composés de type p comme de type n . D'autres mesures d'anisotropie confirment ces données [GOL58-2, DEL61, ABR69]. Bien que les facteurs d'anisotropie sur la résistivité électrique et la conductivité thermique se compensent partiellement, le facteur d'anisotropie sur le facteur de mérite s'élève à deux ($\frac{Z_{11}}{Z_{33}} = 2$). Lorsque la mesure de propriétés thermoélectriques ne tient pas compte de la direction, elle donne rapidement lieu à un facteur de mérite ZT nettement surestimé, comme dans l'article de Zhu et coll. [ZHU22].

Dans son manuscrit de thèse, Fleurial [FLE88-2] indique que les écarts entre les facteurs d'anisotropie de deux échantillons de Bi_2Te_3 sont la conséquence d'une concentration de porteurs de charge différente d'un échantillon à l'autre, due aux écarts à la stœchiométrie mentionnés plus haut. Cela se répercute en particulier sur les valeurs de α et de ρ comme le montrent Witting et coll. [WIT19]. La conductivité électrique s'étale sur plus d'un ordre de grandeur et ils enregistrent une forte dispersion des valeurs du facteur de puissance, quel que soit le type du semi-conducteur. Au total, par exemple, entre deux échantillons Bi_2Te_3 de type n , le ZT peut passer d'environ 0,2 à plus de 0,8 à température ambiante. Avec l'ajout d'un peu de sélénium, dans $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$, $0 \leq x \leq 0,05$, les

résultats sont similaires : coefficient Seebeck isotrope et résistivité électrique plus de quatre fois plus grande parallèlement à l'axe cristallographique c [CAR95]. Dans Bi_2Se_3 , le coefficient Seebeck est décrit comme étant anisotrope avec un facteur d'anisotropie $\frac{\alpha_{11}}{\alpha_{33}}$ de l'ordre de 1,5 [STO92]. Selon Stordeur et coll. [STO92], cette anisotropie s'explique par un mécanisme de diffusion mixte, diffusion par des phonons acoustiques et par des impuretés ionisées. Menshikova et coll. [MEN21] soulignent qu'en réalité, ce phénomène de diffusion mixte apparaît avec les déviations à la stœchiométrie idéale présentes dans Bi_2Se_3 .

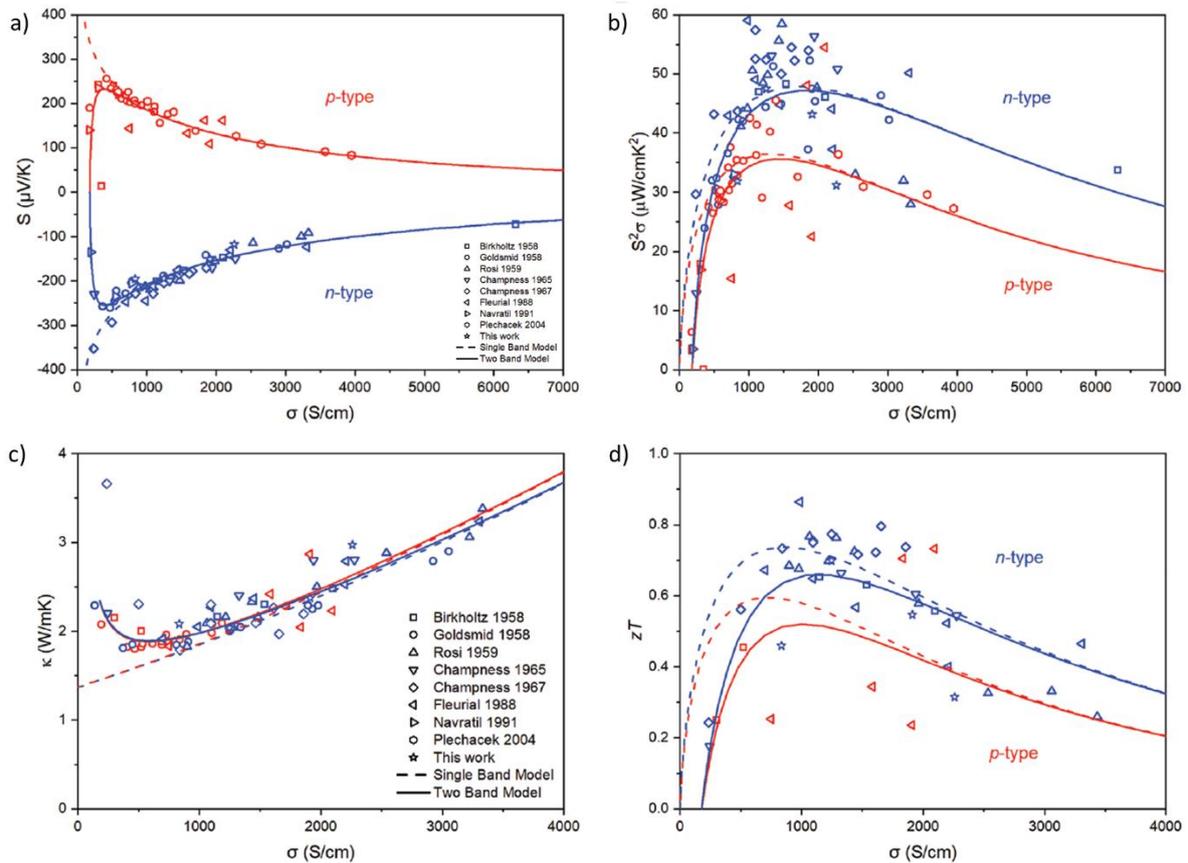


Figure 35 - Revue des valeurs à température ambiante de la dépendance en conductivité électrique de a) le coefficient Seebeck, b) le facteur de puissance, c) la conductivité thermique et d) le facteur de mérite d'échantillons de Bi_2Te_3 . Les écarts à la stœchiométrie engendrés par la forme du diagramme de phase résultent en des concentrations de porteurs de charge différentes et donc des propriétés de transport variables [WIT19].

Les coefficients galvanomagnétiques - coefficients de Hall et coefficients de magnétorésistance - sont également les composantes d'un tenseur du même nom. En particulier, pour la symétrie $R\bar{3}m$, il existe douze coefficients indépendants dont huit coefficients de magnétorésistance et deux coefficients de Hall (les deux derniers étant les résistivités électriques ρ_{11} et ρ_{33}) [DRA56]. Les coefficients de Hall sont notés ρ_{123} et $\rho_{312} = \rho_{231}$. Le premier indice désigne la direction selon laquelle la tension de Hall est mesurée, le second est celle dans laquelle le courant électrique est injecté et le dernier désigne la direction d'application du champ magnétique \vec{B} . Ces coefficients galvanomagnétiques peuvent être calculés en utilisant l'équation de transport de Boltzmann, les relations de dispersion décrivant la ou les bandes de valence ou de conduction (selon que le cristal est de type p ou n) et en prenant en compte les mécanismes de diffusion des porteurs de charge. En particulier, Drabble et Wolfe [DRA56] montrent que les coefficients de Hall sont reliés à l'inverse de la concentration de porteurs de charge (p ou n) par :

$$\rho_{ijk} = \frac{r_{Hijk}}{pe} \text{ ou } \rho_{ijk} = -\frac{r_{Hijk}}{ne} \quad (26)$$

pour $\{i, j, k\} \in \{1, 2, 3\}$, où r_{Hijk} est un réel positif nommé facteur de Hall qui dépend de la structure de bande et des mécanismes de diffusion. Les douze coefficients galvanomagnétiques ont été mesurés à 77 K par Drabble [DRA58-2] sur des cristaux de Bi_2Te_3 de type p et par Drabble et coll. [DRA58-3] sur des cristaux de Bi_2Te_3 de type n . En supposant que les phonons acoustiques sont responsables de la diffusion des porteurs de charge et en adoptant un modèle à bande parabolique à six vallées, ils ont obtenu :

$$\text{Pour } Bi_2Te_3 \text{ de type } p \quad \begin{cases} r_{H123} = 0,514 \\ r_{H312} = 1,06 \end{cases} \quad (27)$$

$$\text{Pour } Bi_2Te_3 \text{ de type } n \quad \begin{cases} r_{H123} = 0,326 \\ r_{H312} = 0,670 \end{cases} \quad (28)$$

Ainsi, les r_{Hijk} sont nettement différents dans les deux directions cristallographiques et dévient également significativement de l'unité, valeur généralement admise en thermoélectricité. Notons, en outre, que ces facteurs sont calculés à partir de matériaux possédant une certaine concentration de porteurs de charge, respectivement $p = 3,03 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $n = 4,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Un échantillon de concentration de porteurs de charge différente verra son niveau de Fermi translaté (plus profondément dans les bandes si n ou p augmente et vers la bande interdite dans le cas contraire) et la surface de Fermi associée aura une forme différente. Ceci est vrai dans Bi_2Te_3 de type p comme de type n , ainsi que dans Bi_2Se_3 . La Figure 36 présente leur surface de Fermi pour des concentrations de porteurs de charge différentes. Plus cette concentration est élevée, plus le niveau de Fermi rentre dans les bandes et plus la surface de Fermi devient anisotrope. En conséquence, la relation de dispersion décrivant la forme des bandes sera modifiée, et donc les r_{Hijk} aussi. Par exemple, dans Bi_2Te_3 de type p , passant d'une concentration $p = 3,03 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à $p = 1,1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, r_{H123} passe de 0,514 à 0,410 et r_{H312} passe de 1,06 à 1,04 [DRA58-2]. Ces variations de r_{Hijk} avec n devraient être moins élevées pour Bi_2Se_3 étant donné que l'anisotropie de sa surface de Fermi est moins marquée bien que toujours présente. Dans Bi_2Te_2Se , la Figure 31 révèle une surface de Fermi en forme de fleur, et l'anisotropie de la structure de bande est ainsi à prendre en compte.

Les tétradymites : matériaux thermoélectriques de choix

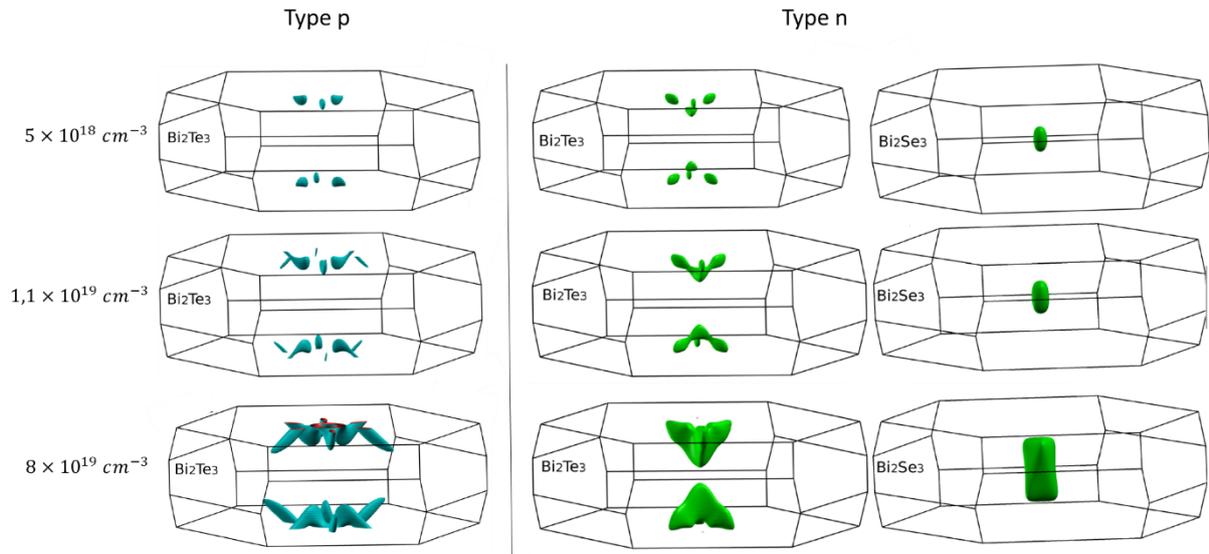


Figure 36 - Surface de Fermi des composés Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 de type p (première colonne) et de type n (deuxième colonne) pour trois concentrations de porteurs de charge différentes (Pr. Bartłomiej Wiendlocha, communication privée).

S'il est plutôt aisé, dans un monocristal, d'associer mesures et directions cristallographiques. Dans un polycristal en revanche, chaque grain possède une orientation préférentielle. Puisque les grandeurs macroscopiques mesurées sont la moyenne des grandeurs sur chaque grain, les propriétés de transport devraient alors être isotropes. Toutefois, la méthode de synthèse induit presque toujours une texturation des échantillons, notamment l'étape de densification par SPS (Spark Plasma Sintering). En résulte un certain facteur d'anisotropie et une méconnaissance des valeurs des facteurs de Hall associés, à concentration de porteurs de charge fixée.

Les propriétés de transport présentées ci-dessus concernent les composés binaires Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 . Leurs propriétés de transport peuvent être optimisées grâce à l'ajout de dopants. Les études rapportant l'effet de tels éléments chimiques sur ces propriétés sont résumées ci-après.

II.3.2 Dopage

Bi_2Te_3 est un matériau pouvant être de type p comme de type n, selon qu'il soit riche en bismuth ou en tellure respectivement. Si la concentration de porteurs de charge est souvent de quelques 10^{19} cm^{-3} [ABR69], il est théoriquement possible d'obtenir un régime intrinsèque où la concentration de porteurs se limite à 10^{17} - 10^{18} cm^{-3} . Ce régime peut être recherché dans les trois matériaux d'intérêt pour observer la conduction issue des bandes de surface et donc étudier leur état topologique. L'utilisation de dopants peut en faciliter l'obtention. De plus, l'ajout volontaire d'impuretés dans un matériau thermoélectrique permet souvent d'en optimiser les propriétés, notamment via le contrôle de la concentration de porteurs de charge. La Figure 37 regroupe les principaux dopants accepteurs et donneurs dans Bi_2Te_3 , via la courbe de Ioffe-Pisarenko. Le modèle à bande parabolique simple (Annexe 3) décrit correctement le comportement des matériaux dopés, qui montrent une masse effective de densité d'état $m_{DE}^* = 1,06 m_0$, à l'exception de l'étain dont le comportement s'écarte de la courbe.

Les tétradymites : matériaux thermoélectriques de choix

Les dopants utilisés dans ces tétradymites seront présentés ci-après. Une revue sur les dopants accepteurs et donneurs dans les matériaux binaires sera l'objet des parties une et deux respectivement. S'en suivra une présentation des quelques articles sur le dopage à l'étain dans la kawazulite.

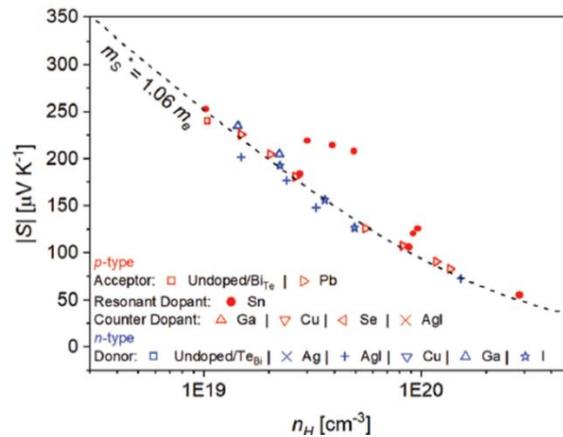


Figure 37 - Courbe de Ioffe-Pisarenko à 300 K de Bi_2Te_3 de type n comme p. Les composés dopés suivent le modèle à bande parabolique simple qui indique une masse effective de densité d'états $m_{DE}^* = 1,06 m_0$ [WIT19], à l'exception de l'étain.

II.3.2.1 Les dopants accepteurs

Les dopants accepteurs ne manquent pas dans la famille des tétradymites. Dans Bi_2Te_3 , le plomb est le plus utilisé, mais on peut également citer les éléments chimiques Mg , Cr , Mn , Cu , Ge et Sn . Son homologue à base de sélénium, Bi_2Se_3 , a pu être rendu de type p grâce à l'utilisation du calcium. Ses concurrents sont le cuivre et le thallium ainsi que des dopants communs au tellure de bismuth à savoir Mg , Mn et Pb .

Dans Bi_2Te_3 , le dopage au plomb a été largement étudié [BIS89, BOH18, HAN17, PLE98, PLE04, SHE04, SUS84]. Plecháček et coll. [PLE04] ont montré que le coefficient Seebeck d'un monocristal de $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Te}_3$ est positif sur une large gamme de concentration en plomb. Les résultats qu'ils ont obtenus sont présentés Figure 38. Pour les faibles concentrations en plomb, le coefficient Seebeck est de l'ordre de $200 \mu\text{V K}^{-1}$ à température ambiante. Son maximum est d'ailleurs atteint autour de cette température, ce qui en fait un semiconducteur potentiellement adapté à des applications thermoélectriques autour de 300 K, sous réserve que sa conductivité thermique reste faible.

Les différences de limite de solubilité entre ces différents éléments sont importantes mais peuvent s'expliquer par le caractère n ou p de Bi_2Te_3 . La nature et la concentration des défauts majoritaires varient grandement d'un cristal à l'autre, expliquant probablement les différences observées.

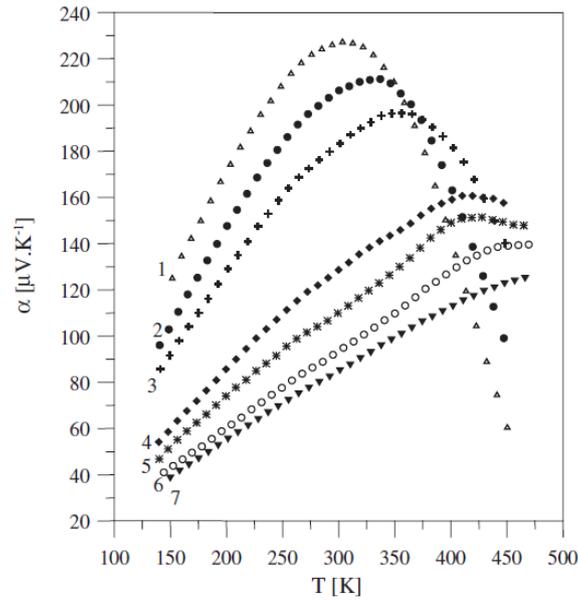


Figure 38 - Coefficient Seebeck en fonction de la température, pour des monocristaux de Bi_2Te_3 dopés au plomb. Les correspondances matériau / numéro sont données dans le tableau suivant [PLE04].

Echantillon	$c_{Pb} (10^{25} m^{-3})$	x	$\rho (\mu\Omega m)$	$p (10^{19} cm^{-3})$
1	0	0	16,90	0,76
2	0,34	0,0006	9,87	1,04
3	0,96	0,0016	7,19	1,36
4	3,79	0,0064	4,36	2,84
5	5,87	0,0099	3,77	4,23
6	8,13	0,0137	2,80	6,06
7	9,41	0,0159	2,53	6,98

Tableau 3- Données tirées de l'article de Plecháček et coll. [PLE04] sur les alliages Bi_2Te_3 dopés au plomb. Les concentrations de plomb ont été converties en la stœchiométrie correspondante avec $V_{maille} = 507 \text{ \AA}^3$ [LOS10].

D'autres dopants ont également été testés avec plus ou moins de succès.

L'étain donne un trou s'il se place dans le réseau cristallin originellement occupé par le bismuth [HOR91]. Si ce n'est pas le cas, il peut former une phase secondaire électriquement neutre. Cette phase est un septuplet du même groupe d'espace que Bi_2Te_3 et existe avec d'autres éléments chimiques comme le germanium [FRA90], lequel est un très bon dopant dans Bi_2Te_3 , avec un ZT de 0,95 à 300K obtenu pour $Bi_{1,95}Ge_{0,05}Te_3$ [SIN18]. L'étain est également une impureté résonante c'est-à-dire qu'elle apporte des états aux abords de la bande de valence qui s'hybrident avec elle. Des témoins de ce caractère sont une variation inhabituelle du coefficient Seebeck avec la concentration de porteurs de charges et une chute importante de leur mobilité [ZHI98].

Han et coll. [HAN13] ont synthétisé des polycristaux de Bi_2Te_3 dopés au chrome de deux façons différentes. La première est la substitution de bismuth par le dopant. Pour la seconde, ils ont choisi d'ajouter du chrome en gardant le rapport stœchiométrique initial de $\frac{2}{3}$ pour $\frac{Bi}{Te}$. Cette dernière donne de meilleurs cristaux d'un point de vue thermoélectrique. Bien que le coefficient Seebeck diminue légèrement, ils obtiennent une plus faible résistivité électrique et conductivité thermique que le matériau binaire, si bien que le facteur de mérite est amélioré. Pour $Bi_2Cr_{0,01}Te_3$, le ZT atteint une valeur de 0,65 à une température de 350 K. Wu et Yen [WU18] exploitèrent également deux manières

de doper des monocristaux de Bi_2Te_3 . La première est la classique substitution du bismuth par du cuivre. Pour la seconde, ils ont choisi l'alliage $CuTe_2$ comme dopant. Des matériaux de type p ou n ont été obtenus. Lorsque le cuivre substituait le bismuth, l'alliage était toujours de type p . Leur meilleur échantillon de type p possédait un ZT de 1,2 à température ambiante, contre 0,7 pour leur Bi_2Te_3 de type p .

Des impuretés magnétiques peuvent également être utilisées comme dopant. Dans leur article, Hor et coll. [HOR10] mesurèrent le coefficient Seebeck de monocristaux de $Bi_{2-x}Mn_xTe_3$ ($0 \leq x \leq 0,09$). Si l'ajout de manganèse fait chuter le coefficient Seebeck vers des valeurs évoquant un comportement métallique, des mesures de susceptibilité montrent un comportement ferromagnétique des alliages dès $x = 0,04$. Le dopage en manganèse induit de légers changements dans la forme des états de surface du matériau et peut se révéler utile pour leur étude.

Certains dopants accepteurs dans Bi_2Te_3 le sont aussi dans Bi_2Se_3 . Le manganèse engendre un changement de type de monocristaux, de n à p entre $x = 0,03$ et $x = 0,05$, lorsque le manganèse est placé sur le site du bismuth [CHO12]. Le cuivre est identifié par Sobczak et coll. [SOB18] comme un potentiel bon candidat pour la thermoélectricité. Toutefois, des calculs *ab initio* combinés à des observations en microscopie électronique en transmission (MET) sur des monocristaux de Bi_2Se_3 montrent la formation de phases secondaires de type Cu_2Se ou $Cu_3Bi_2Se_3$. Certaines de ces phases ne possèdent pas de gap de van der Waals et conduisent à une structure cristalline désordonnée observée en MET [SOB18]. Le plomb et le manganèse sont identifiés comme dopants accepteurs par Gao et coll., tout comme le calcium et le magnésium [GAO14]. Le magnésium a également fait l'objet d'une étude par Androulakis et Beciragic [AND13]. Toutefois, dans ces deux articles, un excès de sélénium a été intentionnellement induit afin d'augmenter le coefficient Seebeck. Les conclusions de ces articles doivent donc être nuancées, car l'excès de sélénium modifie la formation des défauts présentée plus haut pour les composés stœchiométriques.

Dans la même famille que le magnésium se trouve le calcium. Lui aussi très utilisé dans Bi_2Se_3 , Hor et coll. [HOR09] montrèrent qu'il s'agit d'un dopant accepteur. Des topographies en microscopie à effet tunnel sur des monocristaux dopés et non dopés ont permis la détection de défauts triangulaires chargés. Certains d'entre eux sont chargés négativement ce qui est cohérent avec l'hypothèse d'atomes de calcium s'étant substitués aux atomes de bismuth. D'autres, chargés positivement, ont été identifiés, comme des lacunes de sélénium, lesquelles sont moins nombreuses en présence de calcium. Ainsi, la concentration de porteurs de charge passe de $8 \times 10^{17} cm^{-3}$ pour le binaire de type n à $1 \times 10^{19} cm^{-3}$ pour le type p dopé au calcium ($x = 0,05$). Bien que le calcium n'apporte pas d'amélioration significative sur les propriétés thermoélectriques à température ambiante, il est utilisé afin d'obtenir un semiconducteur intrinsèque. Wang et coll. [WAN10] montrèrent ainsi qu'il est possible d'obtenir une densité de porteurs de charge de $1 \times 10^{17} cm^{-3}$ dans un matériau dopé au calcium, de type n ou p . Cela permet d'observer les états de surface de Bi_2Se_3 . La réduction de la concentration des lacunes de sélénium grâce au dopage a également été observée pour Bi_2Se_3 dopé au thallium [JAN09]. Identifié comme dopant accepteur, sa présence diminue la concentration d'électrons mais un changement de type n à p n'a pas pu être obtenu bien que les concentrations utilisées aient été pourtant assez élevées (jusqu'à $x = 0,1$ en Tl sur le site du Bi). En revanche, la mobilité des électrons augmente significativement avec l'ajout de thallium conduisant à un accroissement du facteur de puissance de 25% à température ambiante pour $x = 0,1$.

Les dopants mentionnés ci-dessus sont presque toujours utilisés en substitution du bismuth. Des éléments chimiques peuvent également se situer dans les gaps de van der Waals ou créer des phases secondaires, certaines occasionnant des perturbations de l'arrangement périodique cristallin

via la formation par exemple de septuplets par exemple. Les dopants modifient la formation des défauts chimiques et ainsi influent sur la concentration de porteurs de charge.

II.3.2.2 Les dopants donneurs

En vue de la fabrication d'un module thermoélectrique, de bons matériaux de type n doivent également être obtenus autour de la température ambiante.

Comme mentionné plus haut, le cuivre est un dopant divalent. Wu et Yen dopent des monocristaux de Bi_2Te_3 avec l'alliage Cu_2Te . Leur meilleur échantillon, $(Cu_2Te)_{0,09}(Bi_2Te_3)_{0,91}$, possède un ZT de 1 à 300 K [WU18]. Ils observèrent des précipités de formule Cu_7Te_5 sous forme de lamelles localisées aux joints de grain d'une matrice de Bi_2Te_3 . La diffusion des phonons aux joints de grain est donc accrue ce qui diminue la conductivité thermique du réseau et le facteur de puissance augmente car la concentration des lacunes de tellure augmente. De façon similaire, l'indium est classé comme dopant divalent par Lošťák et coll. [LOS90] dans Bi_2Se_3 . Partant d'un monocristal binaire, de faibles concentrations en indium conduisent à une diminution (en valeur absolue) du coefficient Seebeck *i.e.* vers un comportement davantage métallique. Des mesures effet Hall confirment l'augmentation de la concentration de porteurs de charge. Entre $x = 0,2$ et $x = 0,3$, la tendance s'inverse et les monocristaux $Bi_{2-x}In_xSe_3$ davantage dopés voient leur coefficient Seebeck augmenter (en valeur absolue) contrairement à leur concentration de porteurs de charge.

Dans une étude menée par Byun et coll. [BYU19], le magnésium, le calcium, le strontium et le baryum sont utilisés comme des impuretés dans Bi_2Te_3 . La Figure 39 compare des propriétés de transport électrique pour des polycristaux dopés avec $x = 0,01$ sur le site du bismuth. Le magnésium s'est révélé comme le plus prometteur. Le polycristal $Bi_{1,99}Mg_{0,01}Te_3$ possède un ZT de 0,8 à 350K contre 0,4 pour leur binaire de type n . Cela est une conséquence de l'augmentation de la concentration de porteurs de charge par rapport au matériau binaire qui améliore le coefficient Seebeck ainsi que la conductivité électrique. Ajouté à cela, la conductivité thermique de réseau passe de $1,4 Wm^{-1}K^{-1}$ à $1 Wm^{-1}K^{-1}$ à température ambiante. Cette diminution est attribuée à la diffusion des phonons par les défauts ponctuels créés par le dopant, qui occupent les sites interstitiels ou les sites entre quintuplets.

R_H , n_H , and μ_H values at 300 K for $AE_{0,01}Bi_{1,99}Te_3$ (AE = Mg, Ca, Sr, Ba) in comparison with pristine Bi_2Te_3 .

Nominal composition	R_H (cm ³ C)	n_H (10 ¹⁹ cm ⁻³)	μ_H (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
Bi_2Te_3	-0.38	1.66	262
$Mg_{0,01}Bi_{1,99}Te_3$	-0.17	3.63	213
$Ca_{0,01}Bi_{1,99}Te_3$	-0.39	1.60	180
$Sr_{0,01}Bi_{1,99}Te_3$	-0.26	2.43	241
$Ba_{0,01}Bi_{1,99}Te_3$	-0.29	2.14	257

Figure 39 - Résistance de Hall, concentration de porteurs de charge et leur mobilité pour Bi_2Te_3 dopé. Tableau issu de [BYU19].

Le gallium est cité par Horak et coll. [HOR83] comme donneur dans des monocristaux de Bi_2Se_3 , présent sous sa forme ionisée Ga^+ . Après analyse de mesures de propriétés électriques, ils concluent sur l'insertion des atomes de gallium dans des sites interstitiels à l'intérieur des quintuplets d'atomes. Notons que les synthèses ont été réalisées avec un excès de sélénium. Le Tableau 4 récapitule la littérature présentée ci-dessus.

Les tétradymites : matériaux thermoélectriques de choix

Bien que les dopants soient majoritairement accepteurs ou donneurs - comme le plomb - le magnésium et le calcium sont donneurs dans Bi_2Te_3 et accepteurs dans Bi_2Se_3 . Quel serait leur comportement dans Bi_2Te_2Se ? Ce composé ternaire est plus proche de Bi_2Te_3 en termes de composition chimique. Doit-on choisir les dopants en fonction des résultats obtenus pour Bi_2Te_3 ou le sélénium pèse-t-il plus lourd dans la balance au niveau de la création des défauts chimiques et donc dans le type de dopant à utiliser ? Jusqu'à l'heure, aucune étude ne présente l'influence de divers dopants sur les propriétés thermoélectriques de la kawazulite, sous forme monocristalline comme polycristalline. La littérature se réduit au dopage à l'étain – lequel est présenté ci-dessous - ou aux composés binaires et hors stœchiométrie.

Dopant	Bi_2Te_3	Bi_2Se_3
Mg	[BYU19]	[GAO14], [AND13]
Ca	[BYU19]	[GAO14], [HOR09], [WAN10]
Pb	[BOH18], [SUS84], [PLE04]	[GAO14]
Mn	[HOR10]	[CHO10], [GAO14]
Tl		[JAN09]
Cu	[WU18], [WU18]	[SOB18]
In		[LOS90]
Ga		[HOR83]
Ge	[FRA90], [SIN18], [WU17]	
Cr	[HAN13]	
Sn	[HOR91], [ZHI98]	

Tableau 4 - Liste des dopants étudiés dans Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 . En vert les dopants accepteurs et en orange les dopants donneurs.

II.3.2.3 Dopage à l'étain de Bi_2Te_2Se

Le nombre d'articles sur les dopants dans Bi_2Te_2Se est à ce jour très restreint. Ce matériau était en effet très peu étudié car ces homologues binaires possédaient déjà de très bonnes propriétés thermoélectriques. Il y a de cela une décennie, la découverte expérimentale des états de surface a permis à la kawazulite de susciter un regain d'intérêt. Toutefois, ces états sont observables lorsque le semiconducteur est peu dopé et à basse température. Etant donné que les défauts intrinsèques à la kawazulite le dopent de type n , certaines études utilisent un dopant accepteur afin de compenser les défauts natifs.

Le dopant de référence pour cela est l'étain. Dans son étude, Fuccillo et coll. [FUC13] font croître des monocristaux par méthode Bridgman, avec différentes concentrations d'étain. Les échantillons les plus faiblement dopés ont un comportement similaire au composé ternaire. De faibles quantités d'étain ne sont donc pas capables de compenser les nombreuses lacunes de tellure, le défaut majoritaire donneur de deux électrons. Entre $x = 0,005$ et $x = 0,01$, la formation de défauts Sn_{Bi}^- est suffisamment importante et engendre une transition de type n à type p . C'est donc autour de ces concentrations que la compensation doit être cherchée afin d'observer les états de surface de Bi_2Te_2Se . Dans une étude similaire, la concentration de porteur de charge d'un monocristal de kawazulite dopé à l'étain atteint les 10^{15} cm^{-3} à 150 K [KUS14]. Ceci fut confirmé par Bogusławski et

coll. [BOG17]. Des images ARPES ainsi que des mesures des oscillations Shubnikov-de Haas ont montré la qualité de la méthode de synthèse pour l'étude des états de surfaces. Enfin, des calculs de structure de bande mettent en avant le comportement unique de l'étain : il semble induire la création d'un niveau résonant aux abords de la bande de valence du composé. La faible concentration de porteurs de charge ainsi que la forte résistivité électrique observée en seraient la conséquence.

Cette caractéristique particulière de l'étain est également mise en avant par Wiendlocha [WIE16]. Dans son article, des calculs de structures de bande mettent en évidence la formation d'un niveau résonant par l'étain. Situé aux abords de la bande de valence, il induit une distorsion de la densité d'états électroniques près du maximum de la bande de valence, Figure 40. Avec l'ajout d'une impureté acceptrice comme le calcium, il est possible de ramener le niveau de Fermi dans le niveau résonant. D'après l'Equation (14), le coefficient Seebeck serait alors accru. L'étain pourrait donc être également un bon dopant pour la thermoélectricité. L'aluminium et le gallium ont aussi été identifiés comme éventuels dopants résonants.

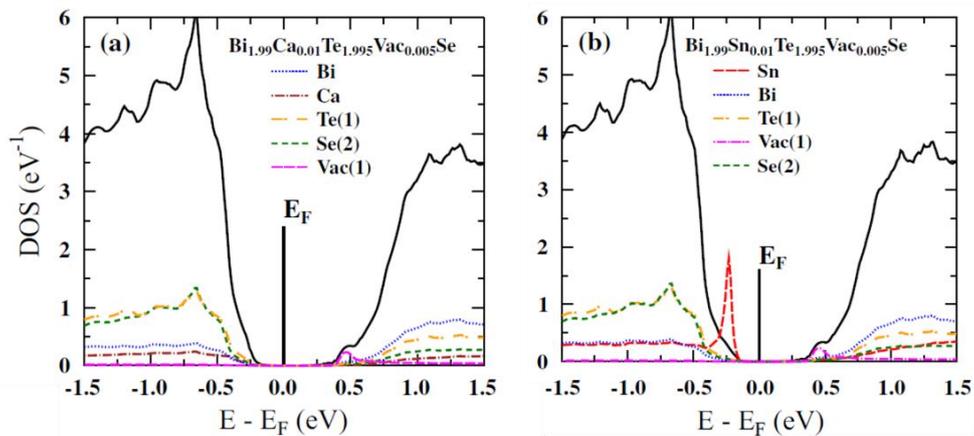


Figure 40 - Densité d'états électroniques de la kawazulite dopée a) au calcium et b) à l'étain [WIE17]. La densité d'états électroniques partielle de l'étain montre un pic de forte intensité aux abords de la bande de valence, suggérant la présence d'une bande d'impureté résonante.

Notons que les études expérimentales mentionnées ici ([FUC13], [KUS14], [BOG17]) présentent des résultats sur des monocristaux de kawazulite, obtenus par méthode Bridgman. Or, d'après l'état de l'art sur le diagramme de phase, la présence d'un fuseau rend l'utilisation de cette méthode périlleuse. Lors de la cristallisation à la température du liquidus, des phases riches en sélénium peuvent apparaître. Le lingot obtenu serait alors inhomogène, expliquant les différences de propriétés électriques observées par Fuccillo et coll. [FUC13] le long des échantillons issus d'une même croissance [FUC13]. Des analyses chimiques seraient utiles pour lever le voile sur ce fait.

II.4 Conclusion

Les principales propriétés des matériaux Bi_2Te_3 , Bi_2Te_2Se et Bi_2Se_3 ont été présentées. Sur le diagramme de phase pseudo-binaire $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$, la présence d'un domaine d'existence de la kawazulite, situé à 33% de Bi_2Se_3 , n'est pas actée, certains articles faisant état d'une solution solide sur l'intervalle complet des concentrations. Des études de propriétés de transport (gap optique, coefficient Seebeck, conductivité thermique) révèlent pourtant sa position particulière dans la famille des tétradymites mais les similitudes dans leur structure cristalline rendent l'analyse des caractérisations physico-chimique des traditionnelles méthodes (DRX par exemple) difficile. En effet, ils appartiennent au même groupe d'espace, caractérisé par un enchainement de feuillets : des quintuplets d'atomes sont séparés par un gap de van der Waals. La direction d'empilement c est presque dix fois plus longue que les autres directions ce qui engendre une anisotropie des propriétés de transport. En plus de cette anisotropie, les propriétés de transport dépendent grandement des défauts natifs formés dans chacun de ces matériaux. Si Bi_2Te_2Se et Bi_2Se_3 sont de type n , Bi_2Te_3 peut être de type n comme de type p selon la concentration des défauts majoritaires présents (Bi_{Te}^- et Te_{Bi}^+). La méthode de synthèse est donc primordiale pour ces composés, un bon contrôle des paramètres expérimentaux étant nécessaire pour assurer la reproductibilité des résultats.

Outre la synthèse des composés binaires et ternaire de base, l'ajout de dopants a généralement permis d'augmenter le facteur de mérite ZT . Dans Bi_2Te_3 , les principaux dopants accepteurs et donneurs sont respectivement le plomb et le magnésium. Mais le plus prometteur est l'étain, qui semble créer un niveau résonant dans Bi_2Te_3 aux abords des bandes de valence. Pour exploiter correctement son influence sur le coefficient Seebeck, il est nécessaire de positionner le niveau de Fermi aux abords du niveau résonant et donc de faire appel à un second dopant accepteur comme par exemple, le plomb. Des calculs KKR-APC (Korringa-Kohn-Rostoker et Approximation Potentielle Cohérente) semblent indiquer un comportement similaire dans Bi_2Te_2Se mais les preuves expérimentales manquent à ce jour. Etant donné que ce matériau a été très peu étudié au-delà de la température ambiante, nous avons entrepris une étude détaillée de ses propriétés de transport sur une large gamme de température afin de déterminer si le Sn induit bien un niveau résonant dans ce composé et si tel est le cas, s'il est possible d'améliorer ces propriétés thermoélectriques via l'ajout d'un second dopant accepteur. Cette étude est au cœur du chapitre 3 suivant.

II.5 Références

- [ABR69] Abrikosov, N. K., Bankina, V. F., Poretskaya, L. V., Shelimova, L. E. & Skudnova, E. V. Semiconducting II–VI, IV–VI, and V–VI Compounds. *Springer US* (1969).
- [AFZ21] Afzal, M. A. & Naqib, S. H. A DFT based first-principles investigation of optoelectronic and structural properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. *Physica Scripta* **96**, 045810 (2021).
- [AND13] Androulakis, J. & Beciragic, E. Robust p-type behavior in polycrystalline, ball-milled, magnesium-doped Bi_2Se_3 . *Solid State Communications* **173**, 5-8 (2013).
- [ARA12] Arakane, T., Sato, T., Souma, S., Kosaka, K., Nakayama, K., Komatsu, M., Takahashi, T., Ren, Z., Segawa, K. & Ando, Y. Tunable Dirac cone in the topological insulator $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$. *Nature Communications* **3**, 636 (2012).
- [AUS57] Austin, I. G. & Sheard, A. Some Optical Properties of Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 Alloys. *Journal of Electronics and Control* **3**, 236-237 (1957).
- [BAB17] Babanly, M. B., Chulkov, E. V., Aliev, Z. S., Shevelkov, A. V. & Amiraslanov, I. R. Phase diagrams in materials science of topological insulators based on metal chalcogenides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **62**, 1703-1729 (2017).
- [BAN64] Bankina, V. F. & Abrikosov, N. Kh. The Bi_2Se_3 - Bi_2Te_3 system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 509-512 (1964).
- [BIR58] Birkholz, U. Untersuchung der intermetallischen Verbindung Bi_2Te_3 sowie der festen Lösungen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ und $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ hinsichtlich ihrer Eignung als Material für Halbleiter-Thermoelemente. *Zeitschrift für Naturforschung A* **13**, 780-792 (1958).
- [BIS89] Biswas, S. & Bhattacharya, R. Two Valence Subbands in Single Crystals of Bismuth Telluride Doped with Lead and Its Electrical Properties. *Physica status solidi* **151**, 193-201 (1989).
- [BLA57] Black, J., Conwell, E. M., Seigle, L. & Spencer, C. W. Electrical and optical properties of some $\text{M}_2^{\text{V-B}}\text{N}_3^{\text{VI-B}}$ semiconductors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2**, 2406251 (1957).
- [BLA61] Bland, J. A. & Basinski, S. J. The crystal structure of $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. *Canadian Journal of Physics* **39**, 1040-1043 (1961).
- [BOG17] Bogusławski, J., Kowalczyk, M., Iwanowski, P., Hruban, A., Diduszko, R., Piotrowski, K., Dybko, K., Wojciechowski, T., Aleszkiewicz, M. & Sotor, J. Exploiting nonlinear properties of pure and Sn-doped $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ for passive Q-switching of all-polarization maintaining ytterbium- and erbium-doped fiber lasers. *Scientific Reports* **7**, 7428 (2017).
- [BOH18] Bohra, A. K., Bhatt, R., Singh, A., Bhattacharya, S., Basu, R., Mashram, K. N., Sarkar, S. K., Bhatt, P., Patro, P. K., Aswal, D. K., Muthe, K. P. & Gadkari, S. C. Transition from n- to p-type conduction concomitant with enhancement of figure-of-merit in Pb doped bismuth telluride: Material to device development. *Materials & Design* **159**, 127-137 (2018).
- [BOU96] Bouanani, H. G., Eddike, D., Liautard, B. & Brun, G. Solid state demixing in Bi_2Se_3 - Bi_2Te_3 and Bi_2Se_3 - In_2Se_3 phase diagrams. *Materials Research Bulletin* **31**, 17787 (1996).
- [BRE69] Brebrick, R. F. Homogeneity ranges and Te_2 -pressure along the three-phase curves for $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{c})$ and a 55-58 at.% Te, peritectic phase. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **30**, 719-731 (1969).
- [BRE71] Brebrick, R. F. & Smith, F. T. J. Partial and Total Vapor Pressures over Molten Bi_2Te_3 . *Journal of the Electrochemical Society* **118**, 991 (1971).
- [BYU19] Byun, S., Cha, J., Zhou, C., Lee, Y. K., Lee, H., Park, S. H., Lee, W. B. & Chung, I. Unusual n-type thermoelectric properties of Bi_2Te_3 doped with divalent alkali earth metals. *Journal of Solid State Chemistry* **269**, 396-400 (2019).
- [CAR92] Carlé, M. Elaboration de solutions solides monocristallines du système ternaire (Bi, Te, Se) : étude de leurs propriétés thermoélectriques. Thèse (1992).
- [CHA67] Champness, C. H., Muir, W. B. & Chiang, P. T. Thermoelectric properties of n-type Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 alloys. *Canadian Journal of Physics* **45**, 3611-3626 (1967).

Références

- [CHE09] Chen, Y. L., Analytis, J. G., Chu, J.-H., Liu, Z. K., Mo, S.-K., Qi, X. L., Zhang, H. J., Lu, D. H., Dai, X., Fang, Z., Zhang, S. C., Fisher, I. R., Hussain, Z. & Shen, Z.-X. Experimental Realization of a Three-Dimensional Topological Insulator, Bi_2Te_3 . *Science* **325**, 178-181 (2009).
- [CHE10] Chen, Y. L., Chu, J.-H., Analytis, J. G., Liu, Z. K., Igarashi, K., Kuo, H.-H., Qi, X. L., Mo, S. K., Moore, R. G., Lu, D. H., Hashimoto, M., Sasagawa, T., Zhang, S. C., Fisher, I. R., Hussain, Z. & Shen, Z. X. Massive Dirac Fermion on the Surface of a Magnetically Doped Topological Insulator. *Science* **329**, 659-662 (2010).
- [CHI86] Chitroub, M. Etude des propriétés thermoélectriques de Bi_2Te_3 et des alliages Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 en fonction des écarts à la stœchiométrie. Thèse (1986).
- [CHO12] Choi, Y. H., Jo, N. H., Lee, K. J., Lee, H. W., Jo, Y. H., Kajino, J., Takabatake, T., Ko, K.-T., Park, J.-H., & Jung, M. H. Simple tuning of carrier type in topological insulator Bi_2Se_3 by Mn doping. *Applied Physics Letters* **101**, 152103 (2012).
- [CUL48] Cülloty, B. Synthese und Charakterisierung thermoelektrischer Nanostäbe. *Metals Technology* **15**, 1 (1948).
- [DAI12] Dai, X.-Q., Zhao, B., Zhao, J.-H., Li, Y.-H., Tang, Y.-N. & Li, N. Robust surface state of intrinsic topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ thin films: a first-principles study. *Journal of Physics: Condensed Matter* **24**, 035502 (2012).
- [DEL61] Delves, R. T., Bowley, A. E., Hazelden, D. W. & Goldsmid, H. J. Anisotropy of the Electrical Conductivity in Bismuth Telluride. *Proceedings of the Physical Society* **78**, 838-844 (1961).
- [DRA10] Drasar, C., Lostak, P. & Uher, C. Doping and Defect Structure of Tetradymite-Type Crystals. *Journal of Electronic Materials* **39**, 2162-2164 (2010).
- [DRA56] Drabble, J. R. & Wolfe, R. Anisotropic Galvanomagnetic Effects in Semiconductors. *Proceedings of the Physics Society B* **69**, 1101-1108 (1956).
- [DRA58-1] Drabble, J. R. & Goodman, C. H. L. Chemical bonding in bismuth telluride. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **5**, 142-144 (1958).
- [DRA58-2] Drabble, J. R. Galvanomagnetic Effects in p-Type Bismuth Telluride. *Proceedings of the Physics Society* **72**, 380-390 (1958).
- [DRA58-3] Drabble, J. R., Groves, R. D. & Wolfe, R. Galvanomagnetic Effects in n-Type Bismuth Telluride. *Proceedings of the Physics Society* **71**, 430-443 (1958).
- [DUM73] Dumon, A., Lichanot, A. & Gromb, S. Propriétés électroniques du séléniure de bismuth Bi_2Se_3 fritté : domaine d'existence. *Journal de Chimie Physique* **70**, 1546-1554 (1973).
- [DUM87] Dumas, J. F., Brun, G., Liautard, B., Tedenac, J. C. & Maurin, M. New contribution in the study of the Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 system. *Thermochimica Acta* **122**, 135-141 (1987).
- [FAN19] Fang, T., Li, X., Hu, C., Zhang, Q., Yang, J., Zhang, W., Zhao, X., Singh, D. J. & Zhu, T. Complex Band Structures and Lattice Dynamics of Bi_2Te_3 -Based Compounds and Solid Solutions. *Advanced Functional Materials* **29**, 1900677 (2019).
- [FLE88] Fleurial, J. P., Gailliard, L., Triboulet, R., Scherrer, H. & Scherrer, S. Thermal properties of high quality single crystals of bismuth telluride - Part I: Experimental characterization. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **49**, 1237-1247 (1988).
- [FLE88-2] Fleurial, J. P. Elaboration et caractérisation de monocristaux de Bi_2Te_3 de haute qualité : optimisation de leurs propriétés thermoélectriques. Thèse (1988).
- [FOU53] Fournet, G. Étude de la loi de Vegard. *Journal de Physique Le Radium* **14**, 374-380 (1953).
- [FRA90] Frangis, N., Kuypers, S., Manolikas, C., Van Tendeloo, G., Van Landuyt, J. & Amelinckx, S. Continuous series of one-dimensional structures in compounds based on M_2X_3 (M =Sb, Bi; X =Se, Te). *Journal of Solid State Chemistry* **84**, 314-334 (1990).
- [FUC13] Fuccillo, M. K., Jia, S., Charles, M. E. & Cava, R. J. Thermoelectric Properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ Compensated by Native Defects and Sn Doping. *Journal of Electronic Materials* **42**, 1246-1253 (2013).
- [GAO14] Gao, Y.-B., He, B., Parker, D., Androulakis, I. & Heremans, J. P. Experimental study of the valence band of Bi_2Se_3 . *Physical Review B* **90**, 125-204 (2014).

Références

- [GOL56] Goldsmid, H. J. The Thermal Conductivity of Bismuth Telluride. *Proceedings of the Physical Society B* **69**, 203-209 (1956).
- [GOL58-1] Goldsmid, H. J. The Electrical Conductivity and Thermoelectric Power of Bismuth Telluride. *Proceedings of the Physical Society* **71**, 633-646 (1958).
- [GOL58-2] Goldsmid, H. J., Sheard, A. R. & Wright, D. A. The performance of bismuth telluride thermojunctions. *British Journal of Applied Physics* **9**, 365-370 (1958).
- [GRE65] Greenaway, D. L. & Harbeke, G. Band structure of bismuth telluride, bismuth selenide and their respective alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **26**, 1585-1604 (1965).
- [HAN13] Han, M.-K., Ryu, H. & Kim, S.-J. Effect of Chromium Doping on the Thermoelectric Properties of Bi_2Te_3 : $\text{Cr}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ and $\text{Cr}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$. *Journal of Electronic Materials* **42**, 2758-2763 (2013).
- [HAN17] Han, M.-K., Jin, Y., Lee, D.-H. & Kim, S.-J. Thermoelectric Properties of Bi_2Te_3 : CuI and the Effect of Its Doping with Pb Atoms. *Materials* **10**, 1235 (2017).
- [HAS11] Hashibon, A. & Elsässer, C. First-principles density functional theory study of native point defects in Bi_2Te_3 . *Physical Review B* **84**, 144-117 (2011).
- [HER17] Heremans, J. P., Cava, R. J. & Samarth, N. Tetradymites as thermoelectrics and topological insulators. *Nature Reviews Materials* **2**, 17049 (2017).
- [HON18] Hong, M., Chen, Z.-G. & Zou, J. Fundamental and progress of Bi_2Te_3 -based thermoelectric materials. *Chinese Physics B* **27**, 048403 (2018).
- [HOR83] Horák, J., Lošťák, P. & Montaner, A. Point defects in Ga-doped Bi_2Se_3 single crystals. *Physica Status Solidi (b)* **119**, K17-K21 (1983).
- [HOR91] Horák, J., Lošťák, P. & Geurts, J. Bi_2Te_3 Crystals Heavily Doped with Tin Atoms. *Physica Status Solidi* **167** 2, 459-464 (1991).
- [HOR09] Hor, Y. S., Richardella, A., Roushan, P., Xia, Y., Checkelsky, J. G., Yazdani, A., Hasan, M. Z., Ong, N. P. & Cava, R. J. p-type Bi_2Se_3 for topological insulator and low-temperature thermoelectric applications. *Physical Review B* **79**, 195-208 (2009).
- [HOR10] Hor, Y. S., Roushan, P., Beidenkopf, H., Seo, J., Qu, D., Checkelsky, J. G., Wray, L. A., Hsieh, D., Xia, Y., Xu, S.-Y., Qian, D., Hasan, M. Z., Ong, N. P., Yazdani, A. & Cava, R. J. Development of ferromagnetism in the doped topological insulator $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$. *Physical Review B* **81**, 195-203 (2010).
- [HSI09] Hsieh, D., Xia, Y., Qian, D., Wray, L., Meier, F., Dil, J. H., Osterwalder, J., Patthey, L., Fedorov, A. V., Lin, H., Bansil, A., Grauer, D., Hor, Y. S., Cava, R. J. & Hasan, M. Z. Observation of Time-Reversal-Protected Single-Dirac-Cone Topological-Insulator States in Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 . *Physical Review Letters* **103**, 146401 (2009).
- [HUG59] Mc Hugh, J. P. & Tiller, W. A. Solid-Liquid Phase Equilibria in the Pseudo-binary System Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 . *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* **215** (1959).
- [HUN19] Hung, N. T., Nugraha, A. R. T. & Saito, R. Designing high-performance thermoelectrics in two-dimensional tetradymites. *Nano Energy* **58**, 743-749 (2019).
- [JAN92] Jansa, L., Lošťák, P., Šrámková, J. & Horák, J. The change of the electric conductivity type in crystals of $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$ solid solutions. *Journal of Materials Science* **27**, 6062-6066 (1992).
- [JAN09] Janiček, P., Drašar, Č., Beneš, L. & Lošťák, P. Thermoelectric properties of TI-doped Bi_2Se_3 single crystals. *Crystal Research and Technology* **44**, 505-510 (2009).
- [JAR15] Jariwala, B., Shah, D. & Ravindra, N. M. Transport Property Measurements in Doped Bi_2Te_3 Single Crystals Obtained via Zone Melting Method. *Journal of Electronic Materials* **44**, 1509-1516 (2015).
- [JAW09] Jaworski, C. M., Kulbachinskii, V. & Heremans, J. P. Resonant level formed by tin in Bi_2Te_3 and the enhancement of room-temperature thermoelectric power. *Physical Review B* **80**, 233201 (2009).
- [JIA11] Jia, S., Ji, H., Climent-Pascual, E., Fucillo, M. K., Charles, M. E., Xiong, J., Ong, N. P. & Cava, R. J. Low-carrier-concentration crystals of the topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. *Physical Review B* **84**, 235206 (2011).

Références

- [JIA12] Jia, S., Beidenkopf, H., Drozdov, I., Fucillo, M. K., Seo, J., Xiong, J., Ong, N. P., Yazdani, A. & Cava, R. J. Defects and high bulk resistivities in the Bi-rich tetradymite topological insulator $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{2-x}\text{Se}$. *Physical Review B* **86**, 165119 (2012).
- [KAN05] Kane, C. L. & Mele, E. J. \mathbb{Z}_2 Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect. *Physical Review Letters* **95**, 146802 (2005).
- [KAN17] Kang, Y., Zhang, Q., Fan, C., Hu, W., Chen, C., Zhang, L., Yu, F., Tian, Y. & Xu, B. High pressure synthesis and thermoelectric properties of polycrystalline Bi_2Se_3 . *Journal of Alloys and Compounds* **700**, 223-227 (2017).
- [KÖH76] Köhler, H. Non-Parabolic E(k) Relation of the Lowest Conduction Band in Bi_2Te_3 . *Physica status solidi (b)* **73**, 95-104 (1976).
- [KÖR30] Körber, F. & Haschimoto, U. Zur Kenntnis des Zweistoffsystems Wismut-Tellur. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **188**, 114-126 (1930).
- [KOR56] Konorov, P. P. Avtoreferat dissertatsii kandidata fiziko-matematicheskikh nauk. *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki* **26** 7, 1394 (1956).
- [KUS14] Kushwaha, S. K., Gibson, Q. D., Xiong, J., Pletikosic, I., Weber, A. P., Fedorov, A. V., Ong, N. P., Valla, T. & Cava, R. J. Comparison of Sn-doped and nonstoichiometric vertical-Bridgman-grown crystals of the topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. *Journal of Applied Physics* **115**, 143708 (2014).
- [LAR00] Larson, P., Mahanti, S. D. & Kanatzidis, M. G. Electronic structure and transport of Bi_2Te_3 and BaBiTe_3 . *Physical Review B* **61**, 8162-8171 (2000).
- [LAR02] Larson, P., Greanya, V. A., Tonjes, W. C., Liu, R., Mahanti, S. D. & Olson, C. G. Electronic structure of Bi_2X_3 (X=S, Se, Te) compounds: comparison of theoretical calculations with photoemission studies. *Physical Review B* **65**, 085108 (2002).
- [LAW17] Lawal, A., Shaari, A., Ahmed, R. & Jarkoni, N. Sb_2Te_3 crystal a potential absorber material for broadband photodetector: A first-principles study. *Results in Physics* **7**, 2302-2310 (2017).
- [LEE06] Lee, S. & von Allmen, P. Tight-binding modeling of thermoelectric properties of bismuth telluride. *Applied Physics Letters* **88**, 022107 (2006).
- [LIU11] Liu, W.-S., Zhang, Q., Lan, Y., Chen, S., Yan, X., Zhang, Q., Wang, H., Wang, D., Chen, G. & Ren, Z. Thermoelectric Property Studies on Cu-Doped n-type $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ Nanocomposites. *Advanced Energy Materials* **1**, 577-587 (2011).
- [LOS90] Lošťák, P., Beneš, L., Civiš, S. & Süßmann, H. Preparation and some physical properties of $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$ single crystals. *Journal of Materials Science* **25**, 277-282 (1990).
- [LOS10] Lošťák, P., Drašar, Č., Bachan, D., Beneš, L. & Krejčová, A. Defects in $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ single crystals. *Radiation Effects and Defects in Solids* **165**, 211-215 (2010).
- [MAL68] Mallinson, R. B., Rayne, J. A. & Ure, R. W. de Haas-van Alphen Effect in n-type Bi_2Te_3 . *Physical Review* **175**, 1049-1056 (1968).
- [MAN58] Mansfield, R. & Williams, W. The Electrical Properties of Bismuth Telluride. *Proceedings of the Physical Society* **72**, 733-741 (1958).
- [MAO18] Mao, C., Tan, M., Zhang, L. Wu, D., Bai, W. & Liu, L. Experimental reinvestigation and thermodynamic description of Bi-Te binary system. *Calphad* **60**, 81-89 (2018).
- [MEN21] Menshikova, S. I. & Rogacheva, E. I. Effect of deviation from stoichiometry on transport and mechanical properties of Bi_2Se_3 polycrystals. *Low Temperature Physics* **47**, 134-140 (2021).
- [MI13] Mi, J.-L., Bremholm, M., Bianchin, M., Borup, K., Johnsen, S., Sondergaard, M., Guan, D., Hatch, R. C., Hofmann, P. & Iversen, B. B. Phase Separation and Bulk p-n Transition in Single Crystals of $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ Topological Insulator. *Advanced Materials* **25**, 889-893 (2013).
- [MIL62] Miller, G. R., Li, C.-Y. & Spencer, C. W. Properties of Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 Alloys. *Journal of Applied Physics* **34** (1962).
- [MIS97] Mishra, S. K., Satpathy, S. & Jepsen, O. Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide. *Journal of Physics: Condensed Matter* **9**, 461-470 (1997).

Références

- [MOH20] Mohyedin, M. Z., Taib, M. F. M., Radzwan, A., Shaari, A., Mustaffa, M., Haq, B. U. & Yahya, M. Z. A. First principles study of the effect of spin-orbit coupling on thermoelectric properties of Bismuth telluride. *Computational and Theoretical Chemistry* **1182**, 112851 (2020).
- [MÖN05] Mönkemeyer, K. Über Tellur-Wismut. *Zeitschrift für anorganische Chemie* **46**, 415-422 (1905).
- [NAV91] Navrátil, J., Lošťák, P. & Horák, J. Transport Coefficient of Gallium-doped Bi₂Te₃ Single Crystals. *Crystal Research and Technology* **26**, 675-681 (1991).
- [NET20] Netsou, A.-M., Muzychenko, D. A., Dausy, H., Chen, T., Song, F., Schouteden, K., Van Bael, M. J. & Van Haesendonck, C. Identifying Native Point Defects in the Topological Insulator Bi₂Te₃. *ACS Nano* **14**, 13172-13179 (2020).
- [NEU12] Neupane, M., Xu, S.-Y., Wray, L. A., Petersen, A., Shankar, R., Alidoust, N., Liu, C., Fedorov, A., Ji, H., Allred, J. M., Hor, Y. S., Chang, T.-R., Jeng, H.-T., Lin, H., Bansil, A., Cava, R. J. & Hasan, M. Z. Topological surface states and Dirac point tuning in ternary topological insulators. *Physical Review B* **85**, 235406 (2012).
- [NIE15] Nielsen, M. B., Parisiades, P., Madsen, S. R. & Bremholm, M. High-pressure phase transitions in ordered and disordered Bi₂Te₂Se. *Dalton Transactions* **44**, 14077-14084 (2015).
- [NOH08] Noh, H.-J., Koh, H., Oh, S.-J., Park, J.-H., Kim, H.-D., Rameau, J. D., Valla, T., Kidd, T. E., Johnson, P. D. & Hu, Y. Spin-orbit interaction effect in the electronic structure of Bi₂Te₃ observed by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Europhysics Letters* **81**, 57006 (2008).
- [OKA16] Okamoto, H., Schlesinger, M. E. & Mueller, E. M. Alloy Phase Diagrams. *ASM International* **89** (2016).
- [OKA94] Okamoto, H. The Bi-Se (Bismuth-Selenium) System. *JPE* **15**, 195-201 (1994).
- [PAR13] Parravano, N. Il sistema bismuto-selenio. *Gazzetta Chimica Italiana* **43**, 201-209 (1913).
- [PER95] Perrin, D. Elaboration de monocristaux de la solution solide Bi₄₀Te₅₄Se₆ par les méthodes Bridgman et « Traveling Heater Method ». Thèse (1995).
- [PLE98] Plecháček, T., Lošťák, P., Navrátil, J. & Černohorský, T. Optical Properties of Pb-Doped Bi₂Te₃ Single Crystals. *Crystal Research and Technology* **33**, 911-921 (1998).
- [REN10] Ren, Z., Taskin, A. A., Sasaki, S., Segawa, K. & Ando, Y. Large bulk resistivity and surface quantum oscillations in the topological insulator Bi₂Te₂Se. *Physical Review B* **82**, 241-306 (2010).
- [ROS59] Rosi, F. D., Abeles, B. & Jensen, R. V. Materials for thermoelectric refrigeration. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **10**, 191-200 (1959).
- [ROW95] Rowe, D. M. CRC handbook of thermoelectrics – Bismuth Telluride, Antimony Telluride and their solid solutions. *CRC Press* **19**, (1995).
- [SAT57] Satterthwaite, C. B. & Ure, R. W. Electrical and thermal properties of Bi₂Te₃. *Physical review* **108**, 5, 1164 (1957).
- [SCA12] Scanlon, D. O., King, P. D. C., Singh, R. P., de la Torre, A., Walker, S. McK., Balakrishnan, G., Baumberger, F. & Catlow, C. R. A. Controlling Bulk Conductivity in Topological Insulators: Key Role of Anti-Site Defects. *Advanced Materials* **24**, 2154-2158 (2012).
- [SHE04] Shelimova, L. E., Karpinskii, O. G., Konstantinov, P. P., Avilov, E. S., Kretova, M. A. & Zemskov, V. S. Crystal Structures and Thermoelectric Properties of Layered Compounds in the ATe–Bi₂Te₃ (A = Ge, Sn, Pb) Systems. *Inorganic Materials* **40**, 451-460 (2004).
- [SHI15] Shi, H., Parker, D., Du, M.-H. & Singh, D. J. Connecting Thermoelectric Performance and Topological-Insulator Behavior: Bi₂Te₃ and Bi₂Te₂Se from First Principles. *Physical Review Applied* **3**, 014004 (2015).
- [SID08] Sidorko, V. R., Goncharuk, L. V. & Antonenko, R. V. Thermodynamic properties of bismuth sesquiselenide and sesquitelluride and their solid solutions. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **47**, 234-241 (2008).
- [SIN18] Singh, N. K., Pandey, J., Acharya, S. & Soni, A. Charge carriers modulation and thermoelectric performance of intrinsically p-type Bi₂Te₃ by Ge doping. *Journal of Alloys and Compounds* **746**, 350-355 (2018).

Références

- [SOB18] Sobczak, K., Strak, P., Kempisty, P., Wolos, A., Hruban, A., Materna, A. & Borysiuk, J. Electronic and structural properties of Bi_2Se_3 : Cu. *Physical Review on Materials* **2**, 044203 (2018).
- [SOK07] Sokolov, O. B., Skipidarov, S. Ya., Duvankov, N. I. & Shabunina, G. G. Phase relations and thermoelectric properties of alloys in the Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 system. *Inorganic Materials* **43**, 8-11 (2007).
- [STO92] Stordeur, M., Ketavong, K. K., Priemuth, A., Sobotta, H. & Riede, V. Optical and Electrical Investigations of n-Type Bi_2Se_3 Single Crystals. *physica status solidi (b)* **169**, 505-514 (1992).
- [STR61] Strieter, F. J. Growth of single crystal bismuth telluride. *Advanced Energy Conversion* **1**, 125-127 (1961).
- [SUS84] Süßmann, H., Priemuth, A. & Pröhl, U. Doping properties of Pb and Ge in Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 . *Physica Status Solidi* **82**, 561-567 (1984).
- [TES63] Testardi, L. R., Stiles, P. J. & Burstein, E. De Haas-van Alphen and high field galvanomagnetic studies of the Bi_2Te_3 valence band structure. *Solid State Communications* **1**, 28-34 (1963).
- [WAN10] Wang, Z., Lin, T., Wei, P., Liu, X., Dumas, R., Liu, K. & Shi, J. Tuning carrier type and density in Bi_2Se_3 by Ca-doping. *Applied Physics Letters* **97**, 042112 (2010).
- [WAN13] Wang, L.-L., Huang, M., Thimmaiah, S., Alam, A., Bud'ko, S. L., Kaminski, A., Lograsso, T. A., Canfield, P. & Johnson, D. D. Native defects in tetradymite $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{3-x})$ topological insulators. *Physical Review B* **87**, 125303 (2013).
- [WIE60] Wiese, J. R. & Muldrew, L. Lattice constants of Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 solid solution alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **15**, 13-16 (1960).
- [WIE16] Wiendlocha, B. Resonant Levels, Vacancies, and Doping in Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, and Bi_2Se_3 Tetradymites. *Journal of Electronic Materials* **45**, 3515-3531 (2016).
- [WIT19] Witting, I. T., Chasapis, T. C., Ricci, F., Peters, M., Heinz, N. A., Hautier, G. & Snyder, G. J. The Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride. *Advanced Electronic Materials* **5**, 1800904 (2019).
- [WIT20] Witting, I. T., Ricci, F., Chasapis, T. C., Hautier, G. & Snyder, G. J. The Thermoelectric Properties of n-Type Bismuth Telluride: Bismuth Selenide Alloys $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. *Research* **2020**, 1-15 (2020).
- [WRI58] Wright, D. A. Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride and its Alloys. *Nature* **181**, 834-834 (1958).
- [WU17] Wu, H., Chen, B.-Y. & Cheng, H.-Y. The p-n conduction type transition in Ge-incorporated Bi_2Te_3 thermoelectric materials. *Acta Materialia* **122**, 120-129 (2017).
- [WU18] Wu, H.-J. & Yen, W.-T. High thermoelectric performance in Cu-doped Bi_2Te_3 with carrier-type transition. *Acta Materialia* **157**, 33-41 (2018).
- [XIA09] Xia, Y., Qian, D., Hsieh, D., Wray, L., Pal, A., Lin, H., Bansil, A., Grauer, D., Hor, Y.S., Cava, R. J. & Hasan, M. Z. Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface. *Nature Physics* **5**, 398-402 (2009).
- [XIO12] Xiong, J., Peterson, A. C., Qu, D., Cava, R. J. & Ong, N. P. Quantum oscillations in a topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ with large bulk resistivity. *Physica E* **44**, 917-920 (2012).
- [YU12] Yu, F., Xu, B., Zhang, J., Yu, D., He, J., Liu, Z. & Tian, Y. Structural and thermoelectric characterizations of high pressure sintered nanocrystalline Bi_2Te_3 bulks. *Materials Research Bulletin* **47**, 1432-1437 (2012).
- [ZHA09] Zhang, H., Liu, C.-X., Qi, X.-L., Fang, Z. & Zhang, S.-C. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface. *Nature Physics* **5**, 438-442 (2009).
- [ZHA21] Zhang, J., Caillaux, J., Chen, Z., Konczykowski, M., Hruban, A., Wolos, A., Materna, A., Perfetti, L., Papalazarou, E. & Marsi, M. Probing spin chirality of photoexcited topological insulators with circular dichroism: multi-dimensional time-resolved ARPES on $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ and Bi_2Se_3 . *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **253**, 147125 (2021).
- [ZHI98] Zhitinskaya, M. K., Nemov, S. A. & Svechnikova, T. E. Specific features of Bi_2Te_3 doping with Sn. *Physics of the Solid State* **40**, 1297-1300 (1998).
- [ZHU16] Zhu, T., Hu, L., Zhao, X. & He, J. New Insights into Intrinsic Point Defects in V_2VI_3 Thermoelectric Materials. *Advanced Science* **3**, 1600004 (2016).

Références

[ZHU22] Zhu, Y., Sun, Y., Zhu, J., Song, K., Liu, Z., Liu, M., Guo, M., Dong, X., Guo, F., Tan, X., Yu, B., Cai, W., Jiang, J. & Sui, J. Mediating Point Defects Endows n-Type Bi_2Te_3 with High Thermoelectric Performance and Superior Mechanical Robustness for Power Generation Application. *Small* **18**, 2201352 (2022).

III.1 Introduction	72
III.2 Elaboration des échantillons et méthodes d'analyse	74
III.2.1 Synthèse des polycristaux.....	75
III.2.2 Outils de caractérisation physico-chimique	78
III.2.3 Méthodes de mesure des propriétés de transport	79
III.3 Etude du composé ternaire de base Bi_2Te_2Se	80
III.3.1 Diagramme de phase et caractérisation physico-chimique de Bi_2Te_2Se	80
III.3.2 Propriétés thermoélectriques et reproductibilité	88
III.4 Série dopée au plomb	96
III.4.1 Caractérisation physico-chimique	96
III.4.2 Propriétés thermoélectriques.....	100
III.5 Série dopée à l'étain	112
III.5.1 Caractérisation physico-chimique	112
III.5.2 Propriétés thermoélectriques	117
III.6 Etude de la série co-dopé plomb / étain	124
III.6.1 Caractérisation physico-chimique	124
III.6.2 Propriétés thermoélectriques	125
III.7 Conclusion	129
III.8 Références	131

III.1 Introduction

Comme mentionné précédemment, des calculs de structure électronique ont été effectués par Wiendlocha [WIE16] grâce à la méthode Korringa-Kohn-Rostoker (KKR). L'utilisation de l'approximation potentielle cohérente (APC) a permis d'introduire les défauts majoritaires dans Bi_2Te_2Se , à savoir les lacunes de tellure. La Figure 41 confirme le caractère semi-conducteur de type n du matériau. Avec l'ajout d'étain, le niveau de Fermi E_F se déplace du bas de la bande de conduction vers le haut de la bande de valence. De plus, la densité d'états électroniques (DE) partielle de l'étain montre un pic aux abords du maximum de la bande de valence, signe d'un potentiel niveau résonant. A mesure que de l'étain est ajouté, l'intensité maximale de ce pic diminue mais sa largeur à mi-hauteur s'étend. Ce pic engendre une distorsion de la DE totale, qui pourrait être exploitée pour augmenter le coefficient Seebeck α et donc améliorer le facteur de mérite ZT du matériau. Rappelons que la formule de Mott donne :

$$\alpha \propto \frac{1}{g(E)} \left. \frac{dg(E)}{dE} \right|_{E=E_F} \quad (29)$$

Exploiter avantageusement le niveau résonant nécessite donc 1) d'ajuster la concentration d'étain afin d'obtenir une valeur importante de $\frac{dDOS(E)}{dE}$, c'est-à-dire un pic de DE partielle d'intensité élevée et 2) de placer le niveau de Fermi aux abords de ce pic. D'après la Figure 41, un dopant accepteur est nécessaire. Etant donné que le plomb fut largement étudié dans Bi_2Te_3 [BOH18, SUS84, PLE04], c'est celui que nous avons sélectionné. Néanmoins, il est nécessaire de s'assurer que le plomb est toujours un dopant accepteur dans Bi_2Te_2Se et qu'il ne modifie pas la forme des bandes. L'alliance des deux dopants, plomb et étain, devrait permettre la synthèse d'un semi-conducteur de type p dont le coefficient Seebeck est accru par rapport au ternaire. Les marqueurs expérimentaux d'un niveau résonant sont une déviation de la courbe de Ioffe-Pisarenko (α versus n_H ou p_H) par rapport à celle obtenue avec des impuretés dopantes conventionnelles (décrite par un modèle à bande parabolique simple, SPB de l'anglais *Single Parabolic Band Model*, voir Annexe 3, dans le cas de nos composés), une augmentation de la résistivité électrique résiduelle à basse température et une diminution de la mobilité des porteurs de charge concomitante [WIE21].

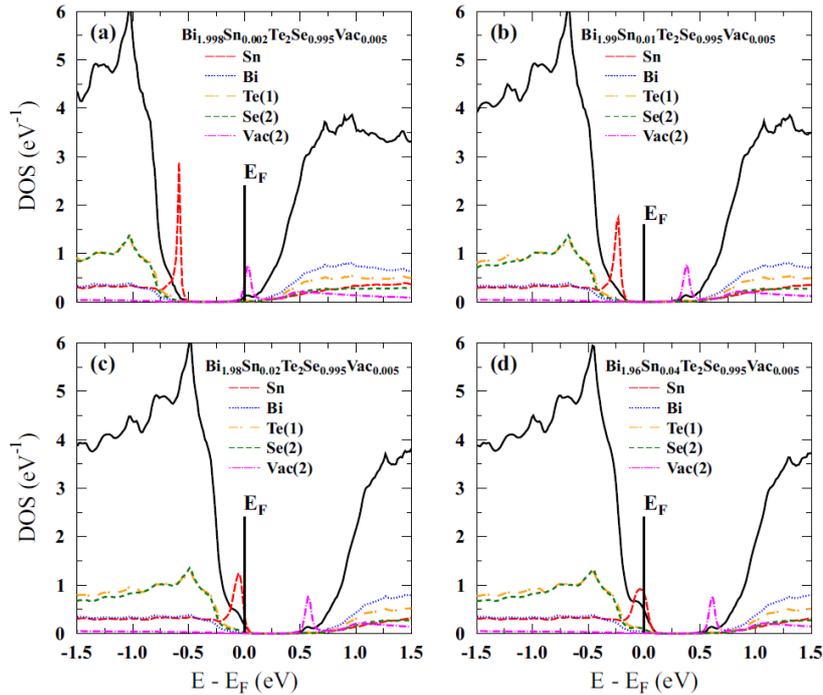


Figure 41 - Densité d'états électroniques de $Bi_{2-x}Sn_xTe_2Se_{0.995}Vac_{0.005}$ dopé à l'étain pour a) $x = 0,002$, b) $x = 0,01$, c) $x = 0,02$ et d) $x = 0,04$. Des lacunes de sélénium ont été ajoutées pour rendre compte des écarts à la stœchiométrie engendrés par les défauts naturels. Notons que les lacunes de tellure sont généralement considérées comme majoritaires mais leur comportement similaire avec V_{Se} font que les calculs rendent bien compte du caractère semi-conducteur de type n de la kawazulite. L'ajout d'étain translate le niveau de Fermi vers la bande de valence et engendre une distorsion de la DE totale. Cette distorsion est la conséquence directe d'un pic sur la DE partielle de l'étain, potentiellement synonyme d'un niveau résonant.

La détermination de l'existence d'un niveau résonant dans Bi_2Te_2Se , et son exploitation le cas échéant, sont décomposées en cinq parties distinctes. La première partie s'attache à la description des méthodes de synthèse et d'analyse des polycristaux de kawazulite. La seconde présente une caractérisation physico-chimique détaillée de l'échantillon ternaire, permettant de conclure sur le diagramme de phase pseudo-binaire $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$, avant de présenter ses propriétés thermoélectriques. Les parties suivantes s'attèlent à la description de l'influence des dopants sur les propriétés de transport de ce matériau. Tout d'abord, l'ajout de plomb est supposé apporter des trous supplémentaires. Puisqu'il n'est pas connu comme apportant de niveau résonant, la courbe de Ioffe-Pisarenko associée devrait coïncider avec le modèle SPB. Enfin, une série co-dopée $Bi_{1,99-y}Sn_{0,01}Pb_yTe_2Se$, $0 \leq y \leq 0,03$ devrait permettre de tirer avantage du niveau résonant formé par l'étain, pourvu qu'il existe.

III.2 Elaboration des échantillons et méthodes d'analyse

Afin d'étudier l'influence de divers dopants sur les propriétés structurales, chimiques et physiques de la kawazulite, différentes séries de Bi_2Te_2Se dopé ont été synthétisées. La méthode de synthèse se base sur une approche par voie liquide en tube scellé, les conditions se voulant contrôlées et reproductibles.

Avant utilisation, les éléments chimiques de base Bi , Te , Se et Sn subissent un traitement thermique ou chimique afin d'éliminer toute trace d'oxyde, puis sont stockés en boîte à gants (voir Tableau 5). Ainsi, les billes d'étain sont plongées quelques minutes dans un bain de HCl (37%) dilué avec de l'eau distillée dans un rapport 2 : 1. Les billes sont rincées à l'eau distillée puis à l'éthanol. L'opération est répétée autant que nécessaire, jusqu'à obtenir un éclat argenté. Après un séchage consciencieux à l'aide d'un gaz neutre, les billes sont stockées en boîte à gants sous atmosphère d'argon ($O_2\% \leq 0,1 \text{ ppm}$, $H_2O\% \leq 0,1 \text{ ppm}$ Figure 42).



Figure 42 - Photographie de la boîte à gants utilisée pour le stockage des éléments chimiques et pour les pesées.

Les éléments Bi , Te et Se sont, quant à eux, repurifiés. Pour se faire, et comme pour toutes les synthèses de cette thèse, des tubes de quartz de diamètre extérieur 18 mm et d'épaisseur 1,5 mm sont scellés à une extrémité via une torche à propane puis nettoyés dans des bains successifs d'acide fluoridrique dilué (HF), d'acide nitrique (HNO_3) et d'eau distillée avant leur stockage dans des éprouvettes d'éthanol. Chaque tube est ensuite dégazé sous vide secondaire (10^{-6} mbar) à $900^\circ C$ pendant au moins deux heures, Figure 43.



Figure 43 - Groupes de pompage primaire et secondaire utilisés pour le dégazage, le graphitage et le scellage des tubes.

Ensuite, la température est élevée à 1050 °C et du méthane est introduit à une pression de 1 bar. Une fine couche de carbone se dépose uniformément sur les parois du tube. Cela permet d'éviter une réaction chimique au contact du quartz. Cette étape de graphitage correspond à un craquage du méthane. Le tube est refroidi à l'air libre, retiré du groupe de pompage et prêt à être utilisé. Une fois le tube rempli des éléments chimiques à purifier, un second petit tube de quartz, de diamètre extérieur 12 mm, est utilisé comme bouchon. Posé à l'extrémité ouverte du tube chargé, il permet son scellage sous atmosphère contrôlée (0,4 bar, mélange $\frac{Ar}{H_2}$). Par la suite, le tube chargé et scellé est placé dans un four oscillant dont la température est programmée au-dessus du point de fusion des éléments, soit 300 °C, 550 °C et 250°C pour respectivement Bi, Te et Se. Le tube est ensuite trempé dans de l'eau à température ambiante et la surface du lingot résultant est polie puis le lingot est placé dans une cuve à ultrasons pour un nettoyage final. Il est réduit sous forme de granules, lesquels sont stockés en boîte à gants.

Élément chimique	Forme	Pureté (%)	Fournisseur	Traitement
Bi	granules	99,999	CERAC	✓
Te	granules	99,999	5N Plus	✓
Se	granules	99,999	CERAC	✓
Pb	granules	99,999	Strem Chemicals	-
Sn	granules	99,999	ChemPUR	✓
Mg	poudre	99,8	Goodfellow	-
Ge	poudre	99,999	Alfa Aesar	-
Cr	poudre	99,95	Neyco	-
Mn	granules	99,99	Neyco	-
Al	poudre	99,97	Alfa Aesar	-
BiCl ₃	cristaux	99,999	Fisher Scientific	-

Tableau 5 - Liste des éléments chimiques utilisés.

Nous voilà en possession de tous les éléments chimiques de base nécessaires à l'élaboration des échantillons. Place aux synthèses.

III.2.1 Synthèse des polycristaux

Pesés en boîte à gants afin d'obtenir 10 g d'un matériau avec la bonne stœchiométrie, les éléments chimiques sont placés dans les tubes de quartz préalablement dégazés. Les opérations citées ci-dessus sont répétées : vide secondaire, atmosphère neutre (0,4 bar, Ar/H₂), scellage, four oscillant et trempe. Le programme de température adopté pour la synthèse de Bi₂Te₂Se est montré Figure 44. Une température de 700°C ou 800 °C a été choisie pour effectuer les synthèses. Ces températures sont supérieures à la température du liquidus (environ 640 °C) donnée par les diagrammes de phase de la littérature (voir I.2.1.1). Après la trempe, le tube de quartz est brisé, le plot récupéré et broyé dans un mortier en agate, Figure 45.

Elaboration des échantillons et méthodes d'analyse

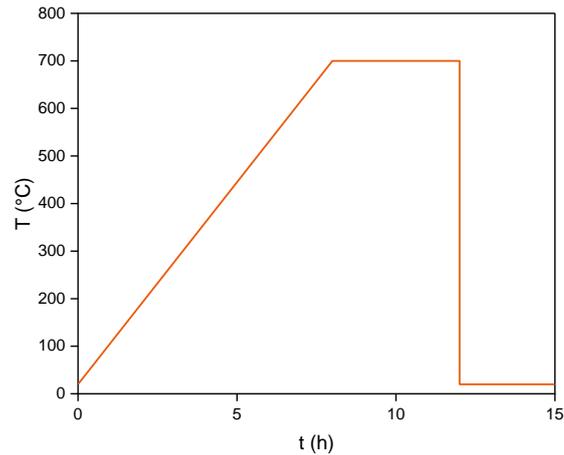


Figure 44 - Programme de température utilisé pour la synthèse de Bi_2Te_2Se . La température maximale est ici de 700 °C mais nous avons aussi travaillé avec une température de 800 °C.



Figure 45 - Lingot de kawazulite après synthèse, broyage grossier et final dans un mortier en agate.

La poudre obtenue est placée dans une pastilleuse composée d'une matrice en acier et de deux pistons. Une pression de 7 tonnes est appliquée via une presse à froid. Les pastilles résultantes sont ensuite scellées sous atmosphère contrôlée ($0,6 \text{ bar d}'\frac{Ar}{H_2}$) dans un tube de quartz non graphité. Afin d'assurer l'obtention d'une poudre monophasée, elles subiront un recuit de deux semaines à 600°C. A l'issue de cette durée, une trempe à l'eau ramène les pastilles à température ambiante. Elles sont à nouveau broyées en fine poudre, laquelle est densifiée à chaud grâce à la méthode de frittage Spark Plasma Sintering (SPS). Une courte description de la méthode se trouve en Annexe 4. Le plot obtenu en sortie de SPS est représenté Figure 46. Il est pesé et ses dimensions sont mesurées via un pied à coulisse afin de calculer sa masse volumique ρ_{exp} . Cette masse volumique expérimentale est comparée à la masse volumique théorique de Bi_2Te_2Se calculée via la formule :

$$\rho_{th} = \frac{Z M}{V_{maille} N_A} \quad (30)$$

où Z est la multiplicité de la maille (3 pour une maille hexagonale), M est la masse molaire du composé ($M = 752,12 \text{ g mol}^{-1}$), N_A le nombre d'Avogadro et V_{maille} le volume de la maille hexagonale. On trouve $\rho_{th} = 7,78 \text{ g.cm}^{-3}$. Après un temps total de seulement 20 min dans la machine, à 400 °C et sous une pression de 80 MPa, elle est proche des densités théoriques à quelques pourcents près. Typiquement, les densités sont comprises entre 96 et 99,5%. Elles sont listées dans l'Annexe 4.

Elaboration des échantillons et méthodes d'analyse

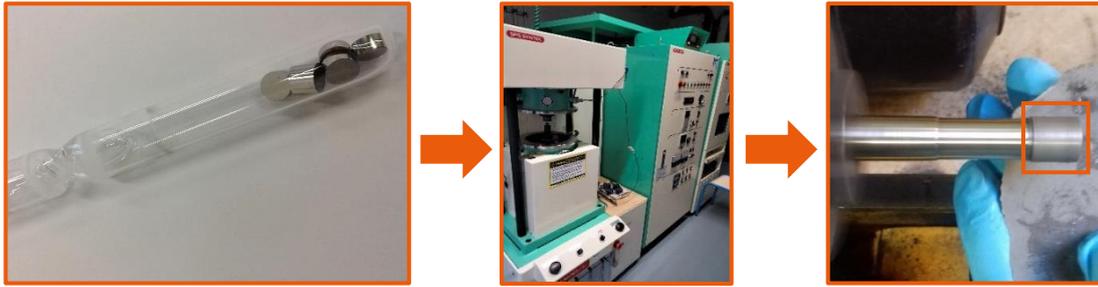


Figure 46 - Pastilles avant recuit, machine SPS et plot en sortie de SPS (cylindre de diamètre et d'épaisseur environ 10 mm, encadré en orange).

Le plot est ensuite découpé à l'aide d'une scie à fil diamanté sous forme de parallélépipèdes ou de cylindre dont les dimensions sont adaptées aux équipements de caractérisation sélectionnés.

Comme mentionné plus tôt, la structure cristalline de la kawazulite est fortement allongée selon l'axe ternaire c . Bien que les synthèses de cette partie soient polycristallines, la pression appliquée lors de la densification au SPS induit une texturation du matériau. Il est alors essentiel de mesurer les propriétés de transport dans les directions parallèle ($//$) et perpendiculaire (\perp) à l'axe de pressage du SPS. Ainsi, pour chaque technique de mesure, deux échantillons sont prélevés selon ces directions. Le schéma ci-dessous montre l'ensemble des découpes nécessaires à la caractérisation d'un plot, Figure 47. MEB, MET, LFA, ZEM et PPMS signifient respectivement Microscopie Electronique à Balayage, Microscopie Electronique en Transmission, Laser Flash Apparatus, Seebeck Electric Measurement et Physical Property Measurement System. Ces méthodes et appareils seront explicités après.

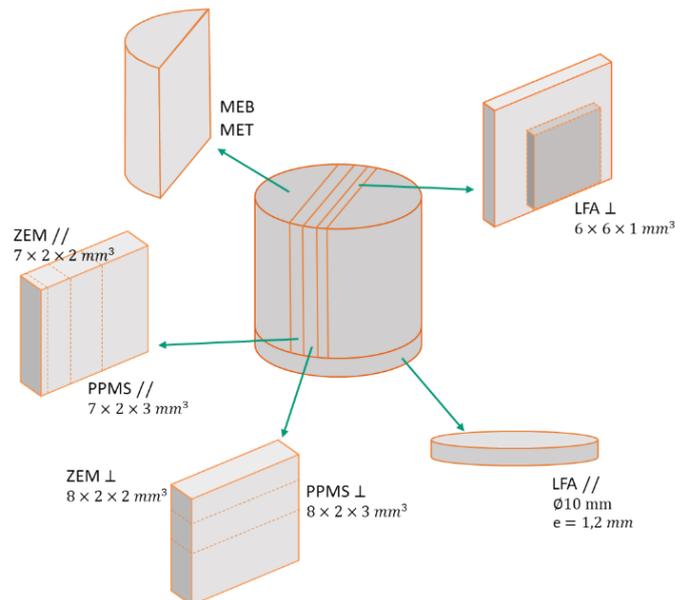


Figure 47 - Schéma des découpes effectuées dans le plot issu du SPS pour les caractérisations physico-chimiques MEB et MET et pour les mesures de transport électrique et thermique à haute et basse température et suivant les directions parallèle ($//$) et perpendiculaire (\perp) à la direction de pressage.

Ci-dessous un tableau récapitulatif des synthèses effectuées au cours de cette thèse (Tableau 6). Les résultats sur les dopants plomb et étain seront présentés ci-après. L'annexe 8 balaise les résultats obtenus pour d'autres dopants tels que Ca , Mg , Ge , Cr et Mn .

Id	Composition
----	-------------

AL001C	$Bi_{1,98}Ca_{0,02}Te_2Se$	AL030C	$Bi_{1,97}Sn_{0,01}Pb_{0,02}Te_2Se$
AL002C	Bi_2Te_2Se	AL031C	$Bi_{1,995}Pb_{0,005}Te_2Se$
AL003C	$Bi_{1,98}Sn_{0,02}Te_2Se$	AL032C	$Bi_{1,99}Mg_{0,01}Te_2Se$
AL004C	$Bi_{1,99}Pb_{0,01}Te_2Se$	AL033C	$Bi_2Te_{2,1}Se$
AL005C	$Bi_{1,98}Pb_{0,02}Te_2Se$	AL034C	$Bi_2Te_{2,25}Se_{0,75}$
AL006C	$Bi_{1,95}Pb_{0,05}Te_2Se$	AL035C	$Bi_2Te_{1,8}Se_{1,2}$
AL007C	$Bi_{1,98}Sn_{0,02}Te_2Se$	AL036C	$Bi_{1,995}Sn_{0,005}Te_2Se$
AL008C	$Bi_{1,96}Pb_{0,04}Te_2Se$	AL038C	$Bi_{1,975}Sn_{0,005}Pb_{0,02}Te_2Se$
AL009C	$Bi_{1,97}Pb_{0,03}Te_2Se$	AL039C	Bi_2Te_2Se
AL010C	$Bi_{1,98}Sn_{0,02}Te_2Se$	AL040C	Bi_2Te_2Se
AL011C	$Bi_{1,99}Sn_{0,01}Te_2Se$	AL041C	$Bi_2Te_{2,04}Se_{0,96}$
AL012C	$Bi_{1,995}Sn_{0,005}Te_2Se$	AL042C	$Bi_2Te_{1,86}Se_{1,14}$
AL013C	$Bi_{1,96}Sn_{0,01}Pb_{0,03}Te_2Se$	AL043C	$Bi_{1,99}Ge_{0,01}Te_2Se$
AL015C	$Bi_{1,98}Mg_{0,02}Te_2Se$	AL044C	$Bi_{1,99}Cr_{0,01}Te_2Se$
AL017C	$Bi_{1,98}Sn_{0,02}Te_2Se$	AL045C	$Bi_{1,99}Mn_{0,01}Te_2Se$
AL018C	Bi_2Te_2Se	AL046C	$Bi_{1,965}Pb_{0,025}Sn_{0,01}Te_2Se$
AL019C	$Bi_{1,97}Pb_{0,03}Te_2Se$	AL047C	$Bi_{1,98}Cr_{0,02}Te_2Se$
AL020C	$Bi_{1,99}Sn_{0,01}Te_2Se$	AL048C	$Bi_{1,97}Cr_{0,03}Te_2Se$
AL021C	$Bi_{1,98}Mg_{0,02}Te_2Se$	AL049C	$Bi_{1,96}Cr_{0,04}Te_2Se$
AL022C	$Bi_{1,96}Sn_{0,01}Pb_{0,03}Te_2Se$	AL050C	$Bi_{1,97}Sn_{0,03}Te_2Se$
AL021C	$Bi_{1,98}Mg_{0,02}Te_2Se$	AL051C	$SnTe$
AL023C	$Bi_{1,97}Sn_{0,01}Pb_{0,02}Te_2Se$	AL052C	$0,02SnTe + Bi_2Te_2Se$
AL024C	$Bi_{1,98}Sn_{0,01}Pb_{0,01}Te_2Se$	AL053C	$60g Bi_2Te_2Se$
AL026C	$Bi_{1,98}Te_2Se$	AL055C	$3\%SnTe + Bi_2Te_2Se$
AL027C	$Bi_{1,985}Sn_{0,015}Te_2Se$	AL056C	$4\%SnTe + Bi_2Te_2Se$
AL028C	Bi_2Te_2Se	AL057C	$2\%SnTe + Bi_2Te_2Se$
AL029C	$Bi_{1,98}Sn_{0,01}Pb_{0,01}Te_2Se$	AL058C	$4\% SnTe + Bi_2Te_2Se$

Tableau 6 - Liste des composés synthétisés.

III.2.2 Outils de caractérisation physico-chimique

La structure cristalline et la pureté des échantillons sont analysées avant et après recuit grâce à la diffraction de rayons X (DRX) sur poudre, à température ambiante. Les diffractogrammes obtenus sont indexés grâce au logiciel DIFFRAC.EVA et les affinements Rietveld sont menés à l'aide du logiciel FullProf. Il est ainsi possible de connaître la nature des phases en présence, leur cristallinité et leurs paramètres de maille. La composition chimique et la distribution spatiale des éléments chimiques sont évaluées par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDXS), via un MEB. Pour des analyses structurales et chimiques plus poussées, certains échantillons ont fait l'objet d'une étude au MET, à la microsonde de Castaing ou ont été sondés en spectroscopie Mössbauer.

Un schéma récapitulatif est proposé Figure 48 et les outils de caractérisations ainsi que les paramètres de mesure sont regroupés en Annexe 5.

Elaboration des échantillons et méthodes d'analyse

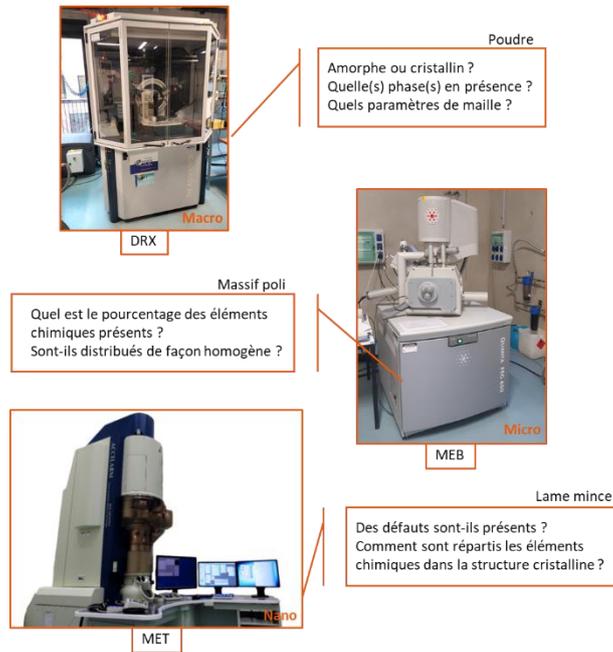


Figure 48 - Démarche scientifique pour la caractérisation physico-chimique des échantillons.

Une fois ces caractérisations physico-chimiques faites, les propriétés de transport des échantillons sont mesurées.

III.2.3 Méthodes de mesure des propriétés de transport

Les propriétés de transport électriques et thermiques des échantillons ont été mesurées en fonction de la température sur l'intervalle 5 – 700 K pour non seulement sonder le potentiel de conversion de ces matériaux mais aussi pour comprendre les mécanismes responsables du transport électrique et phononique. Aux basses températures (5 – 300 K), l'équipement PPMS (Physical Property Measurement System, option TTO, Quantum Design) permet d'accéder à la résistivité électrique, au pouvoir thermoélectrique et à la conductivité thermique simultanément. De plus, grâce aux options ACT (Alternative Current Transport) et HC (Heat Capacity), il est également possible de mesurer le coefficient de Hall R_H et la capacité thermique massique à pression constante c_p . A haute température, l'appareil LFA (Netzsch) permet d'accéder à la conductivité thermique λ d'un échantillon via sa diffusivité thermique D grâce à la relation :

$$D = \frac{\lambda}{\rho_{exp} c_p} \quad (31)$$

où ρ_{exp} est la masse volumique expérimentale de l'échantillon. Le dispositif ZEM (Ulvac) permet de mesurer le coefficient Seebeck α et la résistivité électrique ρ en fonction de la température, partant de l'ambiante. Comme mentionné plus tôt, deux morceaux de chaque échantillon passent dans chaque équipement de caractérisation afin d'évaluer l'anisotropie induite par la texturation SPS, respectivement parallèle et perpendiculaire.

Une description plus détaillée de ces méthodes ainsi que les machines et paramètres utilisés dans cette thèse est donnée en Annexe 6.

III.3 Etude du composé ternaire de base Bi_2Te_2Se

Devant le peu d'articles disponibles sur le composé ternaire Bi_2Te_2Se non dopé, une étude de ses principales caractéristiques a été menée dans le détail, notamment afin de s'assurer que la méthode de synthèse choisie mène bien à l'obtention du matériau.

Tout d'abord, étant donné les nombreuses divergences apparaissant sur le diagramme de phase pseudo-binaire $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ au voisinage de la composition qui nous intéresse, nous avons décidé de reprendre son étude. Pour ce faire, divers matériaux ont été synthétisés : à la composition de la kawazulite avec plusieurs températures de recuit et à des compositions plus riches en Te ou en Se de part et d'autre de la composition de la kawazulite pour une température de recuit de $480\text{ }^\circ\text{C}$.

III.3.1 Diagramme de phase et caractérisation physico-chimique de Bi_2Te_2Se

Dans le paragraphe II.2.1, l'état de l'art sur le diagramme de phase pseudo-binaire $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ a été établi. Les diagrammes de phase principaux sont représentés Figure 49.

Pour rappel, Mac-Hugh et Tiller [HUG59] et Carlé et coll. [CAR92] suggèrent l'existence d'une solution solide $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ en toute proportion, alors que Dumas et coll. [DUM87], Bankina et Abrikosov [BAN64], Bouanani et coll. [BOU96] et Sokolov et coll. [SOK07] indiquent une miscibilité partielle. De leur côté, Bankina et Abrikosov [BAN64] observent une démixtion sur des micrographies de leurs échantillons mais ne la représente pas sur leur proposition de diagramme de phase, lequel commence à partir de $500\text{ }^\circ\text{C}$. Bouanani et coll. [BOU96] proposent un domaine biphasé en dessous de $330\text{ }^\circ\text{C}$, le solvus à $300\text{ }^\circ\text{C}$ s'étend de $18\text{ at}\%$ à $50\text{ at}\%$ Bi_2Se_3 . Selon Dumas et coll. [DUM87], un domaine biphasé apparaît en dessous de $590\text{ }^\circ\text{C}$ limité par un solvus qui s'étend de $22\text{ at}\%$ à $48\text{ at}\%$ Bi_2Se_3 . La présence du composé défini Bi_2Te_2Se ($33\text{ at}\%$ Bi_2Se_3) est énoncée bien que non rapportée sur leur diagramme de phase. Sokolov et coll. [SOK07] indiquent bien la présence de la kawazulite en tant que composé défini et représentent un péritectoïde au voisinage de $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Partant d'un liquide stœchiométrique de kawazulite et selon ces diagrammes, une trempe engendrera la cristallisation de plusieurs phases, certaines riches en tellure, d'autres en sélénium. Ceci implique la nécessité d'un traitement thermique ou recuit postérieur afin d'homogénéiser l'échantillon, sous réserve que la kawazulite existe bien. Trois questions se posent alors : quelle température adopter pour liquéfier le mélange de poudres avant la trempe ? Quelle est la température de recuit ? Pour quelle durée opter pour le recuit ?

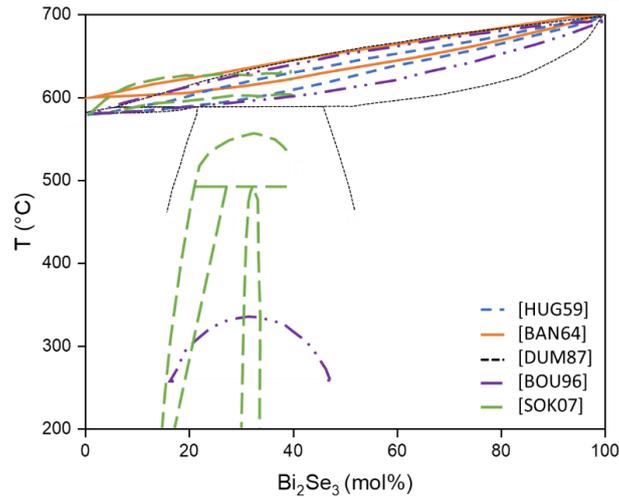


Figure 49 – Les principaux diagrammes de phase pseudo-binaire $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ issus de la littérature. Mac-Hugh et Tiller [HUG59] suggèrent l'existence d'une solution solide $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ en toute proportion, alors que Dumas et coll. [DUM87], Bankina et Abrikosov [BAN64], Bouanani et coll. [BOU96] et Sokolov et coll. [SOK07] indiquent une miscibilité partielle.

III.3.1.1 Températures fondamentales et nécessité d'un recuit

Le liquide est obtenu lorsque le mélange des poudres/granules des éléments chimiques purs est porté au-delà de la température du liquidus, à savoir au plus $640\text{ }^\circ\text{C}$ si l'on se réfère à la Figure 49. Bien que les études expérimentales synthétisent le composé ternaire à $800\text{ }^\circ\text{C}$ [FUC13, MI13], nous avons également opté pour une température plus basse, à savoir $700\text{ }^\circ\text{C}$, de manière à diminuer la surchauffe par rapport à la température du liquidus et à limiter la sublimation du tellure (dans Bi_2Te_3 , à $800\text{ }^\circ\text{C}$, la pression partielle de $Te_{2(g)}$ - gaz majoritaire - est de $2 \times 10^{-2}\text{ bar}$ alors qu'elle est de $70 \times 10^{-2}\text{ bar}$ à $700\text{ }^\circ\text{C}$ [BRE69]).

Le diffractogramme de rayons X d'un échantillon ternaire Bi_2Te_2Se , obtenu après fonte des éléments chimiques purs à $700\text{ }^\circ\text{C}$ et trempe, est montré Figure 50. L'ensemble des pics du diffractogramme peut être indexé à partir de la structure cristalline rhomboédrique de la kawazulite, de groupe d'espace $R\bar{3}m$. Notons que la structure cristalline en feuillet induit une texturation de la poudre lors de la mesure. Cette texturation se remarque par une modification des intensités relatives des pics. En particulier, ceux indexés $(00l)$, $l \in \mathbb{Z}^+$ ont une intensité bien plus forte. Ce problème de texturation est un facteur très limitant pour affiner correctement la structure, avec la méthode de Rietveld par exemple.

Etude du composé ternaire de base Bi_2Te_2Se

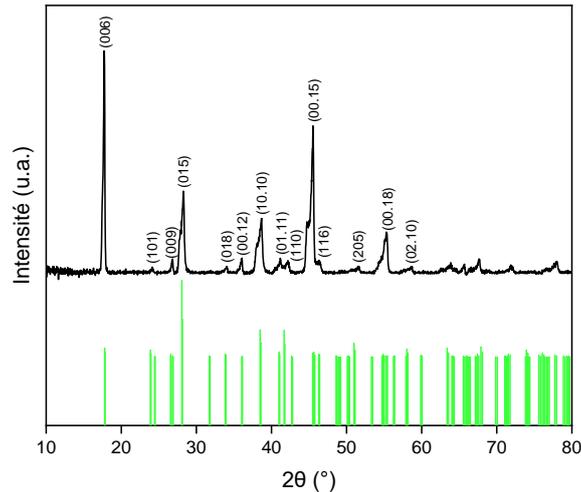


Figure 50 - Diffractogramme de rayons X d'un échantillon ternaire Bi_2Te_2Se avant recuit. Les pics en dessous de 60° sont indexés. Le diffractogramme correspond bien à la kawazulite, de groupe d'espace n° 166, mais les pics sont épaulés suggérant un matériau inhomogène.

Les pics sont en revanche épaulés, ce qui suggère la présence d'une ou plusieurs phases secondaires ayant une structure similaire mais avec des paramètres de maille différents. Une cartographie réalisée au microscope électronique à balayage (MEB) complète ces données, Figure 51. Si la distribution spatiale du bismuth est homogène, il en est tout autre avec le tellure et le sélénium, dont les cartographies sont complémentaires. Des zones riches en tellure se dégagent, tandis que d'autres sont riches en sélénium, confirmant la nécessité d'un recuit. Ces analyses sont cohérentes avec le diagramme de phase et la présence du fuseau. Toutes les observations et conclusions précédentes sont identiques pour l'échantillon élaboré à $800^\circ C$ et trempé.

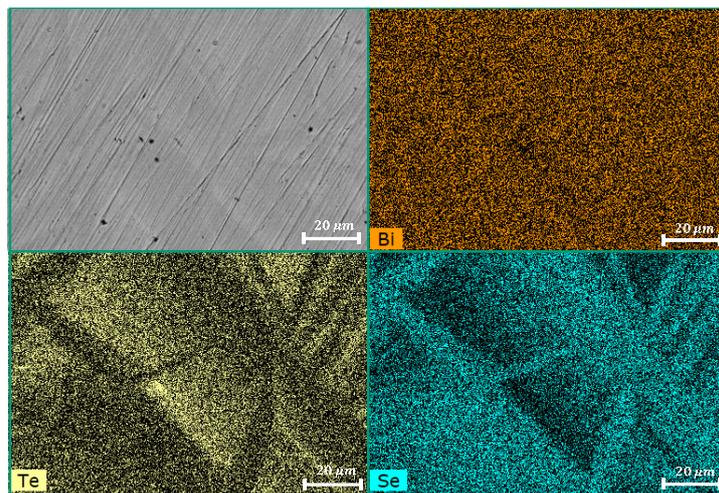


Figure 51 – Cartographies réalisées au MEB sur un échantillon ternaire trempé à $700^\circ C$ et non recuit. Si le bismuth est réparti de façon homogène dans l'espace, des zones respectivement riches en tellure et riches en sélénium apparaissent clairement.

Déterminer la température du recuit nécessite de s'appuyer sur le diagramme de phase. Dans le cas où le système $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ se réduit à une solution solide, la température de recuit optimale se situe juste en dessous de la température du solidus, à savoir $610^\circ C$ pour Bankina et Abrikosov [BAN64]. Toutefois, si la proposition de Sokolov et coll. [SOK07] est correcte, elle se situe en deçà de $482^\circ C$. Afin d'arbitrer ce débat, cinq échantillons de kawazulite ont été synthétisés à $700^\circ C$,

Etude du composé ternaire de base Bi_2Te_2Se

trempés à l'eau et recuits à 400, 480, 500, 540 et 600 °C, et quatre échantillons hors stœchiométrie sont venus sonder les zones de démixtion proposées, synthétisés à 700 °C, trempés et recuits à 480 °C, et de compositions $Bi_2Te_{2,25}Se_{0,75}$, $Bi_2Te_{2,04}Se_{0,96}$, $Bi_2Te_{1,86}Se_{1,14}$ et $Bi_2Te_{1,8}Se_{1,2}$. Pour approcher au mieux l'équilibre thermodynamique, les recuits ont duré six semaines. La Figure 52 place ces échantillons sur la proposition de diagramme de phase de Sokolov et coll. [SOK07].

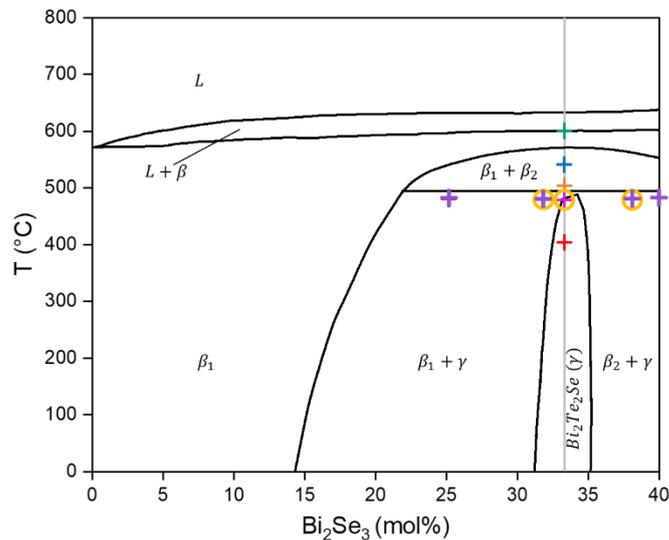


Figure 52 - Echantillons synthétisés pour l'étude du diagramme de phase. La croix verte + désigne l'échantillon Bi_2Te_2Se (synthèse à 700 °C) que l'on gardera comme une des références pour la suite. Les cercles jaunes désignent les échantillons sélectionnés pour des analyses de calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

A l'issue des six semaines de recuit, les échantillons ont été trempés dans de l'eau à température ambiante. Les tubes en quartz de ces échantillons ayant subi un recuit ont montré un léger voile métallique dans leur partie supérieure, suggérant que des éléments se sont volatilisés. L'analyse au MEB a montré que les dépôts étaient constitués de tellure, qui cristallise sous une forme de fleur, comme le montre la Figure 53.

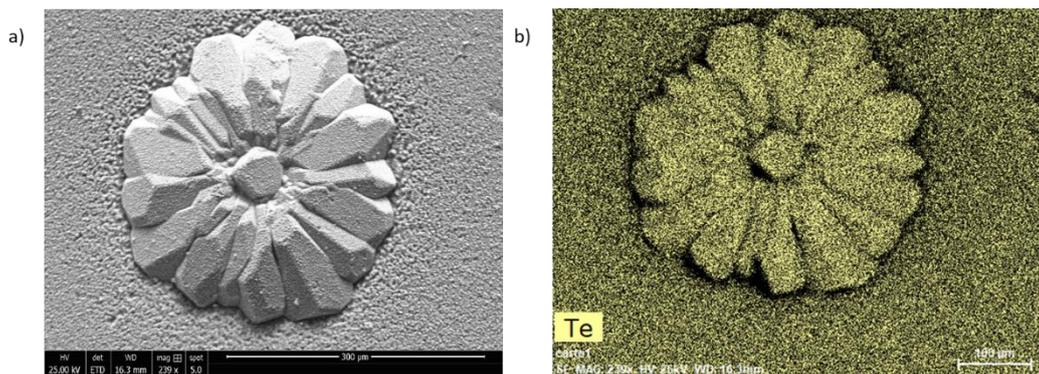


Figure 53 - Images MEB réalisées sur une surface de tube de quartz après synthèse d'un échantillon de kawazulite. Les images montrent a) un précipité de tellure isolé (taille d'environ 300 µm) et b) sa cartographie élémentaire associée.

Etude du composé ternaire de base Bi_2Te_2Se

Un petit morceau de chaque échantillon recuit a été prélevé et réduit en poudre pour des analyses DRX et une autre partie fut polie pour des analyses MEB. Aucun résultat n'a révélé de phase secondaire. L'exemple de l'échantillon $Bi_2Te_{1,86}Se_{1,14}$ est donné Figure 54.

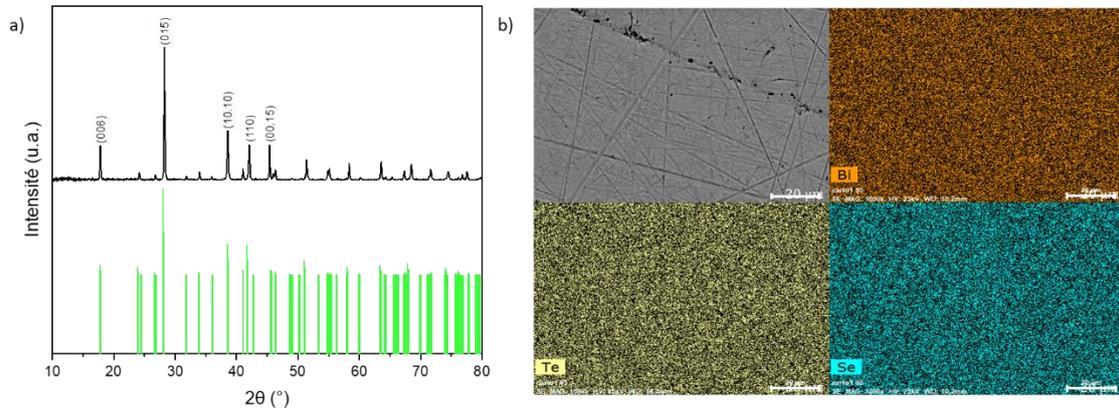


Figure 54 - a) Diffractogramme de rayons X et b) cartographie EDXS de l'échantillon $Bi_2Te_{1,86}Se_{1,14}$ après les six semaines de recuit.

Ainsi, même une température de recuit de $600\text{ }^\circ\text{C}$, qui d'après le diagramme de phase de Sokolov et coll. [SOK07], devrait donner lieu à un mélange liquide/solide, permet l'obtention d'un échantillon monophasé. Il semble donc que les températures du solidus de ce diagramme ne soient pas exactes. Pour les préciser, trois expériences de calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour Differential Scanning Calorimetry) ont été menées sur les échantillons entourés en jaune Figure 52, à savoir Bi_2Te_2Se , $Bi_2Te_{2,04}Se_{0,96}$ et $Bi_2Te_{1,86}Se_{1,14}$, recuits à $480\text{ }^\circ\text{C}$ pendant six semaines. L'Annexe 7 décrit la méthode ainsi que les paramètres expérimentaux utilisés. Les résultats sont représentés Figure 55.

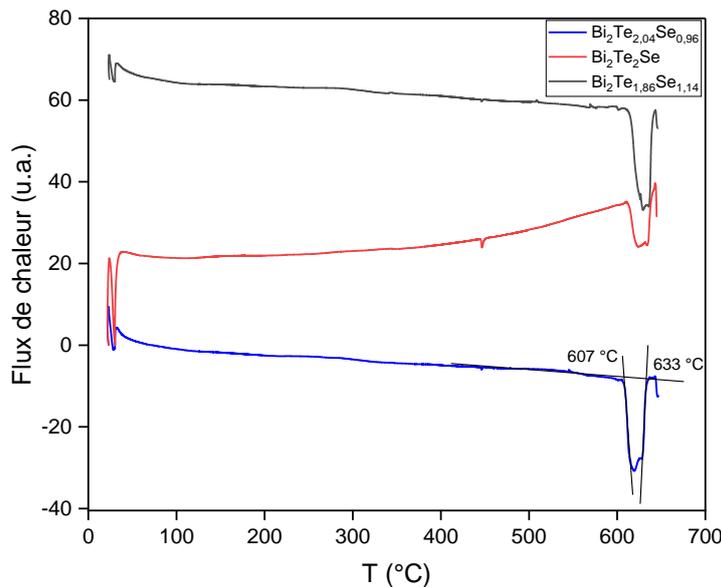


Figure 55 - Thermogrammes obtenus après DSC. Le flux de chaleur est donné en unité arbitraire. Trois événements apparaissent : le premier ($T = 450\text{ }^\circ\text{C}$) correspond au dégazage du tellure, les deux suivant au solidus et au liquidus respectivement. La méthode des tangentes permet la détermination des températures du solidus et du liquidus comme illustré pour l'échantillon $Bi_2Te_{2,04}Se_{0,96}$.

Etude du composé ternaire de base Bi_2Te_2Se

Pour chaque courbe, un léger événement autour de $450^\circ C$ apparaît. Il est attribué au tellure, dont le point de fusion est de $449,5^\circ C$. Cette observation suggère que l'état d'équilibre de ces ternaires à $480^\circ C$ est tel que la composition chimique est riche en Bi . Ainsi, selon Wang et coll. [WAN13], les défauts majoritaires responsables des écarts à la stœchiométrie seraient les lacunes de tellure. Une estimation de ces écarts sera proposée dans la suite pour Bi_2Te_2Se . Deux événements de forte amplitude sont détectés au-delà de $600^\circ C$. Ils sont attribués à la transition solide/liquide. La détermination des températures de solidus et de liquidus a été réalisée via la méthode des tangentes (Figure 55). Les résultats sont reportés dans le Tableau 7. Confrontés aux résultats de la littérature, nos résultats sont en très bon accord avec Bankina et Abrikosov [BAN64].

Echantillon	$T_{solidus} (^\circ C)$	$T_{liquidus} (^\circ C)$
$Bi_2Te_{2,04}Se_{0,96}$	607	633
Bi_2Te_2Se	610	640
$Bi_2Te_{1,86}Se_{1,14}$	613	641

Tableau 7 - Températures de solidus et de liquidus extraites des thermogrammes DSC.

Compte tenu de l'ensemble de nos résultats, nous pouvons écarter les propositions de Dumas et coll. [DUM87] et de Sokolov et coll. [SOK07]. Le diagramme de phase de Bouanani et coll. [BOU96] ne peut pas, en l'état, être complètement réfuté car nous n'avons pas fait de recuit en dessous de $400^\circ C$. Néanmoins, l'absence d'hystérèse dans les mesures de transport que nous avons réalisées ultérieurement nous fait pencher pour une solubilité totale de Bi_2Se_3 dans Bi_2Te_3 , confirmant les diagrammes de phase de Mc Hugh et Tiller [HUG59] et Carlé et coll. [CAR92].

III.3.1.2 Durée de recuit minimale et caractérisation physico-chimique

Suite aux résultats précédents, nous avons cherché à préciser la durée de recuit des échantillons. Des recuits de deux, cinq et onze jours à $600^\circ C$ ont été réalisés.

Les diffractogrammes de rayons X sont présentés Figure 56, avant et après un recuit de onze jours. Après recuit de onze jours, les pics de diffraction sont fins et bien définis, les épaulements ont disparu et tous les pics peuvent être indexés par la structure cristalline correspondant à Bi_2Te_2Se .

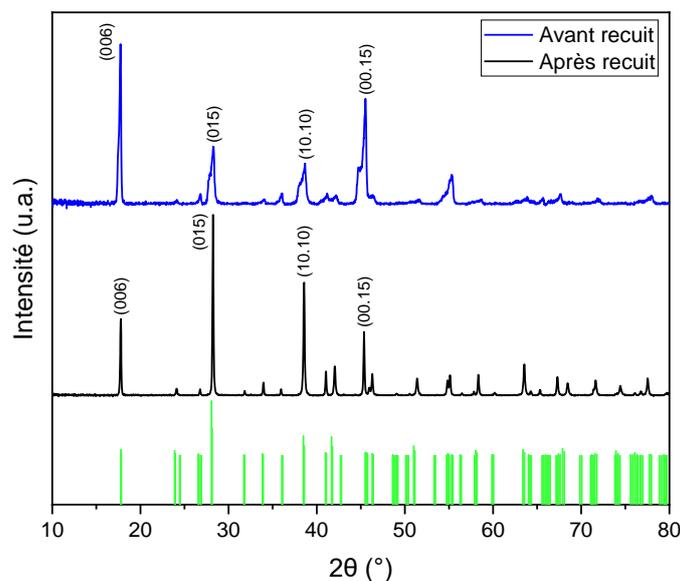


Figure 56 - Diffractogrammes de rayons X d'un échantillon de référence, avant et après un recuit de onze jours à $600^\circ C$.

Etude du composé ternaire de base Bi_2Te_2Se

Les cartographies élémentaires MEB sont montrées Figure 57, après les différentes durées de recuit. Les phases riches en tellure et riches en sélénium disparaissent progressivement, faisant place à la phase Bi_2Te_2Se après onze jours. Une première quantification réalisée sur ce dernier échantillon à l'aide de la spectroscopie EDX (Energy Dispersive X-ray) montre que les pourcentages atomiques de Bi , Te et Se sont respectivement de 42 at%, 37 at% et 21 at% soit une stœchiométrie $Bi_2Te_{1,76}Se$ (en normalisant sur le site du bismuth). Une quantification plus précise a été obtenue par microsonde de Castaing et révèle des pourcentages valant respectivement 40,68 at%, 39,51 at% et 19,81 at%, soit une formule chimique $Bi_2Te_{1,94}Se_{0,97}$.

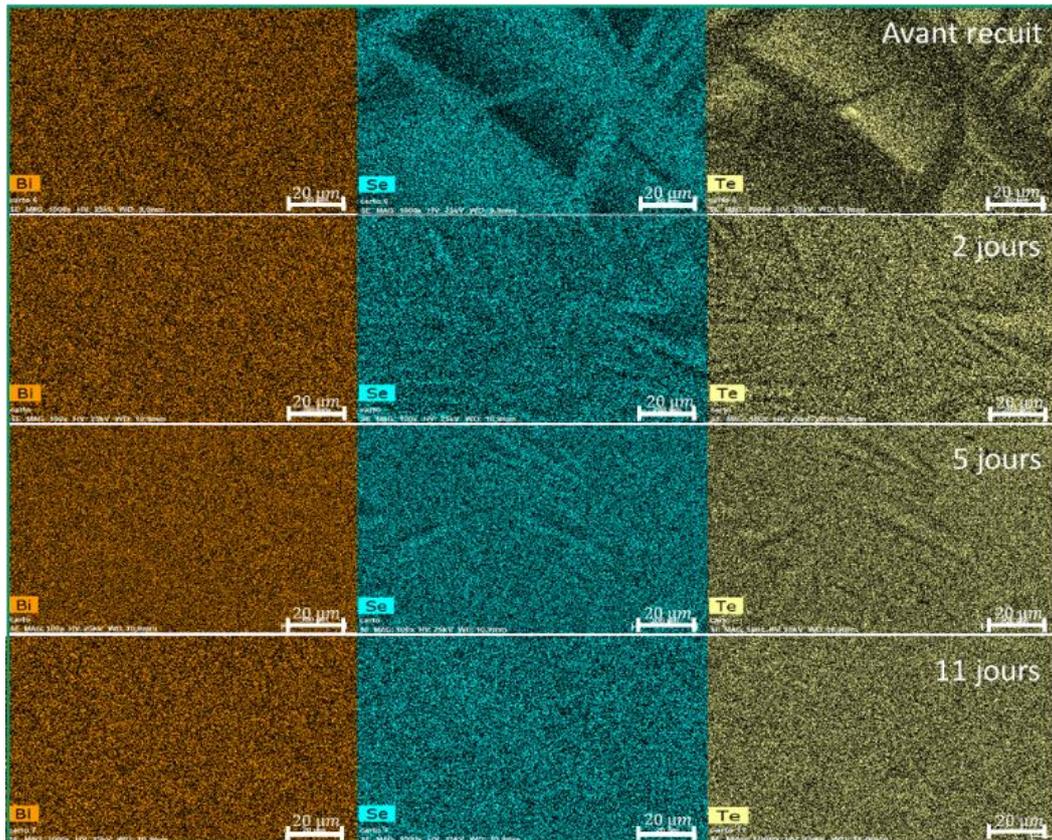


Figure 57 – Cartographies élémentaires réalisées au MEB sur un échantillon ternaire de référence après différentes durées de recuit (2, 5 et 11 jours), à 600 °C. Les phases secondaires riches en tellure et en sélénium disparaissent progressivement au profit d'une phase homogène correspondant à Bi_2Te_2Se .

Le frittage SPS maintient l'homogénéité précédente comme le montrent les cartographies effectuées par microscopie électronique en transmission sur un échantillon Bi_2Te_2Se après onze jours de recuit (Figure 58). Les images montrent un échantillon homogène dans la limite de détection de cette technique. Les analyses à haute résolution (Figure 59) mettent en évidence la structure ordonnée en feuillet de la kawazulite. L'absence, dans le cliché de diffraction, de structures étendues indique l'absence de défaut d'empilement, ce qui est confirmé par l'image HAADF (de l'anglais *High Angle Annular Dark Field*) obtenue par MET à balayage, dans laquelle la structure cristallographique théorique formée par les quintuplets $Te - Bi - Se - Bi - Te$ (représentée avec le logiciel VESTA) se superpose parfaitement. Ce type d'image est sensible aux éléments chimiques les plus lourds, qui apparaissent en clair, c'est-à-dire principalement Bi et Te . Des profils d'intensité obtenus à partir de l'image inverse par transformée de Fourier rapide (IFFT) sont présentés Figure 60.

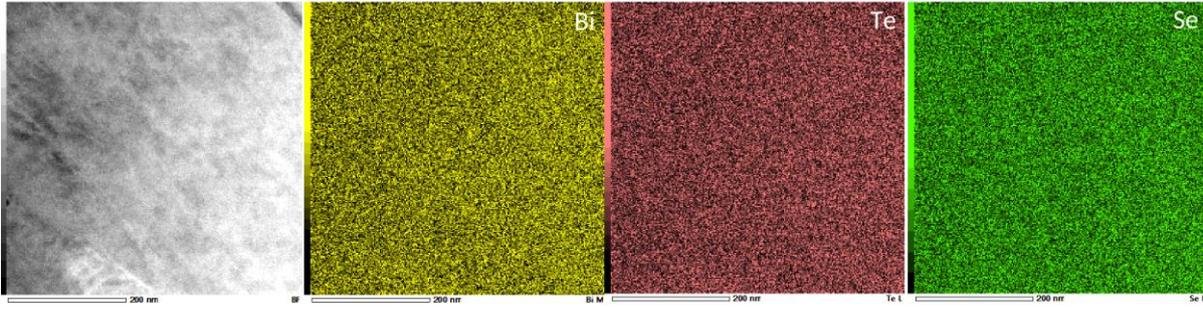


Figure 58 - Cartographies élémentaires réalisées au MET sur un échantillon Bi_2Te_2Se recuit onze jours à $600\text{ }^\circ\text{C}$ et fritté par SPS. La répartition des trois éléments chimiques constitutifs de la kawazulite est homogène spatialement, dans la limite de détection de la méthode. La cartographie est représentative de l'échantillon.

Le premier profil met en évidence la présence des gaps de van der Waals séparant les différents quintuplets. La direction d'empilement de ces plans définit l'axe cristallographique c . Rappelons que trois quintuplets sont contenus dans la maille hexagonale de ce composé. La distance entre trois quintuplets successifs correspond alors à $c = 30,0\text{ \AA}$, en bon accord avec la valeur théorique de $29,86\text{ \AA}$ [BLA61].

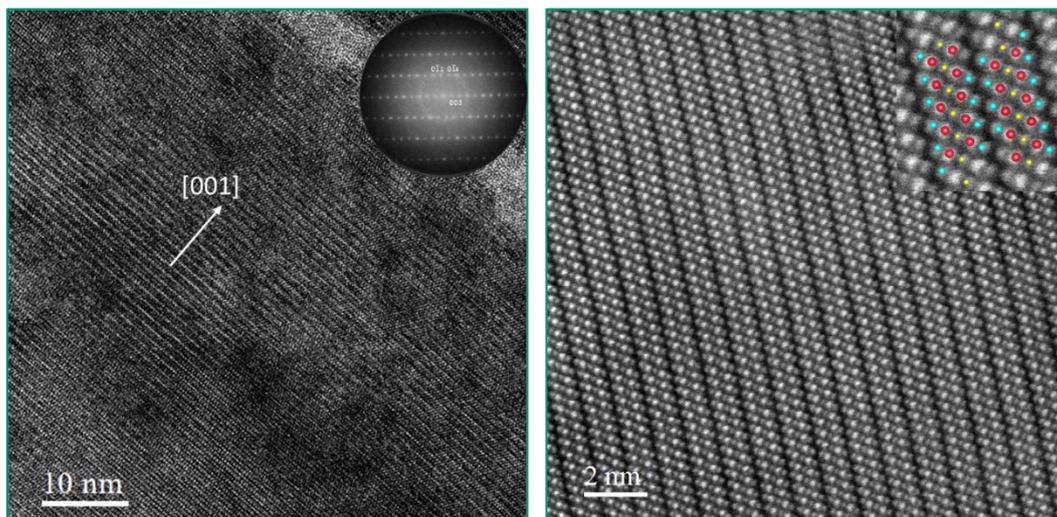


Figure 59 - Cliché HR-MET et la figure de diffraction associée, à gauche. Image HAADF HR-STEM et la structure cristallographique théorique VESTA, à droite. L'axe de zone est $[100]$. L'observation expérimentale et la structure théorique se superposent parfaitement.

Le second profil permet de mettre en évidence l'ordre chimique dans les quintuplets. Entre deux gaps de van der Waals, cinq couches atomiques s'enchainent. L'élément le plus lourd étant le bismuth ($Z = 83$), il est attribué aux deux pics les plus intenses. Viennent ensuite le tellure ($Z = 52$) et le sélénium ($Z = 34$) ce qui donne un enchainement $Te - Bi - Se - Bi - Te$ comme présenté dans le paragraphe II.2.2. Ces résultats confirment ainsi les données cristallographiques de la littérature indiquant que la couche interne du quintuplet est entièrement occupée par les atomes de Se .

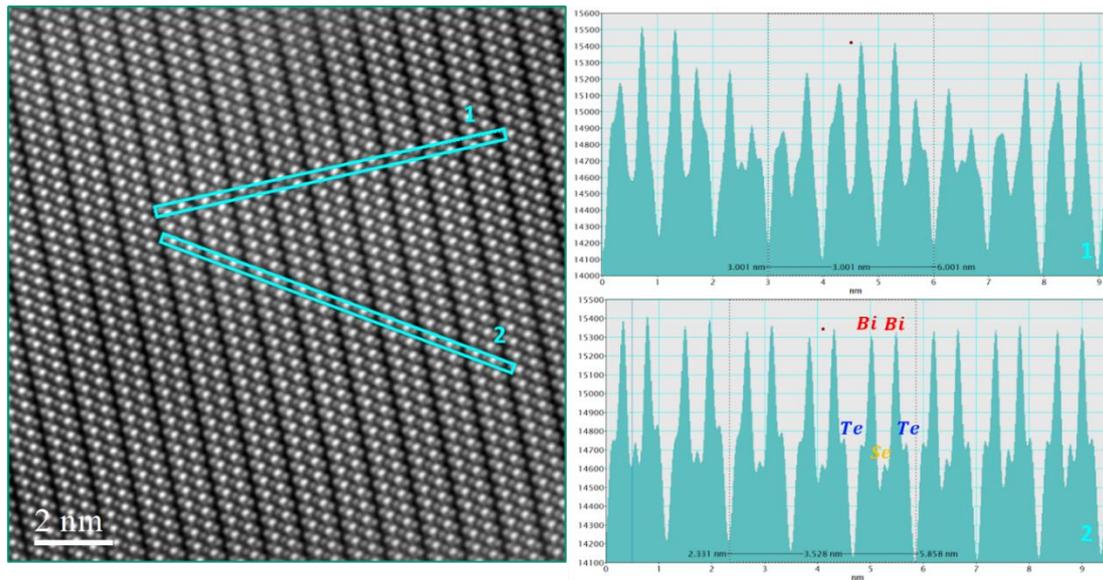


Figure 60 - IFFT du cliché HAADF HR-STEM de la Figure 19 et les profils d'intensité correspondants. Le paramètre de maille c est mesuré et correspond aux données théoriques. La structure en quintuplets est retrouvée.

L'étude expérimentale du diagramme de phase nous a été nécessaire pour trancher quant aux différentes propositions faites dans la littérature. Quatre échantillons hors stœchiométrie et cinq échantillons de kawazulite ont été recuits six semaines à différentes températures. Les analyses systématiques de DRX et de MEB n'ont pas révélé de phase secondaire. L'analyse au MET montre qu'une seule phase est bien présente et correspond à la kawazulite Bi_2Te_2Se . Le diagramme de phase retenu est donc celui de Mc Hugh et Tiller [HUG89] ou Carlé et coll. [CAR92]. Les profils DSC ont permis d'affiner les températures de solidus et liquidus autour de la composition Bi_2Te_2Se .

Notons que la force de cette étude expérimentale est la diversité des méthodes d'analyse employées. Les articles desquels sont issus les propositions de diagramme de phase se basent bien souvent sur une seule approche. Si des photomicrographies présentaient des phases secondaires, la durée de recuit n'était peut-être pas suffisante. Les études de diffraction de rayons X seules ne sont pas ici concluantes car l'ensemble des composés de l'intervalle $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ partagent la même structure cristalline.

Les paramètres de synthèse sélectionnés sont les suivants : les éléments chimiques purs sont liquéfiés à $800^\circ C$ ou à $700^\circ C$ et un recuit de onze jours à $600^\circ C$ permet l'obtention d'un lingot polycristallin de kawazulite.

III.3.2 Propriétés thermoélectriques et reproductibilité

Les propriétés thermoélectriques de Bi_2Te_2Se , à haute et basse température et selon la direction parallèle ($//$) et perpendiculaire (\perp) à la direction de passage du SPS, ont été sondées dans le détail pour des échantillons élaborés à $800^\circ C$ et à $700^\circ C$ et ayant subi un recuit de onze jours à $600^\circ C$. Le paragraphe qui suit présente les résultats obtenus.

III.3.2.1. Propriétés thermoélectriques et anisotropie

i) Propriétés électroniques

La Figure 61 montre les dépendances en température des propriétés de transport électrique de deux échantillons ternaires Bi_2Te_2Se , synthétisés respectivement à 800 °C et à 700 °C et tous les deux recuits onze jours à 600 °C. Une trempe à l'eau est effectuée systématiquement et directement après la synthèse et à la fin du recuit. La densité des plots résultants de la densification par frittage SPS est de 96,8 % pour les deux échantillons.

Les mesures, effectuées parallèlement et perpendiculairement à l'axe de pressage du SPS, montrent que le procédé de densification conduit à une certaine anisotropie des propriétés de transport électrique, en accord avec les nombreux résultats de la littérature sur les composés de type Bi_2Te_3 [CAR95, STO92, GOL58-2, DEL61, ABR69, FLE88-2]. L'anisotropie est faiblement marquée sur le coefficient Seebeck (Figure 61a), pour $T \leq 400 K$, les légères différences observées étant inférieures à l'erreur expérimentale associée aux mesures. Pour $T \geq 400 K$, on note que la valeur absolue du coefficient Seebeck est plus élevée dans la direction perpendiculaire que parallèle mais que l'écart n'excède pas les 10 %. Le coefficient Seebeck est négatif et atteint des valeurs maximales (en valeur absolue) de l'ordre de $230 \mu V K^{-1}$ vers 370 K pour l'échantillon synthétisé à 800 °C et de l'ordre de $220 \mu V K^{-1}$ à 470 K pour celui synthétisé à 700 °C, indiquant que les porteurs majoritaires sont les électrons.

L'évolution non-linéaire de $\alpha(T)$ est cohérente avec un caractère semi-conducteur faiblement dopé, par opposition à une variation linéaire en température caractéristique d'une contribution diffusivo observée dans les métaux et les semi-conducteurs fortement dopés. Cette nature de semi-conducteur de type n est en accord avec les études précédentes sur ce composé et avec les calculs théoriques indiquant que les lacunes de Te en sont les défauts majoritaires [WAN13, JIA12, REN10, XIO12, KUS14, REN12, MI13, FUC13, JIA11, KIM20].

Au-delà de respectivement 400 K et 470 K pour les échantillons synthétisés à 800 °C et 700 °C, $\alpha(T)$ diminue avec la température (en valeur absolue), régime qui correspond à la contribution bipolaire due à l'activation thermique des porteurs minoritaires. A partir du maximum du coefficient Seebeck α_{max} , il est possible d'estimer la valeur de la bande interdite E_G en utilisant l'expression de Goldsmid-Sharp [GOL99] :

$$E_G = 2e|\alpha_{max}|T_{max} \quad (32)$$

où T_{max} est la température à laquelle le maximum du coefficient Seebeck est atteint. Cette relation est en principe uniquement valable dans des semi-conducteurs non-dégénérés avec une bande principale considérée comme parabolique qui domine les propriétés de transport, un temps de relaxation qui peut s'écrire sous la forme $\tau = \tau_0 E^r$ - avec τ_0 une constante, E l'énergie et r une constante propre au mécanisme de diffusion - et une masse effective des porteurs de charge isotrope. Bien que certaines propriétés du composé Bi_2Te_2Se s'écartent sensiblement de ces conditions comme nous le verrons par la suite, une valeur de $E_G = 0,28 eV$ est obtenue en prenant $|\alpha_{max}| = 234 \mu V K^{-1}$ et $T_{max} = 377 K$ (échantillon synthétisé à 800 °C) et $E_G = 0,33 eV$ pour $|\alpha_{max}| = 222 \mu V K^{-1}$ et $T_{max} = 470 K$ (échantillon synthétisé à 700 °C). Ces valeurs sont en bon accord avec celles prédites par des calculs *ab-initio* ($E_G = 280 meV$) [GRE65] et avec diverses valeurs expérimentales issues de mesures de spectroscopie de photoémission résolue en angle sur monocristal de Bi_2Te_2Se ($E_G = 300 meV$) [KUS14], d'études sur le système $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ [WIT19, AUS57] et de mesures optiques à température ambiante sur monocristal [AKR12].

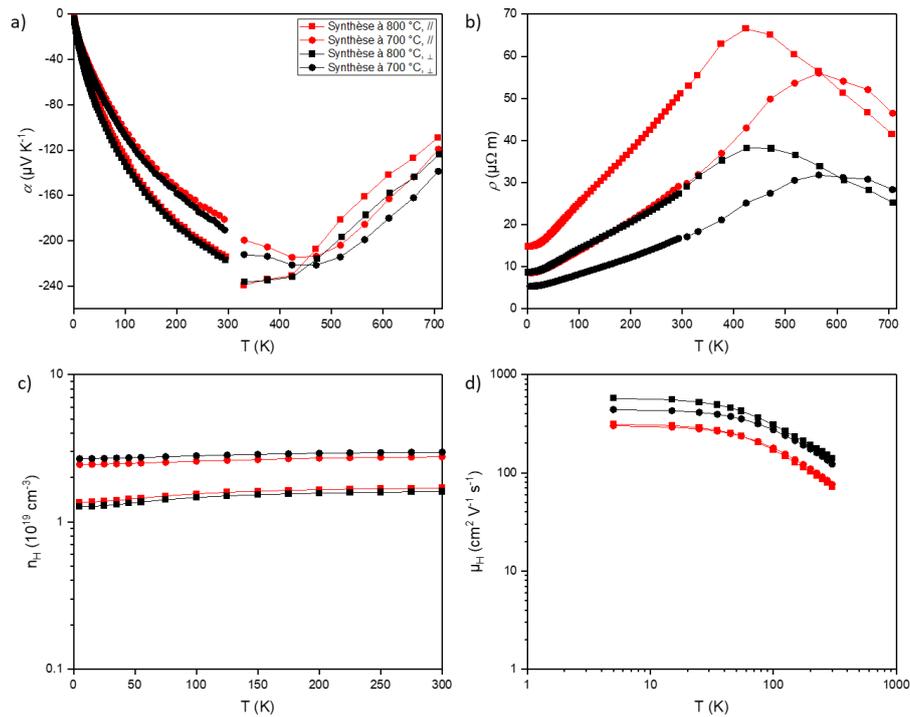


Figure 61 – Dépendances en température a) du coefficient Seebeck, b) de la résistivité électrique, c) de la concentration de porteurs de charge et d) des mobilités de Hall des échantillons Bi_2Te_2Se synthétisés à 800 °C (symboles carrés) et à 700 °C (symboles ronds) puis recuits onze jours à 600 °C. En rouge, les propriétés mesurées parallèlement à l'axe de pressage du SPS, et en noir perpendiculairement.

La résistivité électrique (Figure 61b) est quant à elle fortement anisotrope : les valeurs selon la direction perpendiculaire à l'axe de pressage sont plus faibles que dans la direction parallèle. Si l'anisotropie a tendance à augmenter avec la température, le facteur d'anisotropie s'élève en moyenne à $\frac{\rho_{\perp}}{\rho_{\parallel}} = 0,6$ au-delà de 300 K. $\rho(T)$ augmente avec la température avant d'atteindre un maximum du fait de la contribution bipolaire due aux porteurs minoritaires. Ce maximum est atteint à une température légèrement plus élevée que celle du maximum du coefficient Seebeck. Cet écart est principalement dû au fait que la contribution bipolaire au coefficient Seebeck dépend également des valeurs des coefficients Seebeck des électrons et des trous pondérés par leurs conductivités électriques respectives.

La concentration en électrons n_H , issue de mesures d'effet Hall, est présentée sur la Figure 61c. Le coefficient de Hall R_H mesuré est négatif (Figure 62), en accord avec le signe du coefficient Seebeck. La concentration en électrons a été déterminée en utilisant la relation $n_H = -\frac{r_H}{R_H e}$, où r_H est le facteur de Hall, en supposant $r_H = 1$. Les coefficients de Hall R_H sont quasiment isotropes sur toute la gamme de température. Insistons sur le fait que ce coefficient pourrait très bien être anisotrope dans des polycristaux en raison de la structure cristalline hexagonale et en feuillet de ces matériaux. Rappelons également que le tenseur galvanomagnétique est ici composé de deux coefficients de Hall notés $R_{H_{123}}$ et $R_{H_{312}}$, où le premier indice indique la direction du champ électrique, le second la direction du courant appliqué et le troisième la direction du champ magnétique externe. La texturation, qui tend à être induite lors de la consolidation des poudres, pourrait aboutir à des valeurs différentes perpendiculairement (où $R_{H_{\perp}} \sim R_{H_{123}}$) et parallèlement (où $R_{H_{\parallel}} \sim R_{H_{312}}$) à l'axe de pressage [DRA58-1, DRA58-2]. Ici, du fait de l'absence d'anisotropie marquée sur les mesures réalisées dans les deux

directions, nous utiliserons un facteur de Hall $r_H = 1$, et donc la relation $n_H = -\frac{1}{R_{He}}$ ou $p_H = \frac{1}{R_{He}}$, comme c'est usuellement le cas dans les monocristaux, pour lesquels il a été démontré que le facteur de Hall r_H déviait peu de la valeur 1 [FIS69]. Dans la suite, nous prendrons pour concentration de porteurs de charge d'un composé celle mesurée perpendiculairement, avec $r_H = 1$.

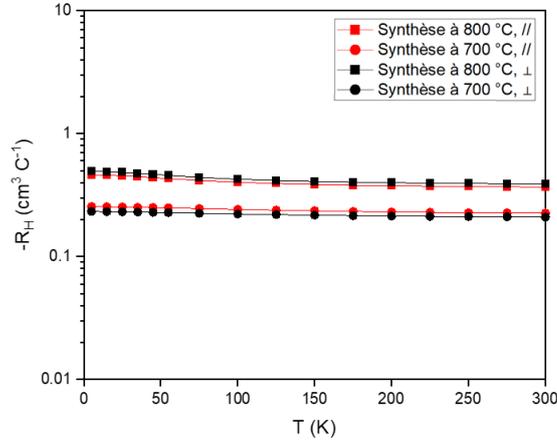


Figure 62 – Dépendance en température de l'opposé du coefficient de Hall. Pour un même échantillon, les composantes parallèle et perpendiculaire à l'axe de pressage du SPS sont quasiment identiques.

La concentration en électron n_H des échantillons synthétisés à 800 °C et 700 °C sont égales à respectivement $1,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et $2,9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à 300 K. Ces valeurs sont similaires à celles rapportées dans la littérature sur des échantillons polycristallins de Bi_2Te_2Se [JIA12, REN10, HUN19, FUS59]. Le fait que les électrons soient les porteurs majoritaires dans ce composé ternaire est cohérent avec les études précédentes sur monocristaux et polycristaux. L'absence de dépendance en température de n_H jusqu'à 5 K reflète un caractère semi-conducteur partiellement dégénéré avec un potentiel chimique situé au bas de la bande de conduction. Alors que certaines études ont suggéré que cette concentration élevée d'électrons était due à la présence de lacunes de Se [WAN11], des calculs d'énergie de formation des défauts ont indiqué que les défauts majoritaires dans le composé Bi_2Te_2Se étaient en fait les lacunes de Te , chacune fournissant deux électrons [WAN13, JIA11, JIA12, DRA10, SCA12].

L'anisotropie observée sur la résistivité électrique se reflète directement sur la mobilité de Hall μ_H (Figure 61d). A basse température, $\mu_H(T)$ reste constante jusqu'à environ 20 K, comportement caractéristique d'une diffusion des électrons par les impuretés neutres. Au-delà de 100 K, $\mu_H(T)$ varie selon une loi en $T^{-0,8}$. Cette loi s'écarte de la loi prédite pour une diffusion par les phonons acoustiques dans un semi-conducteur non dégénéré à bande parabolique selon laquelle $\mu_H(T) \propto T^{-\frac{3}{2}}$. La prédominance de ce mécanisme de diffusion est généralement acceptée pour cette famille de matériaux [MAN58]. Cet écart suggère que d'autres mécanismes sont à prendre en compte. Il est ainsi possible de supposer la présence d'un second mécanisme de diffusion lié aux impuretés ionisées (défauts ionisés tels que les lacunes de Te doublement chargées) pour lequel $\mu_H(T) \propto T^{+\frac{3}{2}}$. D'autres facteurs, tels qu'une dépendance en température des masses effectives ou la non-parabolicité des bandes pourraient également entrer en jeu.

Les valeurs de μ_H sont moins élevées dans la direction parallèle à l'axe de pressage du SPS. Les valeurs de mobilité électronique μ_H restent relativement élevées, atteignant 312 et 575

$cm^2 V^{-1} s^{-1}$ à 5 K et se maintenant à 72 et 140 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ à 300 K dans les directions parallèle et perpendiculaire, respectivement, pour l'échantillon synthétisé à 800 °C.

ii) Propriétés thermiques

La dépendance en température de la conductivité thermique totale λ des composés Bi_2Te_2Se est présentée Figure 63. Ils sont caractérisés par de faibles valeurs de λ de l'ordre de $1 W m^{-1}K^{-1}$ à 400 K, valeurs proches des prévisions numériques de $1,5 W m^{-1}K^{-1}$ [HUN19, FAN19] et cohérentes avec les valeurs typiquement observées dans les solutions solides à base de Bi_2Te_3 [SHI97, CHA67]. Notons que ces faibles valeurs ont été liées à la présence de la couche de Se dans la structure cristalline, jugée comme source de perturbation des vibrations du réseau par spectroscopie Raman [HON16]. En dessous de 300 K, $\lambda(T)$ augmente en abaissant la température jusqu'à atteindre le maximum diélectrique, également nommé pic Umklapp, vers 15 K. Les processus Umklapp qui gouvernent l'évolution de $\lambda(T)$ au-delà de 15 K constituent le mécanisme de diffusion majoritaire devant la diffusion des phonons aux joints de grains qui domine à plus basse température. A haute température ($T > 300 K$), $\lambda(T)$ diminue jusqu'à atteindre un minimum vers 350 K avant d'augmenter de manière significative due à la contribution bipolaire issue des paires électrons-trous qui contribuent au transport de la chaleur. L'anisotropie observée entre les directions parallèle et perpendiculaire sur la conductivité thermique totale est sensiblement similaire à celle observée sur la résistivité électrique avec un rapport $\frac{\lambda_{\perp}}{\lambda_{\parallel}} = 1,5$ qui reste relativement indépendant de la température et de la température de synthèse.

Une évolution similaire caractérise la dépendance en température de la conductivité thermique de réseau λ_r (Figure 63c). λ_r a été calculée en soustrayant la conductivité thermique électronique λ_e obtenue via la loi de Wiedemann-Franz $\lambda_e(T) = \frac{LT}{\rho}$ où L est le nombre de Lorenz. La dépendance en température de L a été déterminée par un modèle de transport à une bande parabolique (Figure 63b). Les valeurs obtenues pour λ_r sont cohérentes avec celles rapportées dans la littérature [WAN19, WAN21]. Notons qu'au-delà de 300 K, l'effet bipolaire associé aux porteurs minoritaires entraîne de fortes déviations du nombre de Lorenz par rapport aux valeurs estimées par les modèles de transport, conduisant à sous-estimer la contribution des porteurs de charge au transport thermique [YEL12] et expliquant l'augmentation de λ_r pour des températures supérieures à 400 K.

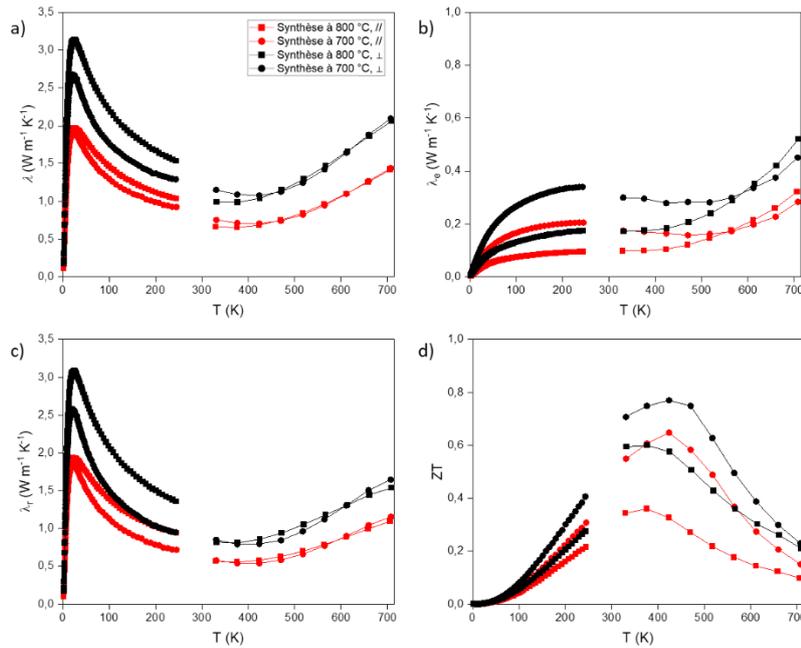


Figure 63 – Dépendances en température a) de la conductivité thermique totale, b) de la conductivité thermique électronique, c) de la conductivité thermique de réseau et d) du facteur de mérite adimensionnel ZT .

Les anisotropies observées sur la conductivité thermique totale et la résistivité électrique ne se compensent pas intégralement, ce qui conduit à des facteurs de mérite adimensionnels ZT (Figure 24d) qui restent anisotropes au-delà d'environ 150 K avec un rapport d'anisotropie qui s'élève à $\frac{ZT_{\perp}}{ZT_{\parallel}} = 1,3$ autour de 400 K. Les valeurs de ZT dans la direction perpendiculaire sont supérieures à celles obtenues dans la direction parallèle du fait des valeurs de résistivité électrique plus élevées dans cette direction. Une valeur maximale de ZT de 0,60 est atteinte à 377 K pour l'échantillon synthétisé à 800 °C tandis qu'elle s'élève à 0,77 à 424 K suite à une synthèse à 700 °C. Notons que les valeurs restent supérieures à 0,4 de 300 K à environ 520 K mais chutent rapidement au-delà de cette dernière température du fait de la contribution des porteurs minoritaires au transport électrique et thermique.

III.3.2.2 Ecarts à la stœchiométrie et reproductibilité

Nos matériaux de référence Bi_2Te_2Se présentent, comme nous l'avons mentionné plus haut, des écarts à la stœchiométrie idéale 2/2/1. Les défauts majoritaires étant des lacunes de Te , la formule chimique rigoureuse devrait s'écrire $Bi_2Te_{2-\delta}Se$ où $|\delta| \ll 1$. A partir de la concentration de porteurs de charge n_H et d'un modèle sur les défauts, il est possible d'estimer l'écart à la stœchiométrie δ .

En effet, en supposant que les lacunes de tellure sont majoritaires et étant donné qu'une lacune donne deux électrons, alors :

$$n = 2 \times [V_{Te}] \quad (33)$$

où $[V_{Te}]$ est la concentration de lacunes de tellure et n est la concentration de porteurs de charge. Une maille élémentaire hexagonale contient $Z = 3$ formules chimiques. En particulier, une maille élémentaire de Bi_2Te_2Se est composée de $2 \times Z$ sites de tellure. La concentration des sites de tellure

est de $2 \times \frac{Z}{V_{maille}}$, où le volume de la maille élémentaire est $V_{maille} = 481,07 \text{ \AA}^3$ d'après l'affinement Rietveld effectué sur le diffractogramme du composé synthétisé à $700 \text{ }^\circ\text{C}$. La concentration de sites de tellure effectivement occupés s'écrit $\frac{2 \times Z}{V_{maille}} - [V_{Te}]$ et donc la fraction d'atomes de tellure X_{Te} est :

$$X_{Te} = \frac{2 \times \frac{Z}{V_{maille}} - [V_{Te}]}{5 \times \frac{Z}{V_{maille}}} \quad (34)$$

Autrement dit, l'écart à la stœchiométrie δ est donnée par $\delta = 2 - 5X_{Te}$. Pour l'échantillon synthétisé à $800 \text{ }^\circ\text{C}$, $n_H = 1,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ d'où $\delta = 0,0013$ et pour l'échantillon synthétisé à $700 \text{ }^\circ\text{C}$, $n_H = 2,98 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ d'où $\delta = 0,0024$. La masse de tellure m_{Te} initialement pesée pour la synthèse des échantillons était respectivement $3,394 \text{ g}$ et $3,393 \text{ g}$, soit une masse de tellure perdue $m_{V_{Te}} = \frac{\delta m_{Te}}{2}$ de respectivement $2,17 \text{ mg}$ et $4,07 \text{ mg}$. Les balances utilisées pour la pesée des éléments chimiques possèdent une précision de l'ordre du dixième de milligramme. Ainsi, les incertitudes sur la pesée ne sont pas responsables des écarts à la stœchiométrie et les résultats devraient être reproductibles d'une synthèse à l'autre, tout autre paramètre de synthèse et de recuit étant gardé constant.

Pour vérifier cela, deux échantillons de formule chimique Bi_2Te_2Se ont été synthétisés à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ puis recuits onze jours à $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Leurs propriétés de transport dans la direction perpendiculaire à la direction de pressage par frittage SPS sont présentées Figure 64, en comparaison de celles de l'échantillon synthétisé à $800 \text{ }^\circ\text{C}$, déjà présenté ci-dessus. Les courbes des deux échantillons issus du même procédé coïncident, moyennant les 7% d'erreur sur les mesures. Aucun paramètre expérimental, pouvant influencer la qualité des échantillons, n'a donc été oublié.

De plus, ces données démontrent l'importance de la température de synthèse. Bien qu'à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ comme à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ le mélange de poudres soit liquide, la quantité de défauts produits varie, conduisant à une différence des propriétés de transport. Lorsque l'on passe de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ à $800 \text{ }^\circ\text{C}$, l'extremum du coefficient Seebeck est décalé vers les hautes températures, décalage s'expliquant par la concentration de porteurs de charge plus élevée. Pourtant, une température plus élevée favorise le dégazage du tellure et devrait accroître la production des défauts V_{Te}^{2+} donc donner plus d'électrons. Il semblerait alors que le mécanisme réactionnel soit plus compliqué, les défauts Bi_{Te}^- pouvant entrer en compétition. Reste que le facteur de mérite ZT diminue de $0,77$ à $T = 424 \text{ K}$ à $0,60$ à $T = 377 \text{ K}$ lorsque la température de synthèse augmente de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ à $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Un choix est donc à faire entre de bonnes propriétés thermoélectriques proche de la température ambiante (synthèse à $800 \text{ }^\circ\text{C}$) ou de meilleures propriétés thermoélectriques sur une gamme de température légèrement plus élevée (synthèse à $700 \text{ }^\circ\text{C}$).

Etude du composé ternaire de base Bi_2Te_2Se

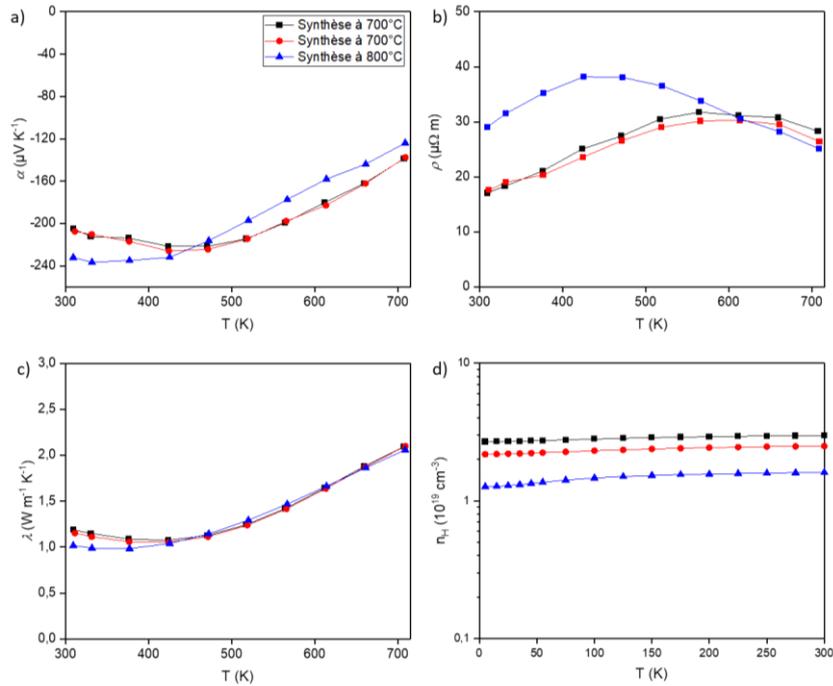


Figure 64 – Dépendance en température a) du coefficient Seebeck, b) de la résistivité électrique, c) de la conductivité thermique et d) de la concentration de porteurs de charge de trois échantillons de kawazulite synthétisés à 700 °C et 800 °C. Tous ont été recuits à 600 °C pendant 11 jours. Le protocole de synthèse est reproductible.

Quoi qu'il en soit, les comparaisons des propriétés thermoélectriques mesurées sur plusieurs matériaux se feront sur des synthèses dont le protocole est identique. Ainsi, les synthèses de la série dopée au plomb ont été réalisées à une température de 800 °C. Les propriétés seront comparées à celles de l'échantillon ternaire correspondant, en **bleu** sur la Figure 64. Les deux séries avec de l'étain ont bénéficié d'une modification du protocole de synthèse, à savoir une température de synthèse de 700 °C. Le ternaire présenté en **noir** sur la Figure 64 en sera la référence.

Après avoir présenté en détail la caractérisation physico-chimique et les propriétés de transport du composé de référence Bi_2Te_2Se , place à l'étude du dopage dans ce matériau. Dans la suite de ce manuscrit, les propriétés de transport mesurées dans la direction perpendiculaire à l'axe de pressage du SPS seront celles systématiquement présentées et discutées, du fait des meilleures propriétés thermoélectriques obtenues dans cette direction.

III.4 Série dopée au plomb

Cette partie rend compte de la synthèse d'échantillons polycristallins $Bi_{2-x}Pb_xTe_2Se$ dans la gamme de compositions nominales $0 \leq x \leq 0,04$, afin de déterminer l'influence du plomb sur les propriétés thermoélectriques du composé ternaire. Tous les échantillons de cette série ont été synthétisés à 800 °C et recuits onze jours à 600 °C.

III.4.1 Caractérisation physico-chimique

Indépendamment de la teneur en plomb, les diffractogrammes de rayons X des échantillons peuvent être indexés suivant la structure rhomboédrique de Bi_2Te_2Se décrite par le groupe d'espace $R\bar{3}m$ (Figure 65). Jusqu'à $x = 0,02$, aucune phase secondaire n'est décelée, dans la limite de détection de cette technique.

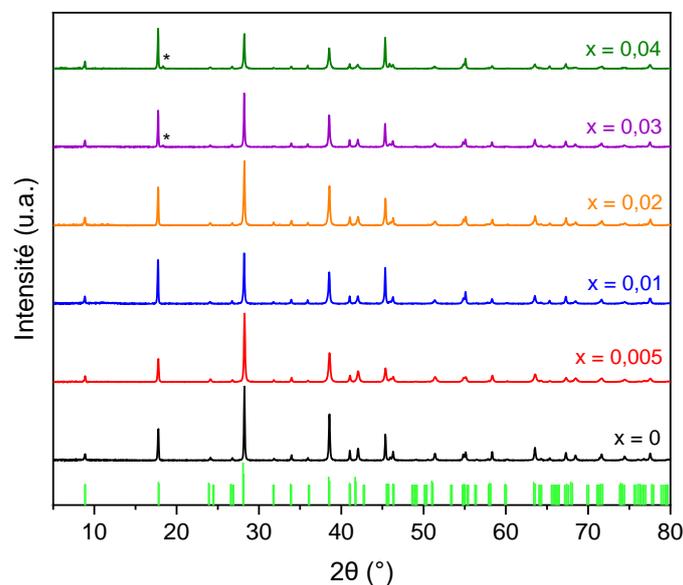


Figure 65 - Diffractogrammes de rayons X de la série $Bi_{2-x}Pb_xTe_2Se$, $0 \leq x \leq 0,04$. Le diffractogramme théorique est montré en vert pour comparaison. Les intensités relatives des pics ne correspondent pas à la théorie car l'anisotropie du matériau induit une certaine texturation. Toutefois, l'ensemble des pics peut être indexé par la structure de la kawazulite, à l'exception d'un pic additionnel, marqué par un astérisque est apparaissant pour $x \geq 0,03$.

Un pic additionnel devient en revanche visible sur les diffractogrammes des échantillons $x = 0,03$ et $x = 0,04$, autour de 18 °. La présence d'un seul pic supplémentaire n'a pas permis dans un premier temps d'identifier la nature de cette phase secondaire. Des diffractogrammes de meilleure résolution ont alors été acquis pour ces deux échantillons, grâce à une accumulation d'une durée de onze heures (contre moins de deux heures pour ceux présentés ci-dessus). La Figure 66 montre le pic additionnel vers 18,4 ° pour les deux échantillons et l'apparition d'un autre pic un peu avant 28 ° pour l'échantillon $x = 0,04$. Une recherche grâce au logiciel Eva suggère la présence d'une phase de type $PbBi_2Te_4$. D'après Gojayeva et coll. [GOJ22], le diffractogramme du composé $PbBi_2Te_4$ et ceux de ses cousins $PbBi_4Te_7$ et $PbBi_6Te_{10}$ présentent tous un pic principal à 28 ° (indexé respectivement (107), (103) et (103)) et un des pics secondaires se situe autour de 18,5 ° (indexé respectivement (009), (004) et (004)), ce qui expliquerait nos observations. La texturation induite par le protocole de mesure pourrait expliquer l'intensité plus importante du pic localisé à 18,4 °.

Série dopée au plomb

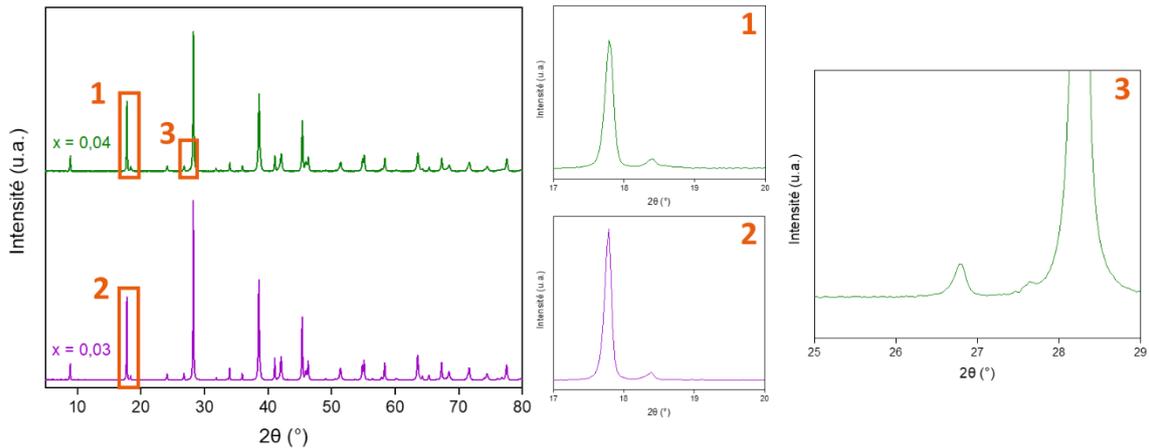


Figure 66 - Diffractogrammes de rayons X des échantillons $x = 0,03$ et $x = 0,04$, accumulés pendant onze heures. Les encarts sont des agrandissements des zones encadrées en orange. Un pic additionnel apparaît vers $18,4^\circ$ pour les deux échantillons et un début de pic point plus loin, un peu avant 28° , pour $x = 0,04$.

Ces observations sont confirmées par les images MEB et les cartographies élémentaires correspondantes qui indiquent une distribution spatiale homogène des quatre éléments chimiques pour $x \leq 0,02$. La Figure 67 montre à titre d'exemple celles obtenues pour l'échantillon $Bi_{1,98}Pb_{0,02}Te_2Se$.

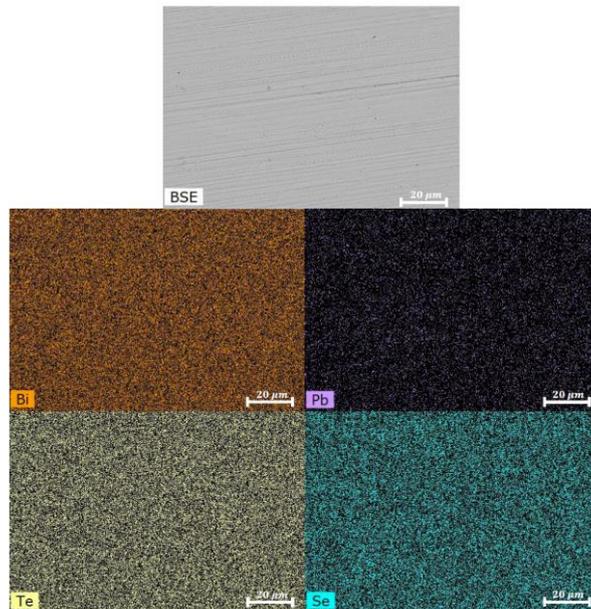


Figure 67 - Image BSE (Back-Scattered Electrons) et les cartographies élémentaires correspondantes de l'échantillon $x = 0,02$. La distribution spatiale de chaque élément chimique est homogène.

Bien qu'aucune trace évidente de phase secondaire n'ait pu être observée sur les cartographies MEB pour $x \geq 0,03$, de légères inhomogénéités quant à la distribution spatiale du plomb apparaissent, comme le montre la Figure 68 pour $x = 0,04$. Des cartographies accumulées plus longtemps (de l'ordre d'une heure) devraient permettre de les observer plus clairement.

Série dopée au plomb

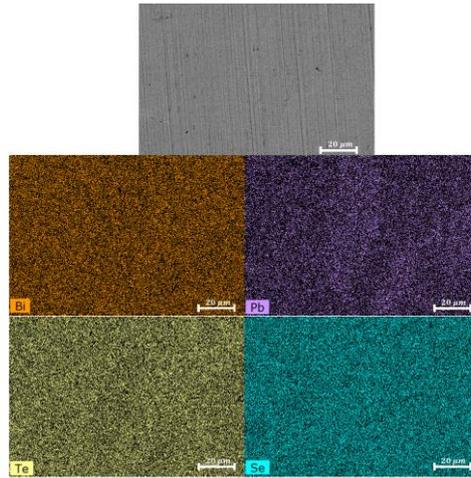


Figure 68 - Image BSE et cartographies élémentaires correspondantes pour l'échantillon $x = 0,04$. La distribution spatiale des éléments chimiques est homogène, à l'exception du plomb pour lequel certaines zones plus riches semblent être présentes.

Pour pousser l'étude plus loin, une quantification chimique via la microsonde de Castaing a été menée sur les deux échantillons les plus dopés. Les profils résultants révèlent une augmentation significative de la teneur en plomb en certains points du matériaux, Figure 69. Ces augmentations se produisent plus fréquemment dans l'échantillon davantage chargé en plomb, c'est-à-dire $x = 0,04$. Elles s'accompagnent d'une légère diminution des teneurs en bismuth et en tellure, mais le pourcentage atomique du sélénium reste inchangé, ce qui suggère la création ponctuelle de défauts de type $PbBi_2Te_4$. En effet, ce dernier possède des rapports $\frac{Pb}{Bi}$ et $\frac{Pb}{Te}$ plus élevés que pour la phase initialement visée $Bi_{2-x}Pb_xTe_2Se$, $x \in \{0,03 ; 0,04\}$. En dehors des points de forte teneur en plomb, les pourcentages atomiques relevés donnent une stœchiométrie en plomb $x_{Castaing}$ de 0,012 pour les deux échantillons $x = 0,03$ et $x = 0,04$. L'absence d'augmentation de la valeur $x_{Castaing}$ entre ces derniers signifie que le plomb supplémentaire forme majoritairement ce type de défauts, et probablement ne s'intègre plus dans la structure $Bi_{2-x}Te_2Se$.

Série dopée au plomb

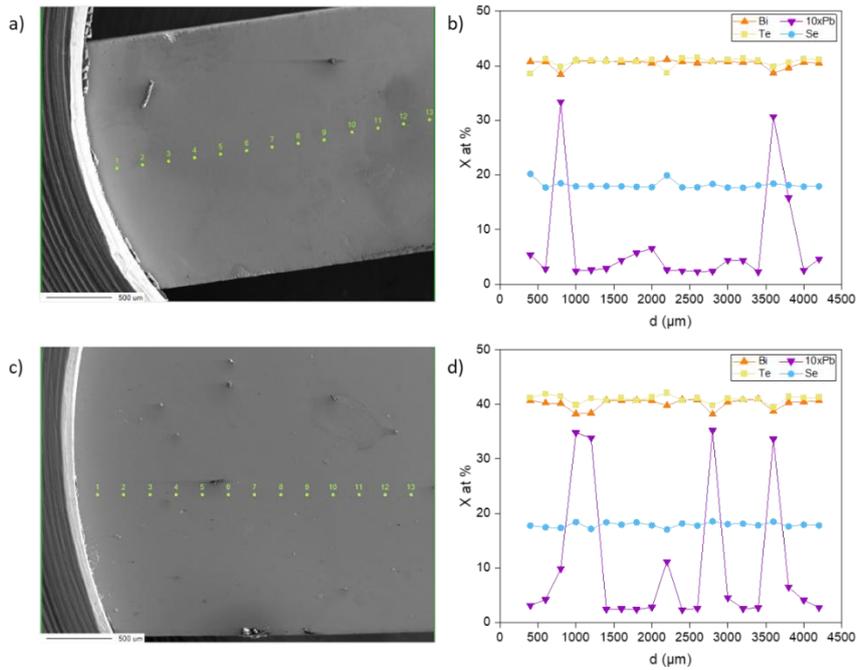


Figure 69 – Images SE de la surface de l'échantillon a) $Bi_{1,97}Pb_{0,03}Te_2Se$ et b) $Bi_{1,96}Pb_{0,04}Te_2Se$ avec un grossissement 40. Les points de mesure sont espacés de 200 μm . En b) et d) les pourcentages atomiques de chacun des éléments chimiques des échantillons respectifs. Pour plus de lisibilité, le pourcentage atomique du plomb a été multiplié par 10.

Les inhomogénéités observées sur les cartographies MEB, l'apparition de pics secondaires sur les diffractogrammes de rayons X des échantillons $x = 0,03$ et $x = 0,04$ et les résultats de la microsonde de Castaing suggèrent que la limite de solubilité du plomb dans Bi_2Te_2Se se situe vraisemblablement entre $x = 0,02$ et $x = 0,03$.

L'évolution du volume de la maille a pu être extrait par affinement Rietveld à partir des diffractogrammes de rayons X, et ce malgré la texturation des échantillons. Comme le montre la Figure 70, sa valeur augmente avec la concentration de plomb jusqu'à $x = 0,04$. Cette augmentation quasi-linéaire suggère que la teneur réelle en plomb augmente tout de même, malgré une teneur réelle plus faible que la concentration nominale du fait de l'apparition d'une phase secondaire. La dilatation de la maille supposément induite par le plomb serait cohérente avec son rayon atomique (175 pm) plus important que celui du bismuth (154,5 pm). Les atomes de Pb se substituent au moins partiellement aux atomes de bismuth dans le composé Bi_2Te_2Se .

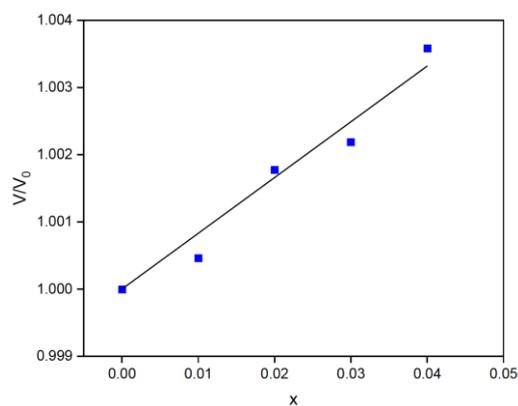


Figure 70 - Volume de la maille V , normalisée par le volume du composé ternaire de référence V_0 , en fonction des teneurs en plomb x nominales. La droite représente une régression linéaire de ces résultats.

III.4.2 Propriétés thermoélectriques

La Figure 71 montre la dépendance en température du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique des échantillons $Bi_{2-x}Pb_xTe_2Se$ ($0 \leq x \leq 0,04$), mesurée dans la direction perpendiculaire à l'axe de pressage du SPS.

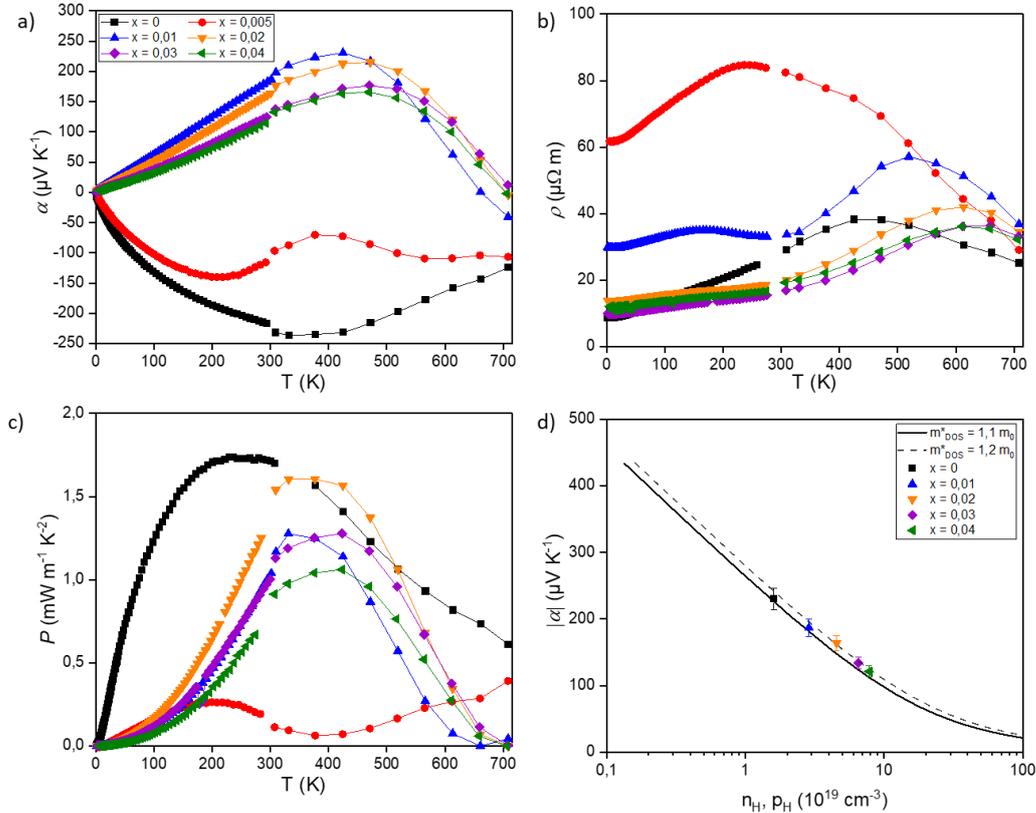


Figure 71 – Dépendance en température a) du coefficient Seebeck, b) de la résistivité électrique et c) du facteur de puissance $P = \frac{\alpha^2}{\rho}$. d) Courbe de Ioffe-Pisarenko à 300 K des échantillons de type p de la série $Bi_{2-x}Pb_xTe_2Se$, $0 \leq x \leq 0,04$. Le ternaire de référence est placé pour comparaison mais est de type n . Les deux courbes en trait plein et pointillés montrent la dépendance théorique $\alpha(p)$ calculée selon un modèle à une seule bande parabolique pour deux valeurs de la masse effective de densité d'états. Les barres d'erreur correspondent à une incertitude expérimentale de 7% sur les mesures. Les données ont été mesurées perpendiculairement à l'axe de pressage du SPS.

La substitution du bismuth par le plomb conduit à une transition d'un semi-conducteur de type n pour le composé ternaire de référence à un semi-conducteur de type p pour $x \geq 0,01$. Ce passage est progressif comme en témoigne le composé $x = 0,005$ qui est encore de type n mais dont les propriétés se rapprochent davantage de celles d'un semi-conducteur intrinsèque pour lequel la présence simultanée des deux types de porteurs de charge conduit à une compensation de leur contribution respective à α et à des valeurs de résistivité électrique plus élevées du fait d'une plus faible concentration de porteurs de charge. La transition vers des semi-conducteurs de type p montre que le plomb se comporte comme un dopant accepteur dans Bi_2Te_2Se , comme cela est le cas dans Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 [BOH18, SUS84, PLE04, GAO14].

Cette transition de type n à p induite par la substitution du Bi par du Pb est bien décrite par les calculs de structure électronique réalisés par la méthode KKR-APC [BAN99, STO04, KAP90] (Figure 72). La densité d'états électroniques a été calculée pour $Bi_2Te_{1,998}Se$ (Figure 72a), c'est-à-dire le matériau ternaire contenant 0,1 % de lacunes de tellure qui sont les défauts majoritaires. L'ajout

Série dopée au plomb

volontaire de cette concentration de lacunes correspond à un matériau semi-conducteur de type n de concentration de porteurs de charge $n = 2,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, valeur proche de celle mesurée dans notre échantillon ternaire. Le niveau de Fermi est alors proche du minimum de la bande de conduction. Lorsque du plomb est ajouté, une concentration aussi faible que $x = 0,01$ suffit à induire une transition type n / type p (Figure 72b). A mesure que la teneur en plomb augmente, le niveau de Fermi est translaté plus profondément dans les bandes de valence. Un tel comportement est similaire à ceux observés dans des tétradymites dopées au magnésium ou au calcium, contenant initialement des défauts donneurs [WIE16]. A partir des densités d'états électroniques partielles (Figure 72), il est attendu que les propriétés de transport suivent un modèle de bande rigide sur l'intervalle des concentrations étudiées du fait de l'absence d'une modification significative des états de valence en présence de Pb .

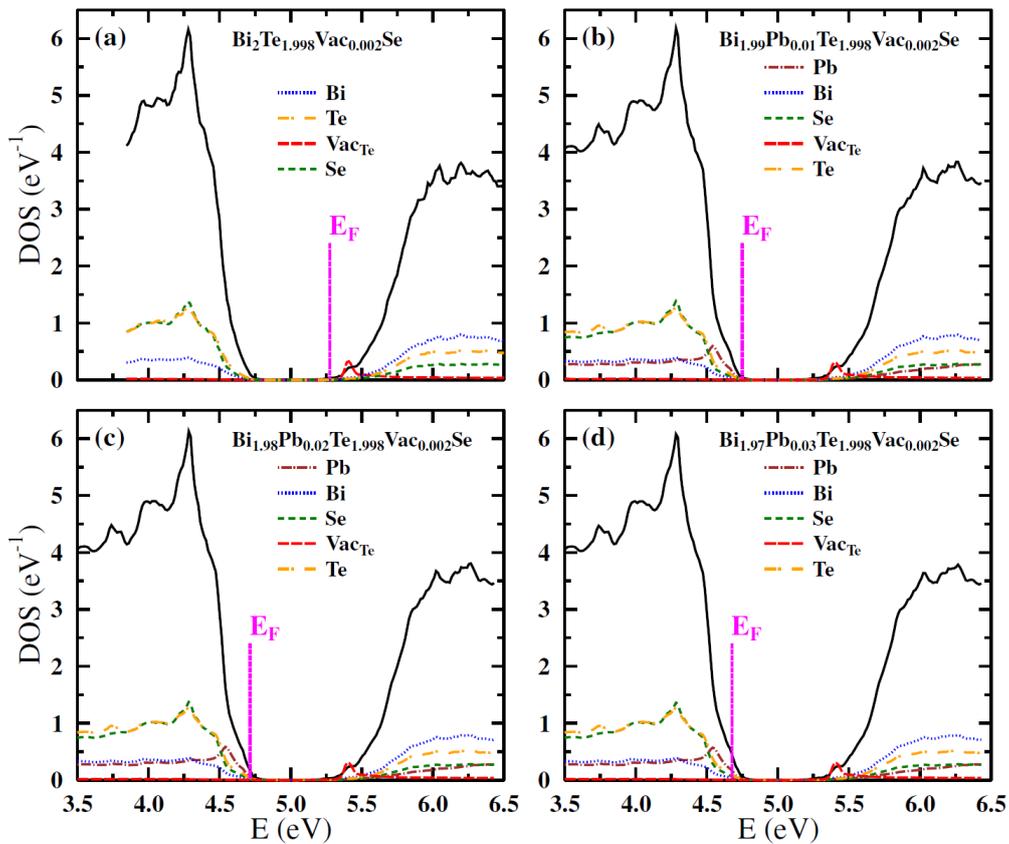


Figure 72 - Évolution de la densité d'états électroniques de $Bi_2Te_{1,998}Se$ (contenant 0,002 lacunes de Te par formule chimique) avec la teneur en plomb. Le passage de type n à p s'illustre par la translation du niveau de Fermi, du bas de la bande de conduction vers le sommet de la bande de valence et, finalement, à l'intérieur de ces dernières.

Les maxima de $|\alpha|$ et de ρ observés pour le composé Bi_2Te_2Se se déplacent vers les plus hautes températures à mesure que la teneur en plomb augmente : de 420 à 520 K pour $x = 0,01$ et de 480 à 650 K pour $x \geq 0,01$, respectivement. Cette évolution suggère un passage progressif vers un état semi-conducteur fortement dégénéré, en accord avec les calculs de structure de bande. La présence de ces maxima indique néanmoins que l'activation thermique des porteurs minoritaires subsiste à haute température. Cette contribution explique que le facteur de puissance P atteigne sa valeur maximale autour de 450 K (Figure 71c). La diminution de α avec l'accroissement de la concentration de plomb n'est pas compensée par une diminution concomitante de la résistivité

Série dopée au plomb

électrique. Le facteur de puissance est donc plus faible que celui du composé ternaire à 300 K. Toutefois, les fortes valeurs de P caractérisant l'échantillon $x = 0,02$ ($1,55 \text{ mW m}^{-1} \text{K}^{-2}$ à 300 K) se maintiennent jusqu'à environ 425 K, et dépassent même celles de l'échantillon $x = 0$ entre 400 et 500 K. Ces valeurs de P restent tout de même inférieures à celles atteintes dans le composé Bi_2Te_3 de type p dont le dopage a été optimisé autour de la température ambiante ($3,5 \text{ mW m}^{-1} \text{K}^{-2}$) [WIT19].

En accord avec le signe de α , le signe du coefficient de Hall R_H confirme la transition type n / type p avec l'ajout de plomb à 300 K comme l'illustre la Figure 73.

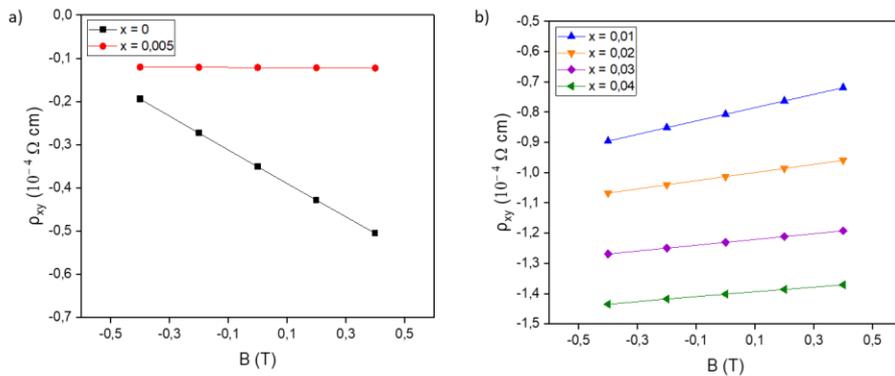


Figure 73 - Dépendance en champ magnétique de la résistivité électrique transverse ρ_{xy} à 300 K a) de l'échantillon ternaire $x = 0$ et $x = 0,005$ et b) des autres échantillons dopés au plomb. La pente de chacune des courbes donne le type du semi-conducteur : n lorsque la pente est négative, p sinon.

Dans les échantillons dopés au plomb, la concentration de trous p_H augmente jusqu'à atteindre $7,8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour $x = 0,04$. Les valeurs de mobilité électronique μ_H relativement élevées mesurées pour le composé ternaire ($140 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ à 300 K) diminuent avec l'ajout de plomb jusqu'à $49 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ à 300 K pour $x = 0,04$ du fait d'une diffusion accrue des trous par les défauts ponctuels induite par cette substitution. A basse température, $\mu_H(T)$ reste constante jusqu'à environ 100 K, comportement caractéristique d'une diffusion des électrons par les impuretés neutres. Au-delà de 175 K, $\mu_H(T)$ varie selon une loi en $T^{0,45}$ et contraste avec le comportement en $T^{-0,8}$ auparavant observé pour le ternaire. Ce comportement pourrait signifier la diffusion concomitante des porteurs de charge par les phonons acoustiques ($\mu_H(T) \propto T^{-\frac{3}{2}}$) et par les impuretés ionisées ($\mu_H(T) \propto T^{+\frac{3}{2}}$). La prédominance de ce dernier mécanisme de diffusion serait cohérent avec l'apparition de défauts induits par le plomb.

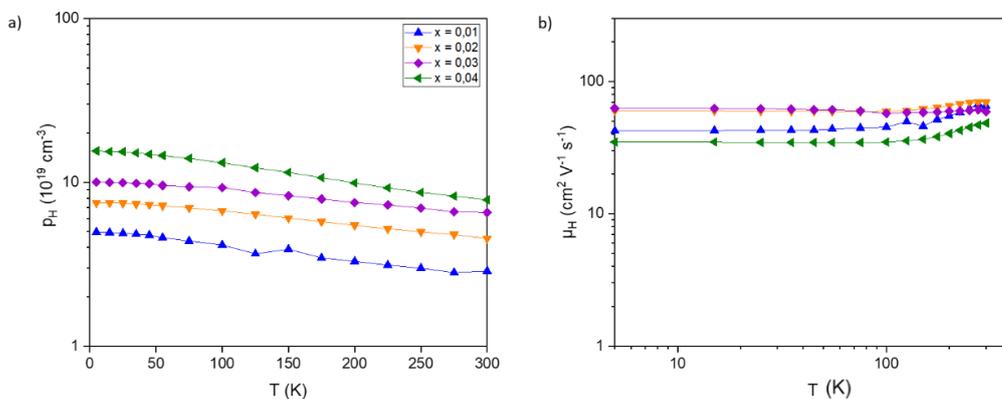


Figure 74 – Dépendances en température a) de la concentration des porteurs de charge et b) de leur mobilité dans les échantillons $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Te}_2\text{Se}$, $0,01 \leq x \leq 0,04$.

Série dopée au plomb

A partir de l'évolution de p_H dans les échantillons contenant du Pb , il est possible d'estimer le nombre de trous par atome de plomb et ainsi de le comparer au modèle ionique simple qui prédit que la substitution des Bi^{3+} par des Pb^{2+} devrait apporter un trou par atome de Pb . En calculant la concentration de plomb dans le matériau $c_{Pb} = \frac{Z \times x}{V_{maille}}$ avec Z le nombre de formules chimiques dans une maille hexagonale ($Z = 3$), le nombre de trous apparents apportés par un atome de plomb correspond alors à la pente de la courbe $p_H = f(c_{Pb})$. Etant donné les écarts observés entre les compositions nominales et réelles en plomb, révélés par les mesures de microsonde de Castaing, tous les échantillons n'ont pas pu être placés sur la courbe. La concentration en plomb c_{Pb} de l'échantillon $x = 0,03$ a été calculée à partir de $x_{Castaing}$ correspondant. L'échantillon de composition nominale $x = 0,005$ est un semi-conducteur de type n de densité de porteurs de charge $n_H = 1,33 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. En soustrayant à cette densité de porteurs de charge la densité de l'échantillon ternaire non dopé, nous obtenons le nombre de trous apportés pour $x = 0,005$ de plomb. En supposant que cette teneur en plomb est trop faible pour permettre la formation d'une phase secondaire de type $PbBi_2Te_4$, et donc avec l'hypothèse que l'entièreté du plomb de cet échantillon est entrée dans la structure cristalline de Bi_2Te_2Se , nous obtenons un second point. La Figure 75 montre la courbe ainsi obtenue et la valeur de la pente correspondante. En supposant $r_H = 1$, ces données indiquent une valeur supérieure à celle attendue avec 1,44 trou apporté par atome de Pb , valeur supérieure à celle du modèle ionique simple.

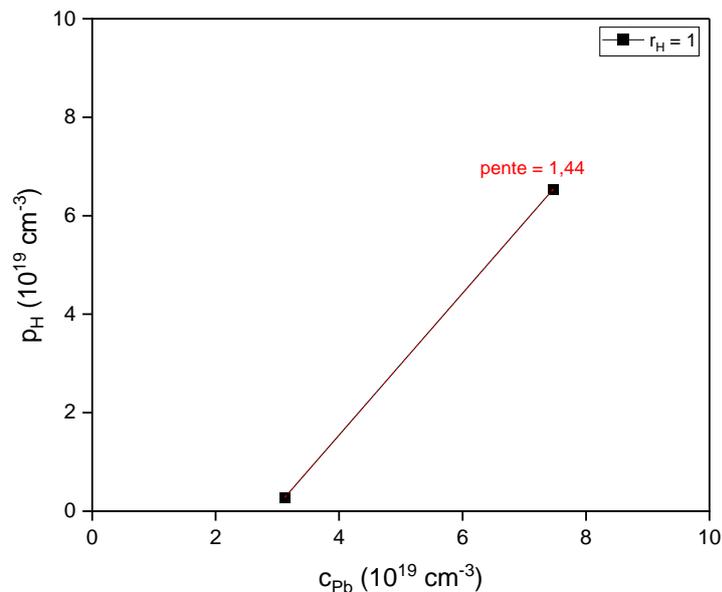


Figure 75 - Concentration de porteurs de charge en fonction de la concentration de plomb. Les données expérimentales ont été calculées pour $r_H = 1$. La pente donne le nombre de trous qu'apporte un atome de plomb.

Le modèle ionique simple peut-il donc être considéré comme invalide ? Si oui, quelle est l'origine des différences observées entre nos résultats et les résultats obtenus par Bergmann [BER63] et Sheckler [SHE61] dans Bi_2Te_3 , pour lesquels un atome de plomb donne un trou, c'est-à-dire pour lesquels le modèle ionique est vérifié ? Est-ce un artefact dû à la méthode utilisée pour déterminer la densité de porteurs de charge p_H ? Ou bien le dopage au plomb induit-il l'apparition de défauts additionnels apportant des trous supplémentaires ?

L'ajout de plomb dans des monocristaux de Bi_2Te_3 a fait l'objet de plusieurs études dans le passé [SÜS84, CAR89, BER63, SHE61, PLE04, PLE07]. Le nombre de trous donnés par atome de plomb varie de manière significative selon les études : de 0,55 [PLE07] à 1,7 [SÜS84, CAR89]. En effet, outre

les résultats de Bergmann [BER63] et Sheckler [SHE61] pour lesquels un atome de plomb donne un trou, Süßmann et coll. [SÜS84] et Carlé et coll. [CAR89] ont fait état d'1,7 trou donné par atome de plomb dans des monocristaux de Bi_2Te_3 . Pour Plechacek et coll. [PLE04, PLE07], un atome de plomb cède en moyenne seulement 0,55 trou [PLE07] ou 0,66 [PLE04]. Ils ont proposé d'expliquer ces divergences en suggérant que l'activité électrique du plomb est initialement liée à la manière dont il est incorporé mais aussi à la formation éventuelle de septuplets tels que ceux observés dans le composé $PbBi_2Te_4$. A cette possibilité s'ajoute la difficulté à connaître la valeur du facteur de Hall r_H dans des monocristaux et polycristaux. Devant les similitudes que présentent Bi_2Te_2Se et Bi_2Te_3 (structure cristalline et structure électronique), nous allons maintenant résumer et discuter les points saillants de la littérature qui pourraient permettre une compréhension de nos résultats.

Discutons tout d'abord de la valeur de r_H . La nature anisotrope des bandes de valence des composés dérivés de Bi_2Te_3 peut conduire à des déviations importantes du facteur de Hall r_H de sa valeur usuelle de 1. En effet, dans la limite des champs magnétiques faibles, ce paramètre correspond au ratio entre la mobilité de Hall μ_H et la mobilité présente dans l'expression de la conductivité électrique $\mu_c = \frac{e\langle\tau\rangle}{m^*}$ où m^* est la masse effective des porteurs de charge et $\langle\tau\rangle$ représente leur temps de relaxation moyen. Dans les semi-conducteurs non-dégénérés présentant des bandes paraboliques isotropes, ce ratio peut s'écrire :

$$r_H = \frac{\mu_H}{\mu_c} = \frac{\langle\tau^2\rangle}{\langle\tau\rangle^2} \quad (35)$$

avec $\langle\tau\rangle = \frac{\int \tau E^{\frac{3}{2}} f_0 dE}{\int E^{\frac{3}{2}} f_0 dE}$ où f_0 est la fonction de distribution de Boltzmann [JOE97]. Dans ce cas, r_H peut varier entre 1,18 ($\tau(E) \propto E^{-\frac{1}{2}}$) pour une diffusion uniquement τ assurée par les phonons acoustiques et 1,93 ($\tau(E) \propto E^{\frac{3}{2}}$) pour une diffusion par les impuretés ionisées [FIS69]. En revanche, dans le cas d'un métal ou d'un semi-conducteur dégénéré possédant une structure de bande parabolique, la valeur de r_H tendra vers 1 si les interactions électrons-électrons ou trous-trous sont négligeables. Cependant, la valeur de r_H peut éventuellement être inférieure à 1 dans certains semi-conducteurs. Cette situation se rencontre notamment dans le cas où les bandes sont non paraboliques et anisotropes ou bien si plusieurs bandes participent au transport, comme par exemple dans le silicium ou le germanium [LIN81, SZM83, GAW98] de type p (les poches de trous sont ellipsoïdales) ou dans les composés $Sn_{1-\delta}Te$ (δ représente la concentration de lacunes de Sn) dans lesquels deux bandes de valence participent au transport [KAF64].

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, les composés Bi_2Te_3 de type n et p présentent une structure de bande anisotrope caractérisée par la présence de six poches ellipsoïdales [TES63, MAL68, KÖH76]. Le composé de type n Bi_2Se_3 (dû à la présence de lacunes de Se , les composés de type p n'existant pas) présente une surface de Fermi se rapprochant davantage d'une sphère, allongée selon l'axe cristallographique c .

Drabble et Wolfe [DRA56, DRA58-1] ont montré, dans des monocristaux de Bi_2Te_3 , que ces poches ellipsoïdales conduisent à une valeur de r_H de 0,514 lorsque les mesures sont réalisées avec un champ magnétique orienté selon l'axe c . En revanche, une correction plus faible ($r_H = 1,06$) est obtenue lorsque ce champ est dans le plan basal de la maille hexagonale. Il est raisonnable de penser que le composé Bi_2Te_2Se possède une structure de bande qui se rapproche davantage de celle des

Série dopée au plomb

composés Bi_2Te_3 avec la présence de poches ellipsoïdales d'électrons ou de trous [NEU12, KUS14]. Dans ce cas, une modification de r_H est attendue, et ainsi, de la concentration en trous p_H .

La correction sur r_H a été considérée par Bergmann [BER63] et Plechacek et coll. [PLE04, PLE07] dans des monocristaux de Bi_2Te_3 dopés au Pb pour lesquels $r_H = 0,98$ et $r_H = 0,514$ respectivement, obtenant ainsi une valeur de 1 et 0,66 trou par atome de Pb , respectivement.

Toutefois, ces considérations, établies à partir de mesures expérimentales réalisées sur des échantillons monocristallins, peuvent-elles être appliquées sur des échantillons polycristallins ? Pour tenter d'apporter une réponse à cette question, il est intéressant de constater que le coefficient de Hall mesuré dans nos échantillons ne présente qu'une très faible anisotropie entre les mesures effectuées parallèlement et perpendiculairement à l'axe de pressage du SPS, bien qu'elle soit très marquée sur la résistivité électrique. Cette différence notable entre ces deux propriétés suggère que les coefficients de Hall mesurés dans les directions parallèle et perpendiculaire reflètent une moyenne des deux coefficients de Hall mesurés dans les monocristaux $R_{H,123}$ et $R_{H,231}$. Une possibilité pour rendre compte de cet effet est de considérer une moyenne entre les trois directions cristallines, deux dans le plan basal ab et une selon l'axe c , soit $\langle R_H \rangle = \frac{2}{3}R_{H,231} + \frac{1}{3}R_{H,123}$. Cette approche conduit alors à considérer un facteur de Hall moyen $\langle r_H \rangle$ de 0,88 pour le composé polycristallin Bi_2Te_3 .

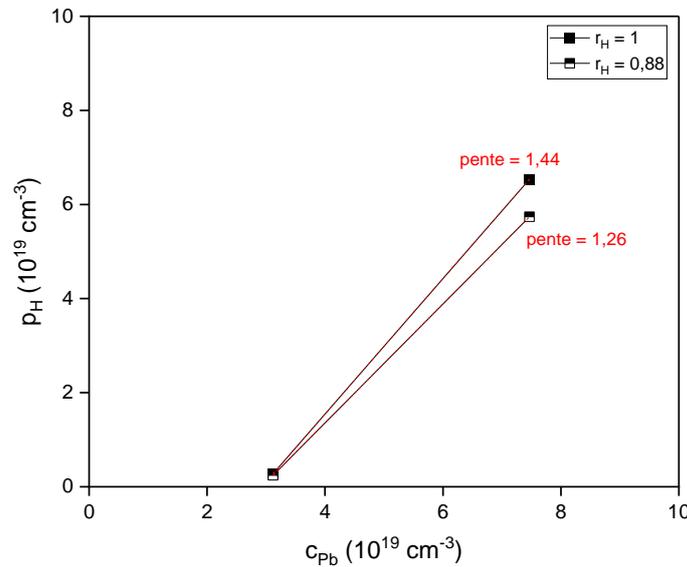


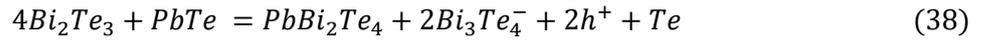
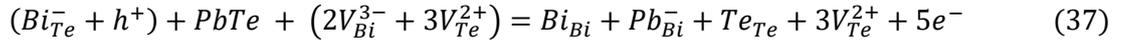
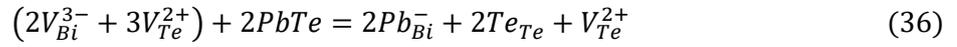
Figure 76 - Concentration de porteurs de charge en fonction de la concentration de plomb. Les symboles pleins représentent les données expérimentales non corrigées, c'est-à-dire telles que $r_H = 1$. Les autres symboles prennent en compte les corrections de Drabble [DRA58-1] telles que $r_H = 0,88$. La pente donne le nombre de trous qu'apporte un atome de plomb.

En considérant le cas limite où ce facteur prévaut aussi dans les composés Bi_2Te_2Se dopés au plomb, nous avons corrigé nos données (Figure 76). La régression linéaire réalisée indique alors qu'un atome de plomb apporte 1,26 trou. Bien que cette valeur se rapproche légèrement de la valeur prédite par le modèle ionique et de celles obtenues par Bergmann [BER63] ($r_H = 0,98$) et Sheckler [SHE61] (r_H inconnu), elle demeure néanmoins supérieure. De plus, la présence de sélénium dans notre composé implique certainement une modification de la surface de Fermi et de l'élongation des ellipsoïdes. En supposant que la forme de la surface de Fermi de Bi_2Te_2Se se situe entre celle de Bi_2Te_3 et celle de Bi_2Se_3 , une déviation moindre du r_H serait observée ce qui conduirait à une faible correction de la pente obtenue.

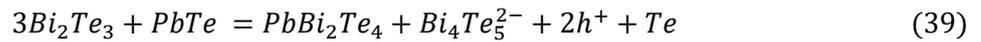
Par conséquent, si notre valeur est correcte, elle suggère que l'insertion du Pb dans le composé Bi_2Te_2Se induit la création de trous supplémentaires, suggérant une interaction plus

Série dopée au plomb

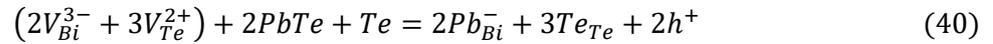
complexe avec les défauts natifs de ce composé. Plechacek et coll. [PLE04] ont supposé qu'environ 60 % de trous proviennent de 60 % d'atomes de plomb qui se substituent aux atomes de bismuth et ont considéré que les 40% restants forment des défauts électriquement neutres, expliquant leur valeur de 0,66 trou par atome de *Pb*. Ils ont pour cela proposé différentes interactions entre les atomes de *Pb* et les défauts possibles du composé Bi_2Te_3 :



où, pour rappel, V_{Bi}^{3-} représente une lacune de *Bi* donnant trois trous, V_{Te}^{2+} une lacune de *Te* donnant deux électrons, Pb_{Bi}^- un atome de *Pb* se substituant à un atome de *Bi* et donnant un trou, Bi_{Te}^- un défaut d'antisite donnant un trou, et $Bi_3Te_4^-$ représente une structure lamellaire chargée qui accompagne la formation d'un septuplet de formule chimique $PbBi_2Te_4$. Cette dernière possibilité n'est pas la seule et d'autres structures lamellaires chargées sont possibles telles que par exemple :

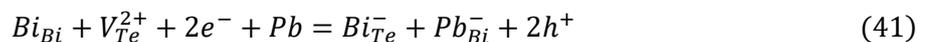


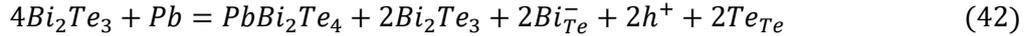
De plus, il est important de préciser que Plechacek et coll. [PLE04] ont dopé le composé Bi_2Te_3 avec $PbTe$ et non directement avec du *Pb* seul. La présence de *Te* supplémentaire peut induire la réaction suivante :



et donc la formation de deux trous par atome de *Te* selon les deux réactions impliquant les structures lamellaires $Bi_3Te_4^-$ et $Bi_4Te_5^{2-}$. En revanche, les deux premières réactions ci-dessus n'impliquent pas la création de trous supplémentaires. Sur cette base, ces auteurs ont considéré que les atomes de *Pb* peuvent modifier la concentration en trous de trois manières différentes : **1**) les atomes de *Pb* occupent les lacunes de *Bi*, formant des défauts de substitution Pb_{Bi}^- et induisant la formation de lacunes V_{Te}^{2+} , **2**) les atomes de *Pb* interagissent avec les défauts d'antisite Bi_{Te}^- , formant des défauts de substitution Pb_{Bi}^- , des lacunes de V_{Te}^{2+} et des électrons, **3**) les atomes de *Pb* forment des septuplets $PbBi_2Te_4$ et des structures lamellaires chargées, chaque *Pb* donnant alors deux trous. Plechacek et coll. [PLE04] ont calculé que ces trois possibilités coexistaient avec, par ordre d'importance, **1**), **3**) et **2**). Par conséquent, la valeur plus faible de 0,66 trou par atome de *Pb* observée par ces auteurs indique une compensation partielle des trous donnés ou induits par les atomes de *Pb* par la formation de défauts donneurs.

Le type et la concentration de défauts des composés Bi_2Te_3 dopés avec du *Pb* dépendent de manière très sensible de la stratégie de dopage : alors que l'ajout de *Pb* sous la forme de $PbTe$ implique des valeurs de 0,6 – 0,7 trou par atome de *Pb* [PLE04], l'insertion de *Pb* en considérant une composition nominale $Pb_xBi_2Te_3$ permet d'atteindre des valeurs de l'ordre de 1,6 à 1,7 trou par atome de *Pb* [CAR89, SUS84]. Notons que l'ajout de plomb au tellure de bismuth (composés $Pb_xBi_2Te_3$) induit une modification des équations d'équilibre précédentes [PLE07] :





Dans cette dernière équation, la formation des septuplets de $PbBi_2Te_4$ induit une augmentation des défauts d'antisite Bi_{Te}^- donnant chacun un trou. Dans le cas où la substitution se fait sur le site du bismuth (composition $Bi_{2-x}Pb_xTe_3$), des valeurs proches de un trou par atome de Pb ont été rapportées [BER63]. Nos échantillons ayant été synthétisés en considérant ce dernier cas de figure, une valeur proche de 1 devrait effectivement être observée. Dans le cas des composés de type $Pb_xBi_2Te_3$, la présence des composés $PbBi_2Te_4$ et $PbBi_4Te_7$ a été mise en évidence dans les diffractogrammes de rayons X sur poudre [CAI00, PLE07]. Le composé $PbBi_4Te_7$ n'a cependant été observé que dans les échantillons avec $x > 0,08$. De plus, la formation des septuplets du composé $PbBi_2Te_4$ a été observée par microscopie électronique à transmission, technique qui offre par conséquent la possibilité de mettre à l'épreuve les équations d'équilibre des défauts présentées ci-dessus, dans lesquelles de telles structures lamellaires sont prédites.

Les résultats obtenus par la microsonde de Castaing pour l'échantillon $x = 0,03$ ont indiqué, outre la présence de la phase secondaire observée par DRX, une concentration réelle en Pb de d'environ 1,2 % dans la matrice. Cette valeur plus faible que la concentration nominale indique que la chimie des défauts du composé Bi_2Te_3 peut être modifiée de plusieurs manières : **1)** la sous-stœchiométrie en Pb peut induire la formation de lacunes de Bi donnant trois trous chacune, **2)** la formation de septuplets peut s'accompagner de la formation de deux trous supplémentaires impliquant les structures lamellaires $Bi_3Te_4^-$ et $Bi_4Te_5^{2-}$ ou bien **3)** toute autre modification encore plus complexe impliquant la formation de plusieurs types de défauts de nature différente. La formation de ces structures lamellaires permettrait ainsi d'expliquer la formation de trous supplémentaires et donc une valeur apparente de trous par atome de Pb supérieure à la valeur « naïvement » attendue de 1.

Bien que la présence de ce type de défauts dans nos échantillons soit avérée pour $x \geq 0,03$ d'après les données de diffraction de rayons X sur poudre, sous forme de phase secondaire, nous avons réalisé des observations complémentaires par microscopie électronique en transmission sur l'échantillon $x = 0,03$ afin de déterminer si ce type de défaut apparaît localement. La Figure 77a montre le cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée obtenu selon l'axe de zone $[100]$. Un cliché HAADF-STEM montre des perturbations de l'ordre cristallin du composé : l'enchaînement des quintuplets est perturbé par l'insertion de couches d'atomes supplémentaires, faisant disparaître les gaps de van der Waals (Figure 77b). De tels enchaînements atomiques sont caractéristiques de défauts locaux de type $PbBi_2Te_4$ dont le nombre de couches atomiques est supérieur à cinq : respectivement sept, neuf et onze pour les composés Bi_3Te_4 (ou $PbBi_2Te_4$), Bi_4Te_5 (ou $PbBi_3Te_5$) et Bi_5Te_6 (ou $PbBi_4Te_6$) [KUR12, COO19, CIO09].

Série dopée au plomb

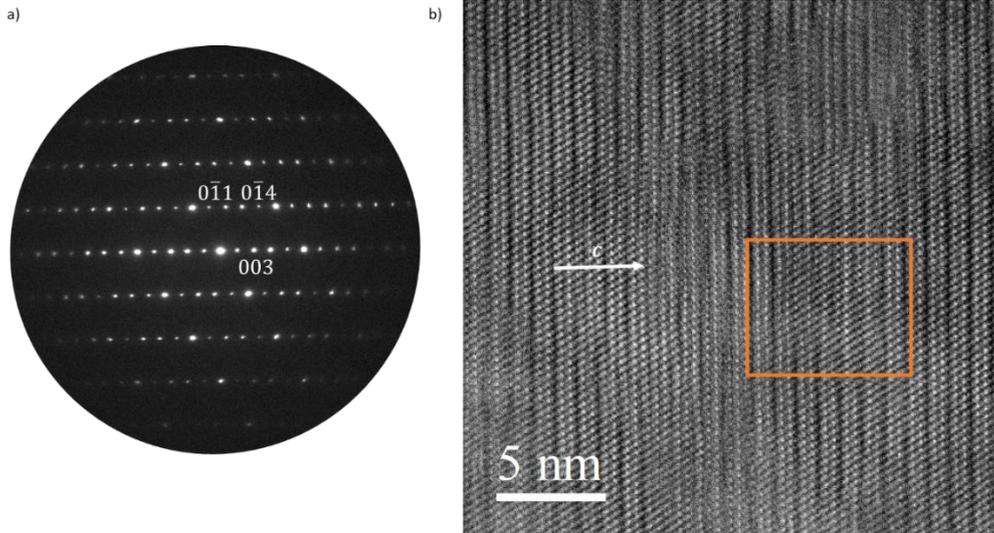


Figure 77 – a) Cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée. L'axe de zone est $[100]$. b) Image HAADF-STEM de l'échantillon $Bi_{1,97}Pb_{0,03}Te_2Se$. L'enchainement des quintuplets est perturbé à certains endroits. Un exemple est encadré en orange. Des couches d'atomes supplémentaires semblent s'insérer entre les quintuplets, faisant disparaître les gaps de van der Waals.

L'effet du plomb sur les valeurs de α à 300 K peut être apprécié sur la courbe de Ioffe-Pisarenko (Figure 78). La dépendance théorique $\alpha(p_H)$ a été calculée à partir d'un modèle à une seule bande parabolique en supposant que la diffusion des porteurs de charge par les phonons acoustiques est le mécanisme de diffusion dominant à 300 K. Ce modèle est en général représentatif du comportement autour du minimum de la bande de conduction pour les semi-conducteurs de type n faiblement dopés Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 ($n_H = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) [HER17, WIT19]. La structure complexe des bandes de valence et de conduction de ces composés discutée précédemment avec la présence de six poches ellipsoïdales indique que ce type de modèle s'éloigne quelque peu de la réalité [DRA58-1]. Cependant, bien que la masse effective de densité d'état m_{DE}^* déduite par ce modèle soit à prendre avec précaution, cet indicateur permet un point de comparaison avec d'autres tetradymites pour lesquelles ce modèle a également été appliqué [LI18, TAN15, KIM17]. Pour l'échantillon ternaire, m_{DE}^* s'élève à $1,1 m_0$ (m_0 est la masse d'une électron libre) d'après ce modèle, valeur proche de celle estimée pour Bi_2Te_3 de type n ($1,06 m_0$). Ainsi, l'ajout de sélénium aurait peu d'influence sur la forme des bandes de conduction, ce qui est en accord avec le fait que cette dernière dérive principalement des états p du bismuth [WIT19]. Pour les échantillons dopés au plomb, m_{DE}^* est évaluée à $1,2 m_0$ et est légèrement supérieure à celle de la bande de valence de Bi_2Te_3 (également égale à $1,06 m_0$ d'après Wittig et coll [WIT19]). Il est important de noter que les valeurs mentionnées pour Bi_2Te_3 ne tiennent pas compte des corrections sur la valeur de r_H , supposé égal à l'unité. En tenant compte de ces dernières, Drabble [DRA58-1] a calculé une valeur plus faible égale à $m_{DE}^* = 0,5 m_0$ pour les composés de type p . Cette dernière valeur est notamment cohérente avec celle déterminée par Jaworski et coll. [JAW09] dans des monocristaux de Bi_2Te_3 dopés avec de l'étain à partir de mesures d'oscillations de Shubnikov-de Haas ($0,35 m_0$ sans Sn et environ $0,70 m_0$ en présence de Sn). Ici, en prenant les concentrations déterminées avec $\langle r_H \rangle = 0,88$, une valeur d'environ $0,9 m_0$ est obtenue. Dans tous les cas, l'excellent accord entre les valeurs expérimentales et la dépendance théorique $\alpha(p_H)$ en supposant une seule bande parabolique valide la prédiction théorique selon laquelle l'ajout de plomb ne modifie pas la forme des bandes électroniques sur la gamme de concentration considérée.

Série dopée au plomb

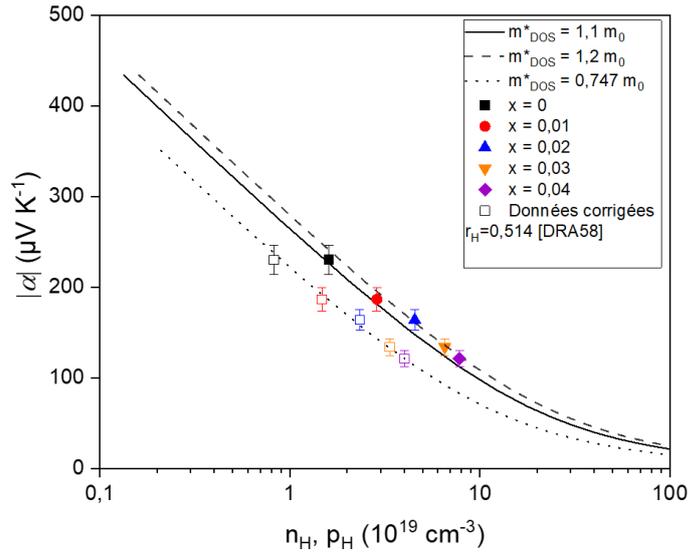


Figure 78 - Courbe de Ioffe-Pisarenko de la série dopée au plomb, avec (symboles vides) et sans correction (symboles pleins) sur la concentration de porteurs de charge. Les points expérimentaux coïncident avec le modèle SPB.

Afin de comparer les performances obtenues pour cette série d'échantillons avec celles des composés Bi_2Te_3 , la mobilité pondérée μ_w et le facteur de qualité B tels que définis ci-après [SNY20, MAH89, CHA59] ont été calculés :

$$\mu_w = \mu_0 \left(\frac{m_{DE}^*}{m_0} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (43)$$

$$B = \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \frac{8\pi e (2m_0 k_B)^{\frac{3}{2}} \mu_w T^{\frac{5}{2}}}{h^3 \lambda_r} \quad (44)$$

où μ_0 est la mobilité intrinsèque des trous calculée via le modèle à une bande parabolique, k_B est la constante de Boltzmann, e est la charge élémentaire, h est la constante de Planck et λ_r est la conductivité thermique du réseau (présentée ci-après). Le paramètre μ_w , qui correspond à la mobilité pondérée par la masse effective de densité d'états m_{DE}^* , détermine directement le facteur de qualité B à une température donnée et un niveau de dopage donné. Ce facteur fournit une information sur la valeur de ZT maximale atteignable grâce au dopage. A température ambiante, on trouve $\mu_w = 151 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $B = 0,12$ pour Bi_2Te_2Se et $\mu_w = 79 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $B = 0,06$ pour l'échantillon $x = 0,03$. Ces valeurs sont plus faibles que celles obtenues pour le composé Bi_2Te_3 de type p optimisé pour lequel $\mu_w = 400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $B = 0,20$ [WIT19]. Cette différence peut être attribuée à l'augmentation de la diffusion par les défauts ponctuels, due à la substitution du tellure par le sélénium et la substitution du bismuth par le plomb. La diminution de la conductivité thermique de réseau concomitante (discutée après) ne suffit pas à compenser la diminution de μ_w .

Série dopée au plomb

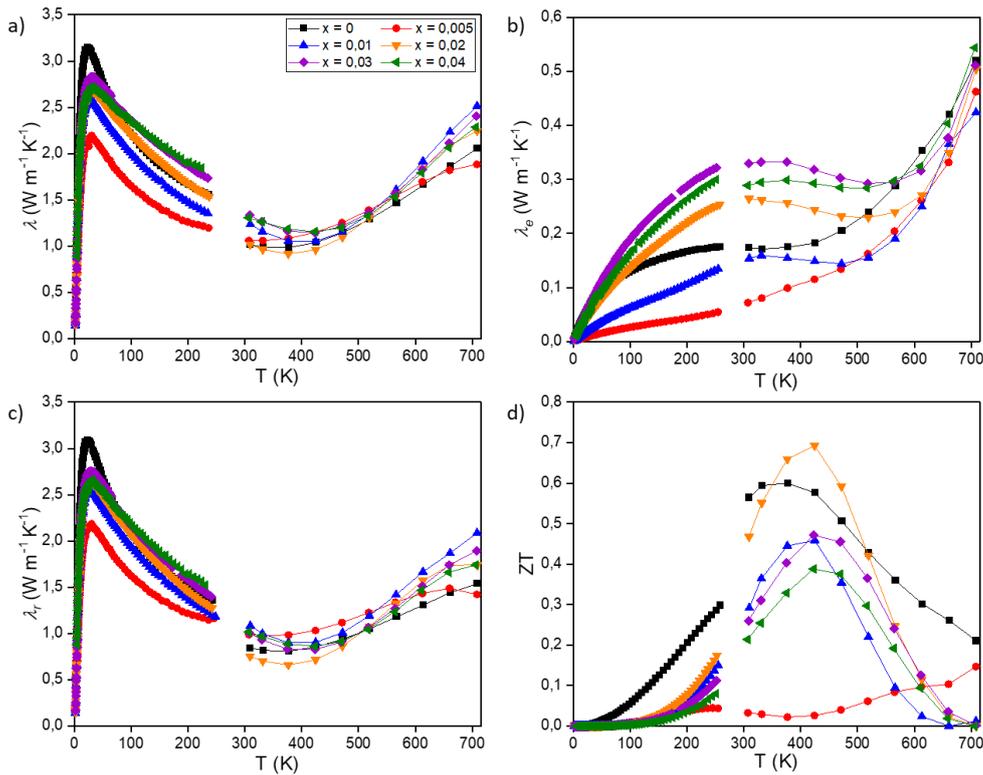


Figure 79 - Dépendances en température a) de la conductivité thermique totale, b) de la conductivité thermique électronique, c) de la conductivité thermique de réseau et d) du facteur de mérite de la série $Bi_{2-x}Pb_xTe_2Se$, $0 \leq x \leq 0,04$.

La dépendance en température de la conductivité thermique totale λ est présentée Figure 79a. Indépendamment de la teneur en plomb, tous les échantillons possèdent une faible valeur de conductivité thermique, qui varie de 1,0 à 1,3 $W m^{-1} K^{-1}$ à 300 K. Lorsque la température augmente, λ atteint un minimum autour de 400 K avant de croître de façon monotone avec la température (Figure 79a). Cette augmentation provient de la contribution des porteurs minoritaires donnant lieu à une contribution bipolaire supplémentaire. La contribution de la conductivité thermique électronique à la conductivité thermique totale est extraite via la relation $\lambda_e = \frac{LT}{\rho}$ avec L le facteur de Lorenz. L'ajout de plomb conduit à une diminution de λ_e entre les échantillons $x = 0$ et $x = 0,005$ (Figure 79b) du fait des valeurs élevées de résistivité électrique dans ce dernier. Pour des concentrations en plomb supérieures, λ_e augmente avec x du fait de l'augmentation de la concentration de trous p_H . A basse température (Figure 79c), le maximum diélectrique est bien défini pour tous les échantillons avec des valeurs plus faibles atteintes dans les échantillons contenant du Pb en raison d'une diffusion accrue par les défauts ponctuels. Cependant, nous pouvons noter que la valeur du pic atteinte ne semble pas directement corrélée à la concentration en Pb . Si la valeur diminue de manière drastique pour $x = 0,005$, elle augmente pour des concentrations plus élevées et semble ne plus varier lorsque x augmente jusqu'à 0,04. Si la forte baisse observée pour l'échantillon $x = 0,005$ est cohérente avec une augmentation de la diffusion des phonons par les défauts ponctuels, il semblerait naturel que cette diminution se poursuive pour de plus fortes concentrations de Pb . Est-ce la formation des septuplets de $PbBi_2Te_4$ formant des interfaces cohérentes avec les quintuplets du composé Bi_2Te_2Se qui améliorerait la propagation de la chaleur ? Ou bien est-ce la diminution des lacunes de Te induite par la présence de plomb qui tendrait à augmenter la propagation des phonons acoustiques ? Bien que nous n'ayons pas de réponse définitive à ce stade, il est intéressant de noter que ce résultat est cohérent avec les données de mobilité de Hall qui augmente également avec

l'augmentation de la concentration en *Pb*. Il semble par conséquent raisonnable de supposer que l'évolution de ces deux propriétés témoigne d'une modification profonde du type et de la concentration des défauts majoritaires dans nos échantillons.

A 300 K, la conductivité thermique de réseau λ_r diminue de $1,1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour $x = 0$ à $0,75 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour $x = 0,02$. Cette diminution est cohérente avec un désordre chimique plus important, lié par exemple à la substitution du *Bi* par du *Pb*. A plus haute température, l'augmentation de λ_r est un artéfact lié à la contribution bipolaire.

Le maintien de facteurs de puissance élevés avec l'ajout de *Pb* et la diminution de la conductivité thermique sont les deux principaux facteurs qui contribuent à maintenir des valeurs décentes de *ZT* à 300 K dans les échantillons $x = 0$ et $x = 0,02$ (Figure 79d). Avec la température, le *ZT* atteint une valeur maximale de 0,7 à 425 K pour $x = 0,02$. Cette valeur reste cependant moins élevée que celle obtenue dans un échantillon de Bi_2Te_3 de type *p* optimisé du fait de la diminution de μ_w [WIT19, OHO20].

En conclusion, l'influence de la substitution du bismuth par le plomb sur les propriétés thermoélectriques de la tétradymite $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ a été étudiée entre 5 et 700 K. La limite de solubilité du plomb se situe entre $x = 0,02$ et $x = 0,03$ d'après les analyses combinées par diffraction de rayons X et par MEB. En accord avec les calculs KKR-APC, les propriétés électroniques de $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, initialement de type *n*, transitent vers des propriétés de type *p*. Bien que le mécanisme sous-jacent de l'augmentation de la concentration de trous avec x soit très complexe, le plomb se comporte bien comme un accepteur dans ce composé. D'un coefficient Seebeck élevé associé à une résistivité électrique modérée s'ensuivent un facteur de puissance de valeur maximale de $1,55 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ à 400 K pour $x = 0,02$. C'est à cette composition que les propriétés thermoélectriques sont les meilleures avec un *ZT* maximum de 0,7 à 425 K.

III.5 Série dopée à l'étain

Dans la littérature, des études expérimentales du composé Bi_2Te_2Se dopé à l'étain ont été réalisées sur des monocristaux synthétisés par la méthode Bridgman [FUC13, KUS14, BOG17]. Or, d'après l'état de l'art sur le diagramme de phase $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$, la présence d'un fuseau rend l'utilisation de cette méthode périlleuse, le lingot obtenu étant probablement inhomogène ce qui expliquerait les différences de propriétés électriques observées par Fuccillo et coll. [FUC13] le long des échantillons issus d'une même croissance.

Une étude sur polycristaux, incluant une caractérisation physico-chimique des échantillons, assurerait une meilleure homogénéité chimique et permettrait de déterminer si l'étain est bien une impureté résonante d'après les calculs *ab initio* [BOG17, WIE16]. Si ce caractère est avéré, une augmentation significative du coefficient Seebeck, et donc du facteur de puissance, pourrait être obtenue. Dans cette partie, nous allons présenter en détail notre étude sur la synthèse d'échantillons polycristallins $Bi_{2-x}Sn_xTe_2Se$ élaborés à 700 °C et recuits à 600 °C pendant onze jours pour $0 \leq x \leq 0,02$ et l'influence de l'étain sur les propriétés thermoélectriques du composé ternaire.

III.5.1 Caractérisation physico-chimique

Indépendamment de la teneur en Sn, les diffractogrammes de rayons X des échantillons peuvent être indexés suivant la structure rhomboédrique de Bi_2Te_2Se décrite dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$ (Figure 80). Pour les trois concentrations étudiées ($x = 0,01$, $x = 0,015$ et $x = 0,02$) aucune phase secondaire n'est décelée, dans la limite de détection de cette technique.

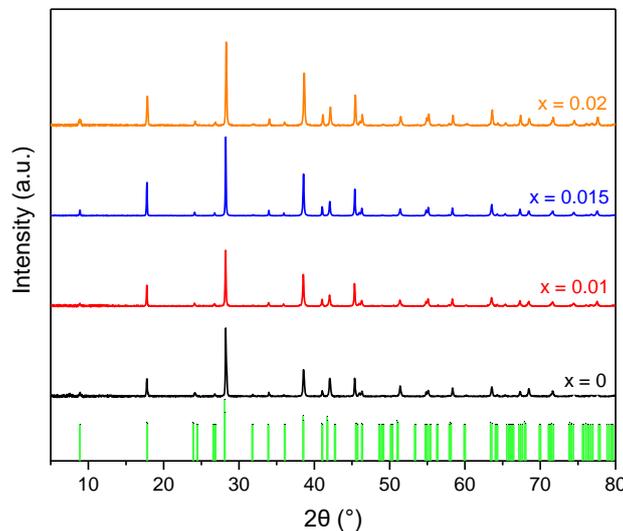


Figure 80 - Diffractogrammes de rayons X de la série $Bi_{2-x}Sn_xTe_2Se$, $0 \leq x \leq 0,02$. La position théorique des pics est montrée en vert pour comparaison. Les intensités relatives des pics ne correspondent pas à la théorie car l'anisotropie de la structure cristalline de ces composés induit une certaine texturation.

Les images MEB montrent en revanche la présence de quelques précipités d'étain (Figure 81) qui semblent être de l'étain pur. Ceux-ci sont systématiquement observés dans tous les échantillons mais sont peu nombreux et de faible taille, expliquant leur absence sur les diffractogrammes collectés pendant une durée d'acquisition limitée (1h30). La distribution spatiale des autres éléments chimiques est homogène. La Figure 81 montre à titre d'exemple une cartographie élémentaire MEB de

Série dopée à l'étain

l'échantillon $Bi_{1,99}Sn_{0,01}Te_2Se$. L'oxydation de l'étain aurait pu expliquer sa non intégration dans le composé hôte Bi_2Te_2Se mais les quantifications EDX n'ont pas révélé la présence d'oxydes de type SnO ou SnO_2 , dans la limite de détection de cette technique. Par précaution, une nouvelle purification a été effectuée sur les billes d'étain selon le procédé expliqué au début de ce chapitre.

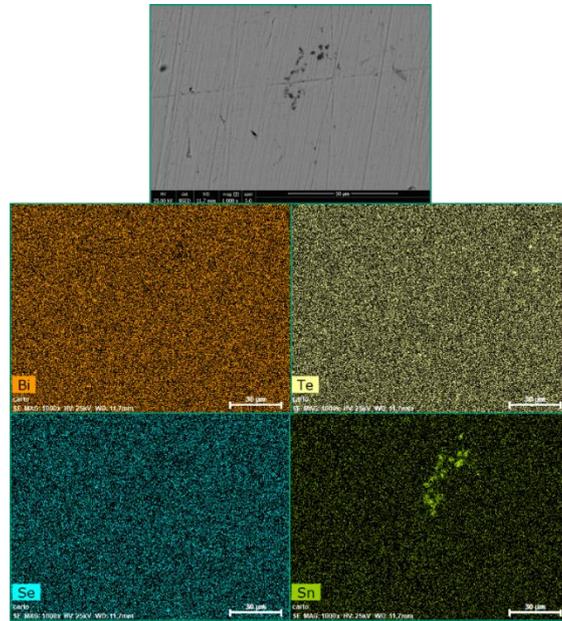


Figure 81 - Image BSE et les cartographies élémentaires correspondantes de l'échantillon $x = 0,01$. La distribution des éléments chimiques est homogène à l'exception de l'étain qui précipite à certains endroits.

Devant la présence de tels précipités, et étant donné que l'étain est ajouté en très faible quantité dans les échantillons, la possibilité qu'il ne se substitue pas au bismuth est envisageable. Afin de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse, des analyses complémentaires ont été menées par microscopie électronique en transmission ainsi que par spectroscopie Mössbauer.

Commençons par cette dernière. La spectroscopie Mössbauer est une technique de choix pour sonder l'environnement chimique local et le degré d'oxydation de l'étain dans un composé. L'instrument comporte une source émettrice de rayons gamma (^{119m}Sn) dont l'énergie est caractéristique de l'environnement chimique de l'étain. Le rayonnement gamma est dirigé vers l'échantillon et absorbé si l'étain de l'échantillon est dans le même environnement que celui de la source. Il convient de balayer les différents environnements possibles pour l'étain. La source est alors mise en mouvement pour faire varier l'énergie du rayonnement émis par effet Doppler. Le spectre d'absorption obtenu indique la présence éventuelle d'étain métallique résiduel ou de traces d'oxyde d'étain. Dans notre cas, un spectre d'absorption a été enregistré sur l'échantillon le plus chargé en étain, à savoir $Bi_{1,98}Sn_{0,02}Te_2Se$ à 15 K pendant plusieurs semaines afin d'acquérir une statistique suffisante du fait de la faible concentration d'étain et de la température d'analyse (Figure 82). Le choix de cette dernière est dicté par le facteur de Lamb-Mössbauer très important pour cet élément. Cela conduit à une augmentation spectaculaire du pic associé à l'étain métallique par rapport à un spectre collecté à 300 K. Notons également que la source Mössbauer disponible à l'Institut Jean Lamour produit un rayonnement gamma de faible intensité du fait de son âge et n'a, malheureusement, pas pu être remplacée. Ceci explique le caractère bruité du spectre obtenu. Des mesures complémentaires avec une nouvelle source constituent par conséquent une piste intéressante à exploiter pour la suite de ces travaux.

Série dopée à l'étain

Sur ce spectre, trois pics d'absorption se distinguent. Le pic identifié IS3 (avec un shift isomérique IS de $0,1 \text{ mm s}^{-1}$) est caractéristique d'étain Sn^{4+} c'est-à-dire de traces de SnO_2 [GHA97]. Ces traces sont inévitables devant la facilité de l'étain à s'oxyder. Les pics IS1 et IS2, localisés à respectivement $3,58 \text{ mm s}^{-1}$ et $1,98 \text{ mm s}^{-1}$, sont caractéristiques d'étain Sn^{2+} , dans un environnement octaédrique. Dans $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, l'ensemble des atomes se trouve dans de tels sites, suggérant que l'étain se substitue bien au bismuth tout en formant un certain nombre de précipités de Sn métallique. Toutefois, d'autres possibilités sont à envisager. L'étain dans le composé binaire SnTe présente un IS voisin, tout comme celui de la phase SnBi_2Te_4 [MED14, HAN19], phase qui pourrait également être présente comme défaut ponctuel à l'instar des défauts PbBi_2Te_4 .

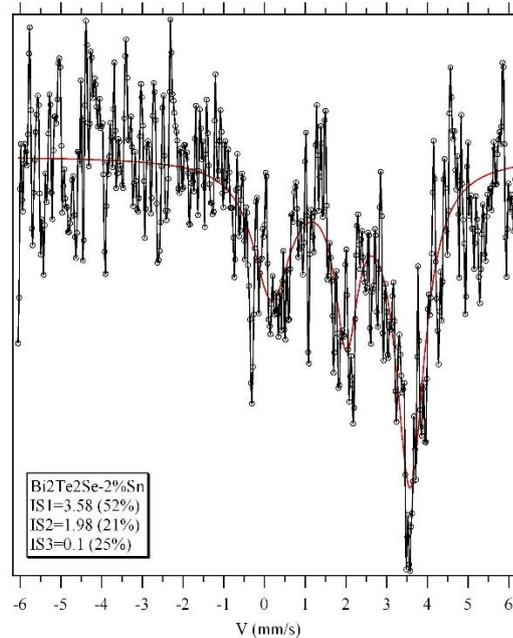


Figure 82 - Spectre d'absorption Mössbauer de l'échantillon $\text{Bi}_{1,98}\text{Sn}_{0,02}\text{Te}_2\text{Se}$. Malgré une durée d'accumulation de plusieurs semaines, le spectre est fortement bruité. Trois pics d'absorption se distinguent toutefois.

Le pic d'absorption de SnTe possède un IS de $3,56 \text{ mm s}^{-1}$ et pourrait donc correspondre au pic IS1. Toutefois, la structure cristalline de SnTe est cubique de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ [BAU13] et devrait être visible sur les diffractogrammes de rayons X présentés Figure 80, du moins si sa concentration est suffisante. En revanche, SnBi_2Te_4 cristallise dans le même groupe d'espace que $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ et possède le même paramètre de maille a . Seul le paramètre c est plus grand et vaut $41,5 \text{ \AA}$ [KAR03]. S'il est présent sous forme de défaut ponctuel, il ne sera pas non plus détectable au MEB. Néanmoins, la structure cristalline de SnBi_2Te_4 n'est pas un empilement de quintuplets mais de septuplets selon la séquence $\text{Te} - \text{Bi}, \text{Sn} (6c) - \text{Te} - \text{Bi}, \text{Sn} (3a) - \text{Te} - \text{Bi}, \text{Sn} (6c) - \text{Te}$ où les sites de Wyckoff associés sont indiqués entre parenthèses [ADO00]. Afin de déterminer si ces défauts sont présents dans la structure de ce composé, des images de microscopie électronique en transmission HAADF-STEM ont été acquises.

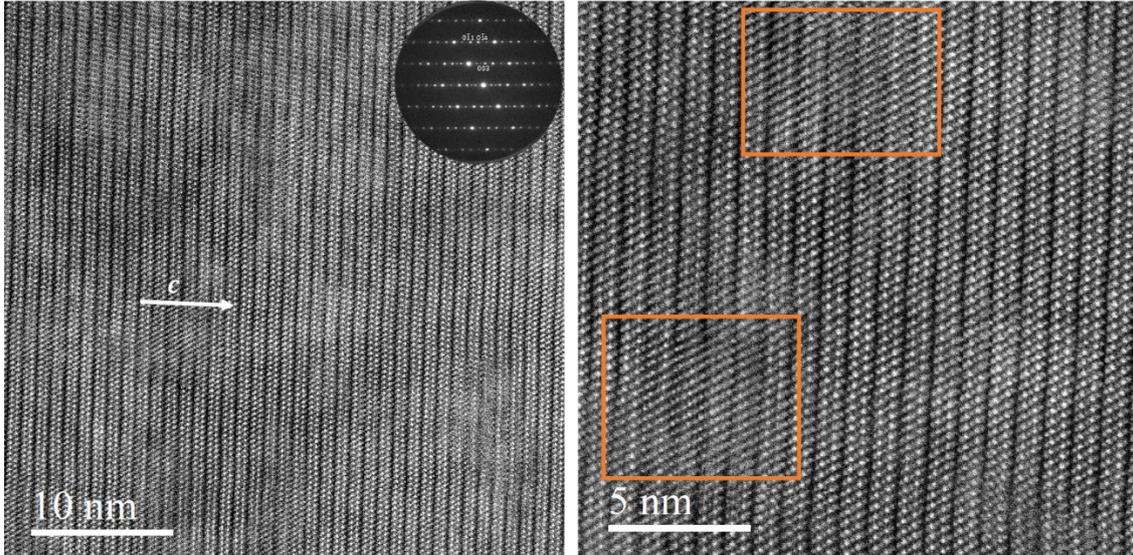


Figure 83 - Images HAADF-STEM de l'échantillon $Bi_{1,98}Sn_{0,02}Te_2Se$. L'axe de zone est [100]. La structure en feuillets, caractéristique de Bi_2Te_3 est observée mais des couches d'atomes supplémentaires et localisées sont visibles dans certaines zones.

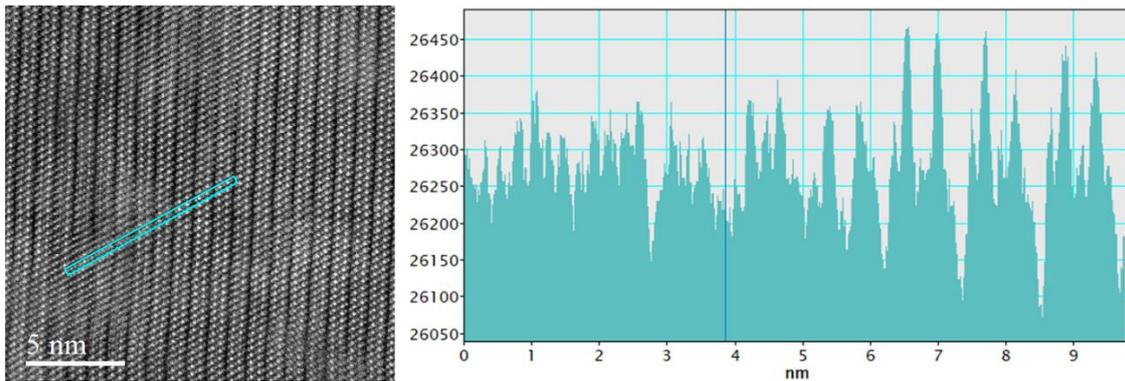


Figure 84 - Profil en intensités effectué sur une image HAADF-STEM de l'échantillon $Bi_{1,98}Sn_{0,02}Te_2Se$. L'empilement des quintuplets est perturbé. Un schéma clair et régulier ne peut cependant pas être identifié.

La Figure 83 montre l'empilement de quintuplets selon l'axe c propre à la structure cristalline des composés de type Bi_2Te_3 . Certaines zones, encadrées en orange, montrent des plans atomiques supplémentaires qui semblent s'être insérés dans les gaps de van der Waals de la structure hôte. Le profil en ligne présenté Figure 84 montre une rupture de la périodicité des quintuplets mais sans qu'il ne soit possible de clairement identifier la présence de septuplets. Une cartographie EDXS, réalisée à une échelle plus large, montre l'homogénéité de la distribution spatiale des éléments chimiques (Figure 85). A cette échelle, de l'ordre de la centaine de nm, la composition chimique correspond bien à celle du composé dopé à l'étain. Aucune trace de phase secondaire, riche en étain, n'a pu être détectée, que ce soit une phase de type $SnTe$ ou de type $SnBi_2Te_4$. Ce dernier pourrait donc bien être simplement présent en tant que défaut ponctuel. Comme nous l'avons discuté dans la partie précédente, ce type de défauts a notamment été observé dans des échantillons de Bi_2Te_3 dopés avec du Pb ou du Ge mais également avec un excès de Te . Dans chacun de ces cas, des couches atomiques supplémentaires ont pu être observées par microscopie électronique en transmission conduisant à l'apparition de séquences complexes entre les quintuplets et les septuplets et à l'apparition de structure modulée commensurable ou incommensurable selon l'élément considéré et la composition

Série dopée à l'étain

chimique nominale [FRA90]. Il est important de noter que la présence de défauts de type $SnBi_2Te_4$, correspondant à l'ajout d'une couche atomique de $SnTe$ dans la structure du composé Bi_2Te_3 , est cohérente avec le spectre Mössbauer acquis sur cet échantillon : le signal pouvant être attribué à la phase $SnTe$ non observée sur les diffractogrammes de rayons X peut en fait correspondre à la couche atomique supplémentaire présente dans la structure cristalline du composé $SnBi_2Te_4$.

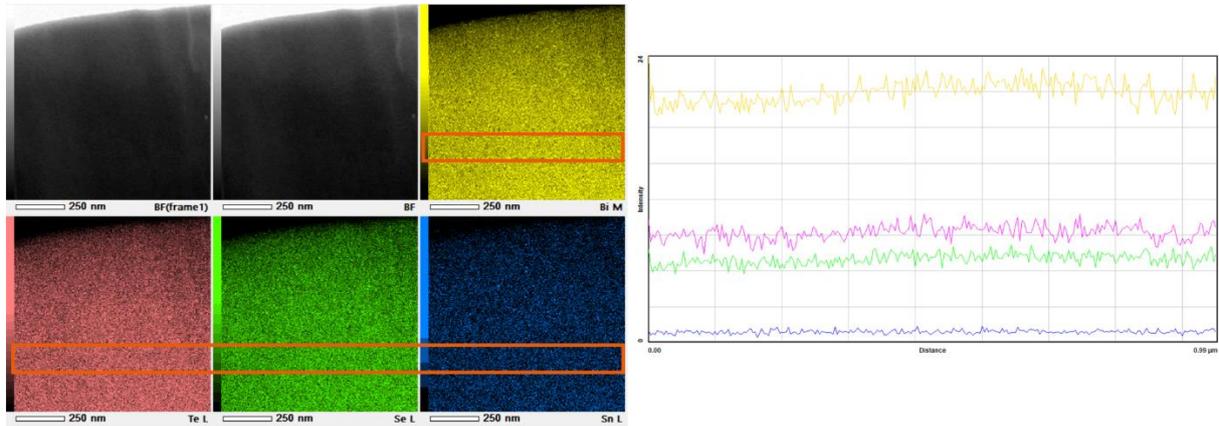


Figure 85 - Cartographie réalisée au MET et un profil ligne associé. La distribution spatiale des éléments chimique est homogène. Les images sont représentatives de l'échantillon étudié ($Bi_{1,98}Sn_{0,02}Te_2Se$).

Au final, ces analyses semblent indiquer qu'une très faible fraction de Sn précipite lors de la synthèse et reste sous forme de Sn métallique observable au MEB, et que la majorité de la concentration de Sn introduite se substitue aux atomes de Bi mais forme également des défauts ponctuels neutres de type $SnBi_2Te_4$ qui pourraient être accompagnés de défauts lamellaires chargés d'après les équations d'équilibre discutées pour le Pb .

Afin d'approfondir ces analyses et de tenter d'éliminer les précipités ponctuels d'étain, et donc potentiellement d'augmenter la concentration de Sn dans la matrice de Bi_2Te_2Se , des essais de dopage avec le binaire $SnTe$ ont été réalisés. L'ajout du binaire $SnTe$ pourrait permettre de substituer une fraction plus importante d'étain dans la structure du composé ternaire. Les cartographies MEB réalisées sur l'échantillon 2% $SnTe - Bi_2Te_2Se$ ne montrent pas la présence de précipités d'étain (Figure 86), qui semble bien être distribué de façon homogène dans l'échantillon. Ce résultat indique que l'ajout direct de $SnTe$ est une voie intéressante pour éviter la présence de précipités. Cependant, comme nous le verrons par la suite, la différence entre les propriétés de transport de ces deux échantillons est faible ce qui corrobore le fait que la fraction de Sn élémentaire observée au MEB dans le composé $Bi_{1,98}Sn_{0,02}Te_2Se$ reste très faible devant la concentration totale présente dans la maille cristalline.

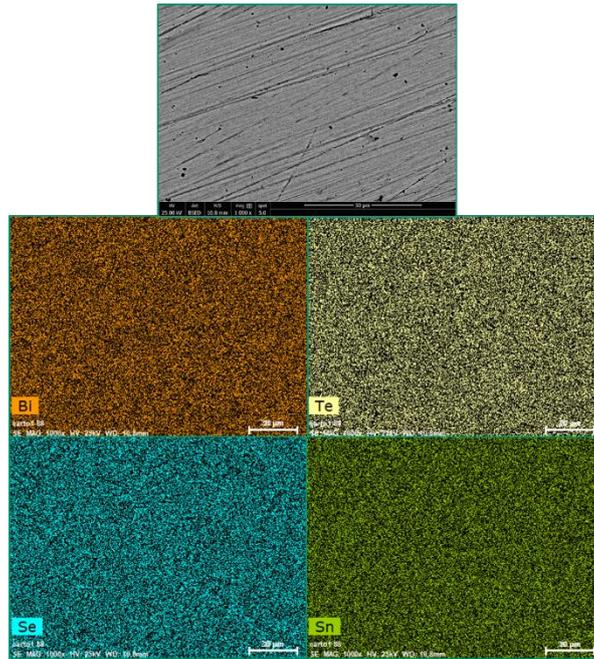


Figure 86 - Image BSE et les cartographies élémentaires correspondantes de l'échantillon $2\%SnTe - Bi_2Te_2Se$. Les quatre éléments chimiques sont répartis de façon homogène dans l'espace. Aucune phase secondaire n'est révélée, dans la limite de détection de cette technique.

III.5.2 Propriétés thermoélectriques

La Figure 87 montre la dépendance en température du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique des composés $Bi_{2-x}Sn_xTe_2Se$ ($0 \leq x \leq 0,02$), mesurée dans la direction perpendiculaire à l'axe de pressage du SPS.

L'échantillon ternaire dopé se comporte comme un semi-conducteur de type n , le coefficient Seebeck étant négatif sur l'ensemble de la gamme de température. A mesure que la concentration d'étain augmente, α diminue (en valeur absolue) jusqu'à atteindre $86 \mu V K^{-1}$ à $300 K$ pour le composé $x = 0,02$. La résistivité électrique diminue tout d'abord légèrement entre $x = 0$ et $x = 0,01$, puis augmente avec x pour atteindre $159 \mu\Omega m$ à $300 K$ pour $x = 0,02$. Cette augmentation d'un ordre de grandeur par rapport au composé ternaire à cette température ($\rho = 17 \mu\Omega m$) suggère une diminution notable de la concentration en électrons pour $x \geq 0,015$. Pour $x = 0,01$, la diminution de $|\alpha|$ et le ρ pourrait s'expliquer par une légère augmentation de la concentration de porteurs de charge. L'ajout de Sn tend, à terme, à induire des propriétés qui s'apparentent à celles d'un semi-conducteur intrinsèque. Le pic observé sur α et ρ en dessous de $300 K$ pour le composé $x = 0,02$ est cohérent avec la contribution des porteurs minoritaires, signe que le régime intrinsèque est déjà atteint en dessous de la température ambiante. Dans ce cas, l'évolution de α en fonction de la température est due aux coefficients Seebeck partiels des électrons et des trous qui tendent à se contrebalancer. Ceci explique les valeurs plus faibles mesurées malgré la forte augmentation de la résistivité électrique.

La dégradation simultanée de $|\alpha|$ et ρ avec x conduit à une diminution drastique du facteur de puissance de $P = 2,29 mW m^{-1} K^{-2}$ à $300 K$ pour Bi_2Te_2Se à $P = 0,05 mW m^{-1} K^{-2}$ pour $x = 0,02$ (Figure 87c).

Série dopée à l'étain

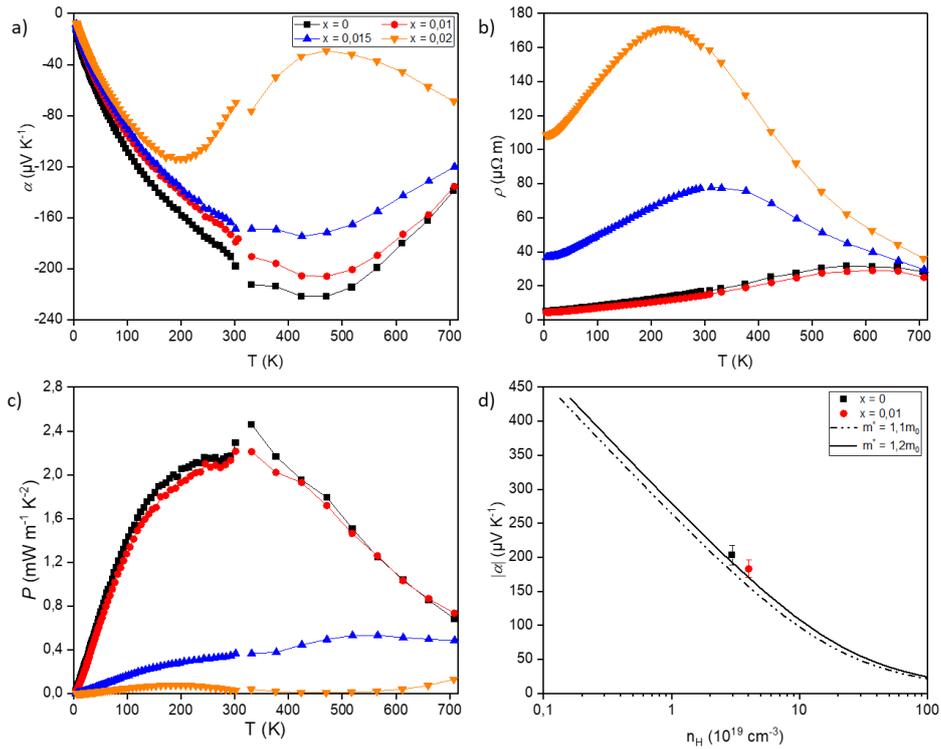


Figure 87 - Dépendance en température de a) le coefficient Seebeck, b) la résistivité électrique, c) le facteur de puissance $P = \frac{\alpha^2}{\rho}$ et d) la courbe de Ioffe-Pisarenko à 300 K de la série $Bi_{2-x}Sn_xTe_2Se$, $0 \leq x \leq 0,02$. Les données sont mesurées perpendiculairement à l'axe de pression du SPS. La transition de type n à p attendue n'est pas observée.

Comme mentionné plus tôt, l'ajout direct de $SnTe$ est une voie intéressante pour éviter la présence de précipités. La dépendance en température du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique d'un échantillon de Bi_2Te_2Se dopé avec $x = 0,02$ de $SnTe$ est présentée Figure 88, en comparaison de celle de $Bi_{1,98}Sn_{0,02}Te_2Se$. La différence entre les propriétés de transport électrique de ces deux échantillons est faible ce qui corrobore le fait que la fraction de Sn observée au MEB dans le composé $Bi_{1,98}Sn_{0,02}Te_2Se$ reste très faible devant la concentration totale présente dans la maille cristalline.

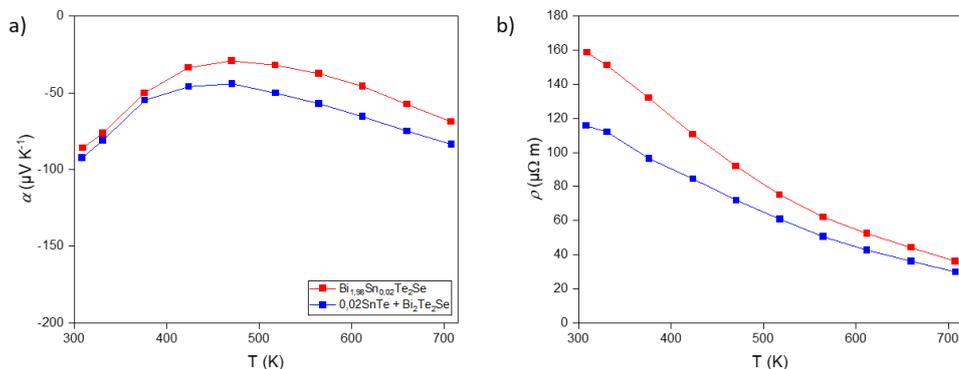


Figure 88 - Dépendance en température a) du coefficient Seebeck et b) de la résistivité électrique des échantillons dopés avec $x = 0,02$ en étain. Deux stratégies de dopage ont été adoptées : substituer de l'étain au bismuth et ajouter du $SnTe$ au ternaire Bi_2Te_2Se .

Série dopée à l'étain

La Figure 87d présente la courbe de Ioffe-Pisarenko déterminée à 300 K de la série $Bi_{2-x}Sn_xTe_2Se$, $0 \leq x \leq 0,02$. En accord avec les données de Fuccillo et coll. [FUC13], la densité de porteurs de charge est de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} à 300 K. Cette concentration a été calculée en considérant un facteur de Hall r_H égal à 1. Seul l'échantillon $x = 0,01$ a pu être placé sur cette courbe, les valeurs des échantillons $x = 0,015$ et $x = 0,02$ correspondant à un régime à deux types de porteurs, qui sort du cadre de validité de cette représentation. La concentration de porteurs augmente bien entre $x = 0$ et $x = 0,01$. Dans les monocristaux de kawazulite dopés à l'étain, une transition de type n à p est généralement observée autour de cette valeur $x = 0,01$ [HRU15, BOG17, KUS14]. Si ces études sont à nuancer car elles portent sur des monocristaux de Bi_2Te_2Se dont l'homogénéité est incertaine compte tenu de son diagramme de phase, aucune transition de type n à p n'est observée ici. Il est probable que l'ajout de Sn modifie de manière conséquente la chimie des défauts, avec notamment la formation de défauts $SnBi_2Te_4$. Il est ainsi possible que, contrairement au cas du Pb , le caractère accepteur du Sn soit contrebalancé par le maintien ou la formation de défauts donneurs. Par exemple, sa présence pourrait abaisser l'énergie de formation des lacunes de tellure.

Les études citées précédemment ont suggéré que l'étain présente un caractère particulier en accord avec les prédictions théoriques : la concentration de porteurs de charge diminue à mesure que l'étain s'insère dans la structure [FUC13, KUS14]. Ceci est également observé dans notre étude, comme montré Figure 89. Cette tendance semble s'accroître à basse température. Fuccillo et coll. [FUC13] et Kushwaha et coll. [KUS14] ont mentionné des densités de porteurs de charge passant de 10^{19} cm^{-3} à 200 K à 10^{14} cm^{-3} à 50 K pour $x \geq 0,01$, indiquant un caractère semi-conducteur très marqué. Dans notre cas, n_H est quasiment constant en fonction de la température jusqu'à $x = 0,015$, signe que nos échantillons sont davantage dopés. L'échantillon $x = 0,02$ présente un comportement légèrement différent puisque n_H augmente au-delà de 200 K du fait de l'excitation thermique des porteurs minoritaires.

La mobilité de Hall des porteurs de charge μ_H diminue également avec x , ce qui est cohérent avec une diffusion des porteurs accrue par une augmentation des défauts ponctuels due à la substitution du Bi par du Sn (Figure 90). Pour chaque échantillon, à mesure que la température augmente, μ_H diminue indiquant un passage progressif d'une diffusion par les impuretés neutres (loi en T^0) en dessous de 50 K environ à une diffusion par les phonons acoustiques au-delà de 100 K bien que les valeurs varient en $T^{-0,8}$ jusqu'à $x = 0,015$. Pour $x = 0,02$, la pente a une valeur de $-\frac{3}{2}$. L'accord entre cette dernière valeur et la valeur théorique pour une diffusion par les phonons acoustiques est en revanche fortuite du fait du régime à deux porteurs de cet échantillon au-delà de 200 K. La diminution simultanée de la concentration de porteurs de charge et de leur mobilité avec x est responsable de l'augmentation drastique observée sur la résistivité électrique.

Il est intéressant de noter que l'influence de Sn sur ces propriétés est différente de celle observée dans les composés dopés au Pb . Si l'ajout de Pb conduit à l'augmentation de la mobilité des trous, l'augmentation de la concentration de Sn induit la tendance opposée avec une diminution prononcée des valeurs de mobilité avec x . Ces différences renforcent l'idée que ce sont bien le type et la concentration des défauts qui gouvernent l'évolution des propriétés de transport, ces derniers étant directement influencés par la nature du dopant introduit.

Série dopée à l'étain

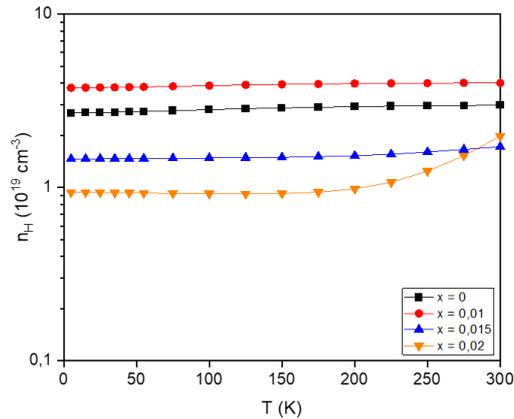


Figure 89 - Dépendance en température de la concentration de porteurs de charge pour la série $Bi_{2-x}Sn_xTe_2Se$, $0 \leq x \leq 0,02$. Pour plus de clarté, une échelle log est adoptée en ordonnées. La concentration de porteurs de charge est une constante de la température. Pour $x = 0,02$, la conduction est mixte (cf le coefficient Seebeck) et la valeur de n_H donnée ici est en réalité la somme de la concentration d'électrons apportés par les défauts et des trous apportés par l'étain $n_H + p_H$.

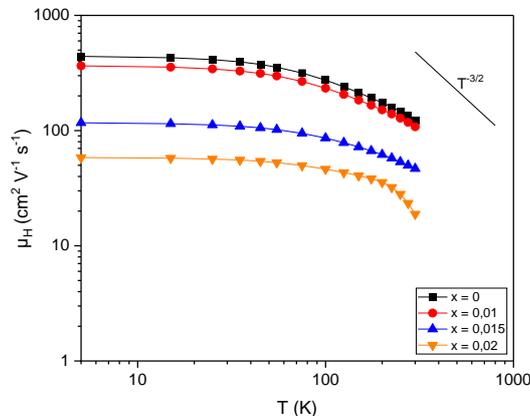


Figure 90 - Dépendance en température de la mobilité de Hall μ_H de la série $Bi_{2-x}Sn_xTe_2Se$, $0 \leq x \leq 0,02$ en échelle log/log. La loi en $T^{-\frac{3}{2}}$ caractéristique de la diffusion des porteurs de charge par les phonons acoustiques est figurée.

D'après l'étude de Hruban et coll. [HRU15], l'étain se comporte comme un dopant créant une bande électronique localisée au-dessus du maximum de la bande de valence, bande servant de « couche tampon » pour les porteurs de charge. Une bande d'impureté s'hybridant avec les bandes de valence du composé hôte s'apparente à un niveau résonant prédit par les calculs de structure électronique effectués par Wiendlocha [WIE16] suivant la méthode KKR-APC (Figure 91). La densité d'états électroniques partielle de l'étain présente un pic localisé près du sommet des bandes de valence qui engendre une distorsion de la DE totale. La distorsion ainsi créée devrait induire une déviation semblable à une bosse de la courbe expérimentale de Ioffe-Pisarenko par rapport aux courbes théoriques [MIS20] et aux courbes expérimentales déterminées avec des dopants conventionnels tels que le plomb par exemple. La présence d'un niveau résonant est également caractérisée par une augmentation de la résistivité électrique et une diminution de la mobilité des porteurs de charge avec x , supérieure à celle obtenue avec des dopants conventionnels [WIE21].

Dans notre cas, aucune déviation n'apparaît sur la courbe de Ioffe-Pisarenko. En effet, si le Sn induit un niveau résonant, une augmentation du coefficient Seebeck devrait être observée si le potentiel chimique réside ou est proche de cette distorsion. Il semble évident que le comportement de type n de nos échantillons implique que le potentiel chimique se situe à proximité des bandes de conduction et est, par conséquent, éloigné de cette distorsion. De plus, la mobilité des électrons diminue seulement d'un ordre de grandeur entre $x = 0$ et $x = 0,02$, passant de $441 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à

Série dopée à l'étain

$58 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Tableau 8). Cette valeur rejoint celle obtenue pour le composé $\text{Bi}_{1,97}\text{Pb}_{0,03}\text{Te}_2\text{Se}$ à la même température ($63 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), signe qu'aucune diffusion résonante n'est présente dans ces échantillons.

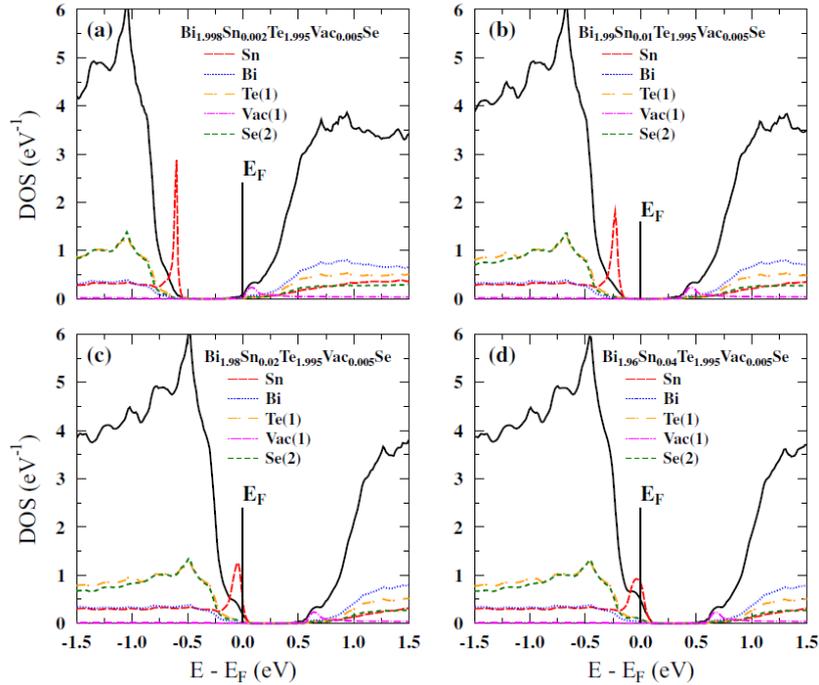


Figure 91 - Evolution de la densité d'états électroniques de $\text{Bi}_2\text{Te}_{1,995}\text{Se}$ (kawazulite contenant 0,005 lacunes de tellure par formule chimique) avec la teneur en étain. La DE partielle de l'étain comporte un pic situé aux abords du maximum de la bande de valence de la kawazulite dont la largeur augmente et l'amplitude diminue avec l'ajout d'étain.

x	ρ ($\mu\Omega \text{ m}$)	μ_H ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
0	4,64	441,2
0,01	4,61	364,6
0,015	36,55	117,0
0,02	114,25	58,3

Tableau 8 - Résistivité électrique et mobilité des porteurs de charge de la série $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_2\text{Se}$, $0 \leq x \leq 0,02$ à 5 K. La résistivité électrique augmente fortement et s'accompagne d'une diminution de la mobilité des porteurs de charge. Toutefois, cette dernière se limite à un ordre de grandeur et concerne les électrons, ce qui ne permet pas d'établir la présence d'un niveau résonant.

La dépendance en température de la conductivité thermique totale est représentée Figure 92a. Les variations de conductivité thermique entre les échantillons sont faibles, passant de $1,22 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour $x = 0$ à $0,88 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour $x = 0,02$ à 300 K. A partir de cette température, la conductivité thermique est une fonction décroissante de la concentration d'étain x , élément dont l'ajout augmente les mécanismes de diffusion phononiques. A partir d'environ 500 K, la diffusion Umklapp et l'activation thermique des porteurs de charge minoritaires font converger les conductivités thermiques vers des valeurs similaires de l'ordre de $2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Série dopée à l'étain

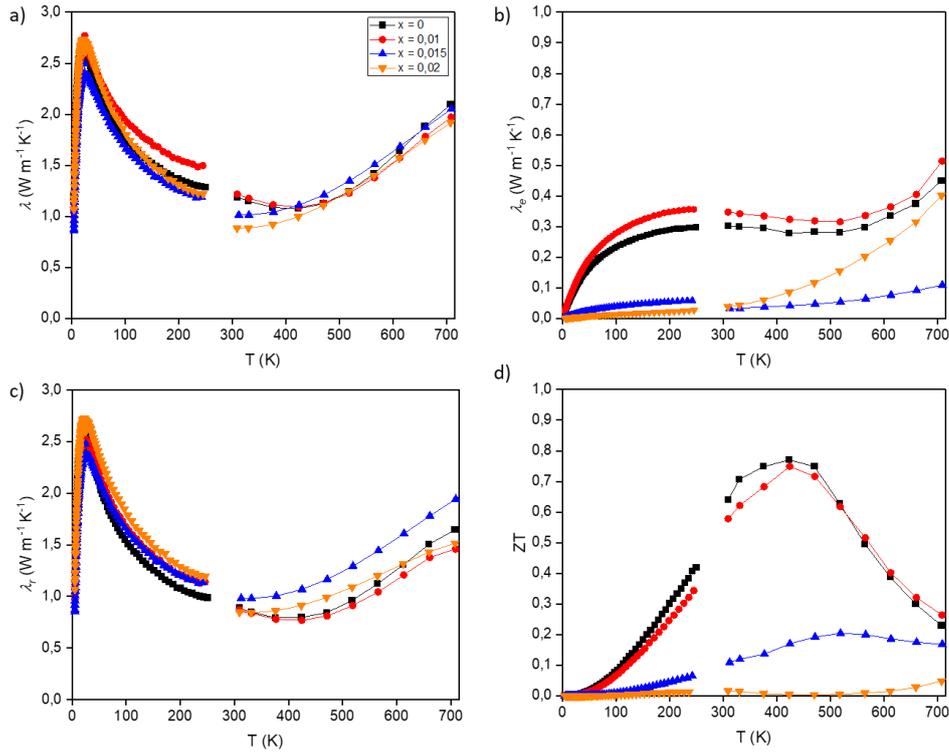


Figure 92 - Dépendances en température de a) la conductivité thermique totale, b) la conductivité thermique électronique, c) la conductivité thermique de réseau et d) le facteur de mérite.

Les contributions électronique et de réseau en fonction de la température sont représentées Figure 92b et Figure 92c, respectivement. La conductivité thermique électronique est estimée à partir de la loi de Wiedemann-Franz et le nombre de Lorenz est, en première approximation, calculé selon $L = 1,5 + \exp\left(-\frac{|\alpha|}{116}\right)$ où α est en $\mu V K^{-1}$ et L en $10^{-8} V^2 K^{-2}$. La conductivité thermique de réseau est donnée par la différence entre la conductivité thermique totale et la conductivité thermique électronique.

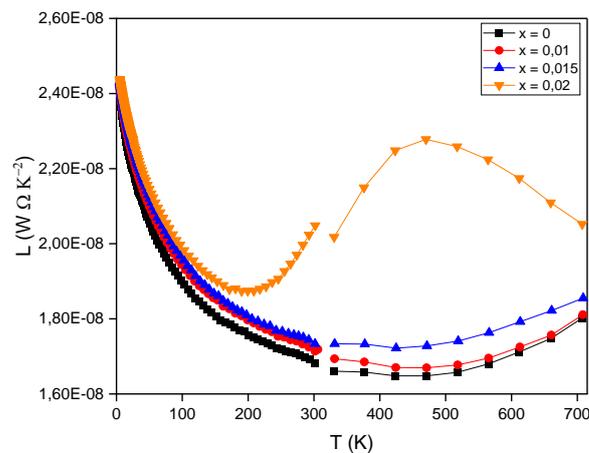


Figure 93 - Dépendance en température du nombre de Lorenz approximé par la loi $L = 1,5 + \exp\left(-\frac{|\alpha|}{116}\right)$ où α est en $\mu V K^{-1}$ et L en $10^{-8} V^2 K^{-2}$.

Série dopée à l'étain

La conductivité thermique de réseau présente un pic Umklapp à très basse température. Jusqu'à $x = 0,015$, le maximum de la conductivité thermique de réseau à 25 K décroît à mesure que x augmente, résultat des défauts ponctuels exacerbés par la présence d'étain. Pour l'échantillon $x = 0,02$, le pic Umklapp est surprenamment situé au-dessus de celui de l'échantillon ternaire. Cette évolution semble témoigner une nouvelle fois de toute la complexité de ces composés dans lesquels la diffusion des phonons par les défauts est importante et pour lesquels toute modification de ces derniers peut entraîner des variations non-linéaires des propriétés en fonction de la nature et de la concentration de l'élément dopant.

La diminution de $|\alpha|$ et l'augmentation de ρ conduisent à une forte diminution du facteur de mérite ZT des échantillons $x = 0,015$ et $x = 0,02$. Ses valeurs passent de $0,77$ pour $x = 0$ à $0,004$ pour $x = 0,02$ à une température de 420 K . Cette diminution drastique est cependant naturelle compte tenu de la nature semiconductrice faiblement dopée de ces échantillons.

L'évolution des propriétés des échantillons dopés à l'étain présentée dans cette partie montre que la présence seule d'étain ne permet pas de conclure quant à la nature résonante ou non de cet élément, ces échantillons restant de type n sur toute la gamme de composition étudiée. Il apparaît par conséquent nécessaire d'utiliser un dopant supplémentaire susceptible d'apporter des trous supplémentaires et d'ajuster la position du potentiel chimique vers le sommet des bandes de valence. Pour ce faire, et compte tenu des résultats que nous avons obtenus avec le plomb, nous avons naturellement poursuivi nos travaux par l'étude de la série co-dopée $Bi_{2-x-y}Sn_xPb_yTe_2Se$ pour $0 \leq x \leq 0,02$ et $0 \leq y \leq 0,03$. Pour ne conserver qu'une unique variable et devant les résultats expérimentaux obtenus sur la série dopée à l'étain et les simulations du Pr. B. Wiendlocha, nous avons choisi de fixer la teneur d'étain à $x = 0,01$. Les échantillons présentés ensuite ont été synthétisés à 700 °C puis recuits onze jours à 600 °C .

III.6 Etude de la série co-dopée plomb / étain

III.6.1 Caractérisation physico-chimique

Indépendamment de la teneur en plomb, les diffractogrammes de rayons X des échantillons de la série $Bi_{1,99-y}Sn_{0,01}Pb_yTe_2Se$ avec $0 \leq y \leq 0,03$ peuvent être indexés suivant la structure rhomboédrique du composé Bi_2Te_2Se décrite dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$ (Figure 94). Aucune phase secondaire n'est décelée, dans la limite de détection de cette technique, jusqu'à une concentration en Pb de $x = 0,025$. Pour le composé $y = 0,03$ en revanche, un pic de phase secondaire est observé. Il se situe juste après le pic de la phase principale ($2\theta \sim 18^\circ$) et correspond probablement au composé $PbBi_2Te_4$.

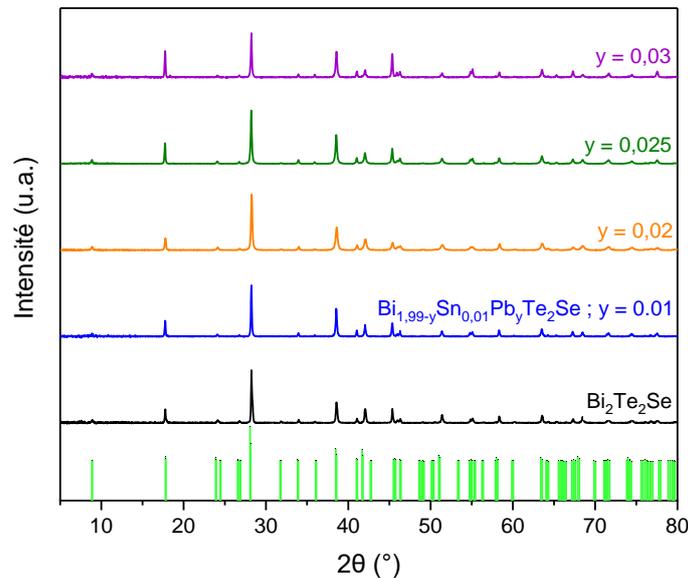


Figure 94 - Diffractogrammes de rayons X de la série $Bi_{1,99-y}Sn_{0,01}Pb_yTe_2Se$, $0 \leq y \leq 0,03$. Le diffractogramme théorique du ternaire est montré en vert pour comparaison. Les intensités relatives des pics ne correspondent pas à la théorie car l'anisotropie du matériau induit une certaine texturation. Aucune phase secondaire n'est détectée jusqu'à $y = 0,025$.

Ces observations sont confirmées par les images MEB et les cartographies élémentaires correspondantes qui indiquent une distribution spatiale homogène des cinq éléments chimiques Bi , Sn , Pb , Te et Se . La Figure 95 montre à titre d'exemple celles de l'échantillon $Bi_{1,96}Sn_{0,01}Pb_{0,03}Te_2Se$, pour lequel aucune trace de phase secondaire de type $PbBi_2Te_4$, pouvant être responsable du pic additionnel vu en DRX, n'a pu être détectée. Dans chacun des échantillons, quelques précipités d'étain sont visibles au MEB, à l'instar des observations réalisées dans la partie précédente. Ils sont présents à de rares endroits et ont une taille de l'ordre du micromètre.

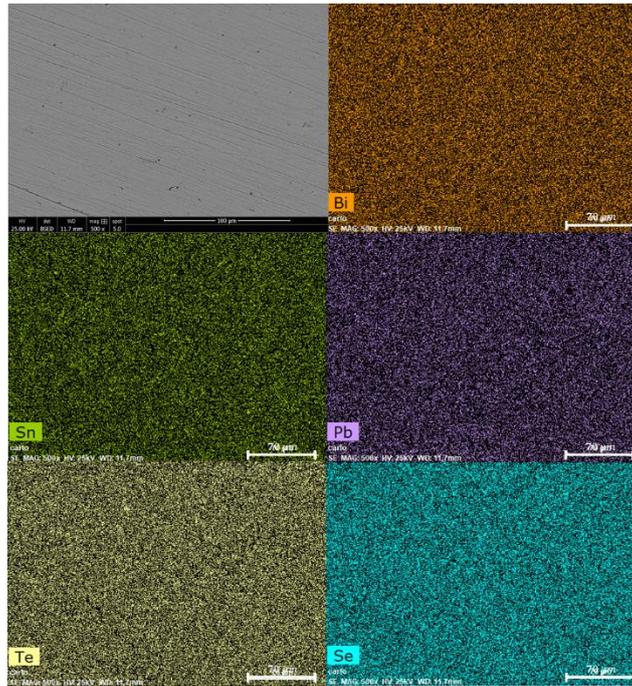


Figure 95 - Image BSE et cartographies élémentaires correspondantes de l'échantillon $Bi_{1,96}Sn_{0,01}Pb_{0,03}Te_2Se$. Les cinq éléments chimiques sont répartis de façon homogène dans l'espace.

III.6.2 Propriétés thermoélectriques

Les Figure 96a et Figure 96b montrent les dépendances en température du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique de cette série d'échantillons, mesurées dans la direction perpendiculaire à l'axe de pressage du SPS.

Les échantillons co-dopés se comportent comme des semi-conducteurs de type p , le coefficient Seebeck étant positif sur l'ensemble de la gamme de température (Figure 96a). Les valeurs mesurées dans ces échantillons co-dopés sont similaires à celles obtenues pour la série dopée au plomb, et peuvent même être considérées comme identiques si l'on considère une incertitude de mesure de 7 %. Avec l'augmentation de la concentration de plomb y , le maximum du coefficient Seebeck se translate vers les hautes températures et sa valeur diminue, synonyme d'une augmentation de la concentration de trous. La résistivité électrique augmente fortement pour les composés $y = 0,01$ et $y = 0,02$ par rapport au composé ternaire (Figure 96b). Cependant, cette tendance est inversée pour le composé $y = 0,03$ pour lequel les valeurs sont nettement plus faibles et même inférieures à celle du composé ternaire entre 150 et 500 K. Si la résistivité électrique varie quasiment linéairement avec la température entre 5 K et 300 K pour les échantillons ternaire et $y = 0,03$, un maximum de résistivité électrique est observé autour de 100 K dans les échantillons $y = 0,01$ et $y = 0,02$. Ce phénomène a été également mis en évidence par Ren et coll. [REN12] dans des monocristaux du composé Bi_2Te_2Se pour les mêmes concentrations d'étain mais avec des valeurs de résistivité bien plus élevées, du fait des concentrations de porteurs de charge inférieures de plusieurs ordres de grandeur dans leurs échantillons. Ces auteurs ont attribué cette forte augmentation à une bande d'impureté créée par l'étain et localisée dans la bande interdite juste au-dessus des bandes de valence.

Etude de la série co-dopée plomb / étain

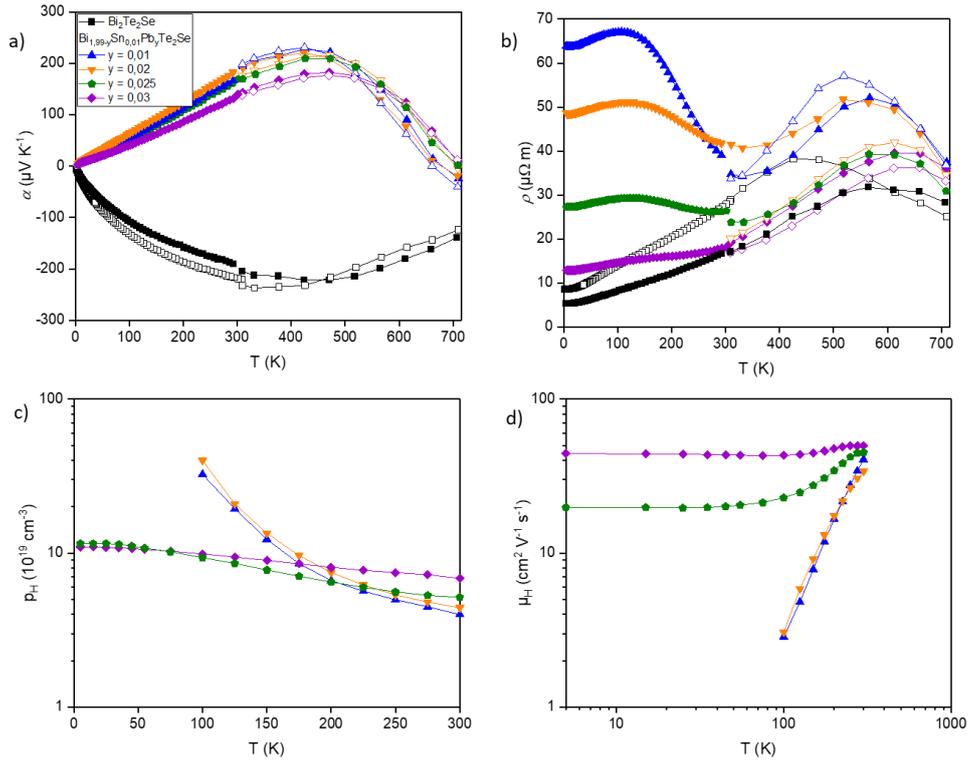


Figure 96 - Dépendances en température de a) le coefficient Seebeck, b) la résistivité électrique, c) la concentration de trous et d) la mobilité des porteurs de charge de la série $Bi_{1.99-y}Sn_{0.01}Pb_yTe_2Se$, $0 \leq y \leq 0,03$. Pour comparaison, les symboles vides désignent les échantillons $Bi_{2-y}Pb_yTe_2Se$, $0 \leq y \leq 0,03$ dont les résultats ont été analysés précédemment. Les données p_H et μ_H pour les échantillons co-dopés $y = 0,01$ et $y = 0,02$ s'arrêtent à 100 K, température en dessous de laquelle le signal de Hall est devenu trop faible pour être mesurable avec le PPMS.

Les dépendances en température de la concentration de trous p_H et de leur mobilité sont présentées Figure 96c et Figure 96d, respectivement. Pour les échantillons co-dopés $y = 0,01$ et $y = 0,02$, les tendances sont similaires : p_H diminue avec la température et leur mobilité augmente. Un ajustement en loi puissance de la mobilité donne $\mu_H \propto T^2$, ce qui ne correspond pas à une diffusion des porteurs par des impuretés ionisées pour laquelle $\mu_H \propto T^{+\frac{3}{2}}$. Une telle déviation des variations en température de p_H et μ_H par rapport aux mécanismes typiquement observés dans divers semi-conducteurs suggère qu'un autre mécanisme est à l'œuvre. L'augmentation de μ_H avec la température, avec de très faibles valeurs à basse température, est un mécanisme typiquement observé dans des semi-conducteurs dans lesquels une bande d'impureté domine le transport électronique à basse température. Un tel comportement a, par exemple, été mis en évidence dans le composé skuttérudite faiblement dopé $CoSb_3$ [KAJ14] ou dans les semi-conducteurs de type $M_3Ni_3Sb_4$ ($M = Zr, Hf$) [SAL08]. Il peut également être mis en évidence en traçant la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température, Figure 97. La présence d'une bande d'impuretés due aux atomes de Sn est cohérente avec les calculs de structure de bande de Kushwaha et coll. [KUS14] suggérant que cette bande agit comme une bande tampon vis-à-vis des porteurs de charge. Quant aux résultats de Wiendlocha [WIE16], la distorsion de la densité d'états électroniques peut également s'expliquer à travers la présence d'une bande d'impureté et non d'un niveau résonant. Des calculs d'amplitude des ondes de Bloch (fonctions d'onde d'électrons soumis à un potentiel périodique) auraient pu permettre de trancher sur la nature résonante ou non de la bande d'impureté, à l'image des travaux effectués avec Misra et coll. [MIS20]. Un mécanisme similaire, attribué à une bande d'impureté, a également été récemment observé dans des échantillons polycristallins type n de $PbTe$ co-dopés avec de l'indium et de l'iode [ZHA18]. Cette bande électronique supplémentaire explique naturellement les dépendances

en température observées pour le composé $y = 0,03$, qui redeviennent « classiques », avec $p_H(T)$ indépendant de la température reflétant le caractère dégénéré de cet échantillon et les valeurs de mobilité suivant une loi en T^0 , synonyme d'une diffusion des porteurs assurée par les impuretés neutres. Pour cette concentration de plomb, le nombre de trous apportés a sans doute permis au potentiel chimique de dépasser la bande d'impureté pour se retrouver plus en profondeur dans les bandes de valence qui gouvernent alors les propriétés électroniques.

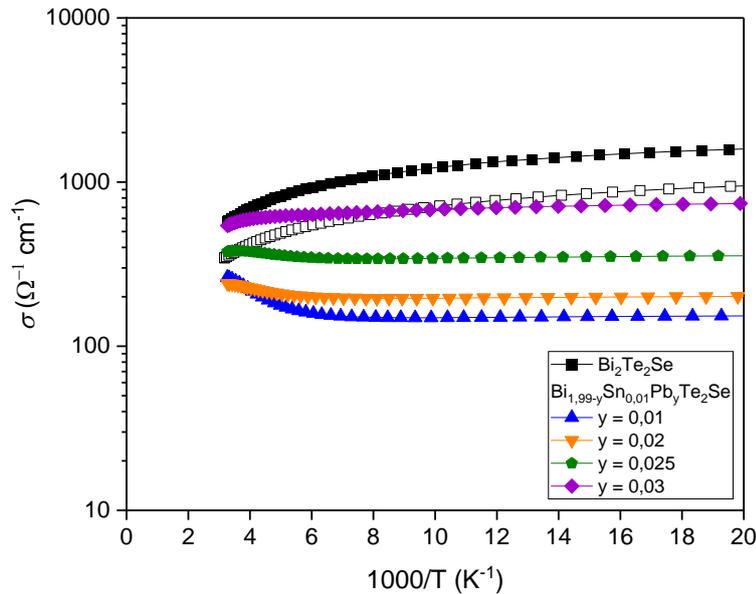


Figure 97 - Conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température. L'activation thermique de la bande d'impureté est visible à basse température, autour de 150 K soit à une abscisse de 8 K^{-1} , à l'image des résultats de Kajikawa [KAJ14]

Si les atomes de Sn conduisent à la formation d'une bande d'impureté, est-elle située au sommet des bandes de valence dans la bande interdite ou bien est-elle hybridée avec les bandes de valence, qui pourrait alors se traduire par une nature résonante du Sn ? Pour répondre à cette question, la courbe de Ioffe-Pisarenko à 300 K est présentée Figure 98. Le point expérimental de l'échantillon ternaire est placé mais rappelons qu'il s'agit d'un semiconducteur de type n tandis que les autres points représentent tous des échantillons de type p . Si une légère déviation de la courbe théorique ($m_{DE}^* = 1,2m_0$) décrivant les résultats de la série dopée au plomb seul peut être observée, son amplitude est loin d'égaliser celle obtenue par Jaworski et coll. [JAW09] dans des échantillons monocristallins de Bi_2Te_3 dopés à l'étain, représentée par la courbe continue rouge. L'ensemble des points pour cette série peut être décrit par une courbe unique issue du modèle à bande parabolique mais avec une masse effective de densité d'état m_{DE}^* plus élevée d'environ $1,3 m_0$. La présence d'un niveau résonant formé par les atomes de Sn semble donc ne pas être confirmé par cette analyse, suggérant que la nature résonante du Sn dans Bi_2Te_3 n'est pas conservée lorsque le Te est substitué par du Se à cette concentration. Pour expliquer ce résultat, un scénario probable est que l'ajout de Se , qui tend à augmenter la largeur de la bande interdite (de $0,15 \text{ eV}$ dans Bi_2Te_3 à $0,30 \text{ eV}$ dans Bi_2Se_3), modifie la position relative de la bande d'impureté par rapport aux bandes de valence, ne permettant pas leur hybridation et donc le développement d'un niveau résonant.

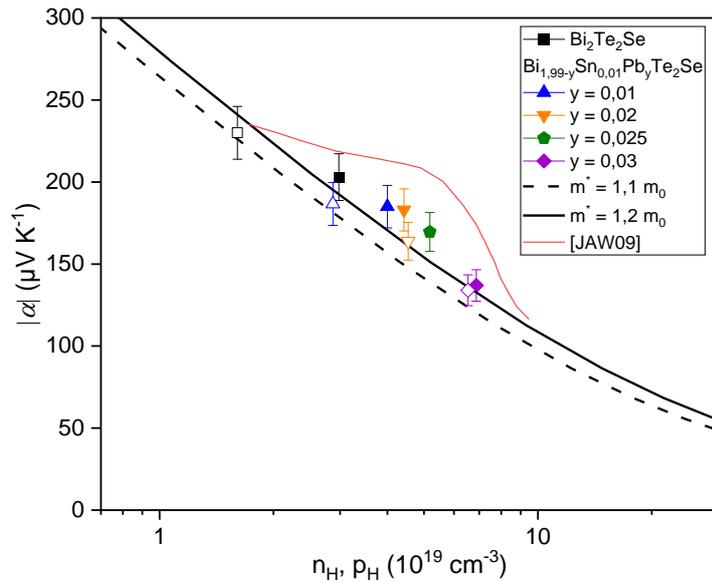


Figure 98 - Courbe de Ioffe-Pisarenko à 300 K de la série $Bi_{1,99-y}Sn_{0,01}Pb_yTe_2Se$ ($0 \leq y \leq 0,03$). Pour comparaison, les symboles vides désignent les échantillons $Bi_{2-x}Pb_xTe_2Se$ ($0 \leq x \leq 0,03$) dont les résultats ont été analysés précédemment. La courbe rouge représente les résultats obtenus par Jaworski et coll. [JAW09] sur des échantillons de Bi_2Te_3 monocristallins dopés à l'étain. Les points expérimentaux de la série $Bi_{1,99-y}Sn_{0,01}Pb_yTe_2Se$ peuvent être décrits par un modèle à bande parabolique mais sont éloignés de la « bosse » rapportée par Jaworski et coll. [JAW09].

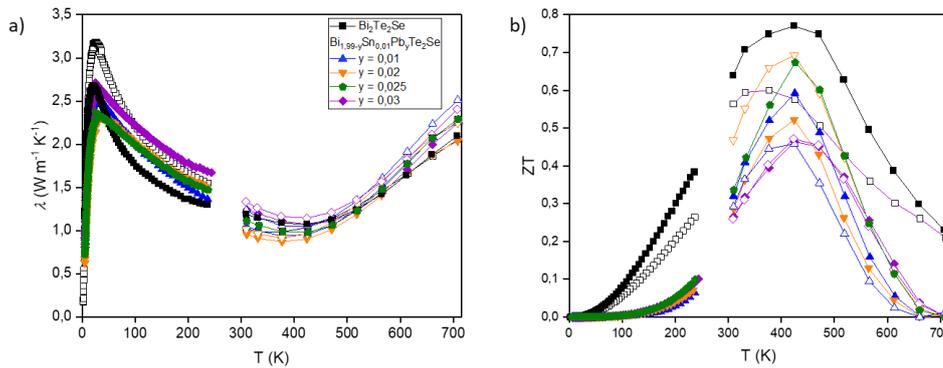


Figure 99 – Dépendances en température de a) la conductivité thermique totale et b) le facteur de mérite de la série $Bi_{1,99-y}Sn_{0,01}Pb_yTe_2Se$, $0 \leq y \leq 0,03$. Pour comparaison, les symboles vides désignent les échantillons $Bi_{2-y}Pb_yTe_2Se$, $0 \leq y \leq 0,03$ dont les résultats ont été analysés précédemment.

L'influence du Sn sur la conductivité thermique totale est négligeable, comme le montrent les résultats présentés Figure 99a. Les valeurs de conductivités thermiques des échantillons co-dopés sont toujours inférieures à celles des échantillons simplement dopés au plomb, ce qui semble cohérent avec une diffusion des phonons par les défauts ponctuels accrue.

Bien que les écarts en termes de coefficient Seebeck et de conductivité thermique entre les séries $Bi_{1,99-y}Sn_{0,01}Pb_yTe_2Se$ ($0 \leq y \leq 0,03$) et $Bi_{2-x}Pb_xTe_2Se$ ($0 \leq x \leq 0,03$) soient négligeables, la différence de résistivité électrique pour le composé $y = 0,02$ conduit à un ZT maximal de 0,5 à 425 K. Cette valeur est inférieure à celle obtenue pour le composé $Bi_{1,98}Pb_{0,02}Te_2Se$ avec un ZT maximal de 0,7 à 425 K. Le développement d'une bande d'impureté, et notamment la baisse de mobilité qui l'accompagne, a par conséquent un impact négatif sur les performances thermoélectriques de ces composés.

III.7 Conclusion

Après avoir exposé le protocole de synthèse de nos échantillons polycristallins, les paramètres expérimentaux utilisés ont été précisés. Une caractérisation fine des propriétés physico-chimiques du composé stœchiométrique Bi_2Te_2Se après une trempe à l'eau a révélé la nécessité d'un recuit. A une température de $600\text{ }^\circ\text{C}$, nous avons montré par paliers successifs que sa durée minimale est de onze jours pour obtenir un échantillon chimiquement homogène. Si cette étape semblait naturelle au vu du diagramme de phase pseudo-binaire $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ composé d'un fuseau séparant l'état liquide de l'état solide, les différents diagrammes répertoriés dans la littérature suggéraient l'existence d'une zone de démixtion à plus basse température, contredisant l'existence d'une solution solide complète. Cependant, les différents échantillons que nous avons recuits à diverses températures n'ont présenté aucun signe évident de démixtion. Ces analyses ont été complétées et confirmées par des mesures de calorimétrie différentielle à balayage sur plusieurs échantillons montrant que le diagramme de phase pseudo-binaire $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ est bien une solution solide (du moins pour $T \geq 400\text{ K}$) sur la gamme de composition que nous avons réétudiée. Ces analyses nous ont permis de préciser les températures de solidus et liquidus pour le composé Bi_2Te_2Se qui sont de $610\text{ }^\circ\text{C}$ et $640\text{ }^\circ\text{C}$, respectivement.

Les mesures de propriétés de transport du ternaire Bi_2Te_2Se , synthétisé à $800\text{ }^\circ\text{C}$ et à $700\text{ }^\circ\text{C}$, ont montré que ce dernier est un semi-conducteur de type n , en accord avec les études expérimentales de la littérature [SOK07, FUC13]. Les calculs d'énergie de formation des défauts [WAN13, JIA12] ont de plus suggéré que les lacunes de Te sont les défauts majoritaires expliquant le caractère type n du transport. Nos matériaux Bi_2Te_2Se présentent une concentration de porteurs de l'ordre de $1 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ et une mobilité des électrons de l'ordre de $100\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ à 300 K , ainsi qu'un coefficient Seebeck et une résistivité électrique qui atteignent des valeurs de l'ordre de $\alpha = -230\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$ et $\rho = 30\text{ }\mu\Omega\text{ m}$, respectivement. L'anisotropie de la structure cristalline, composée de quintuplets, du composé Bi_2Te_2Se se reflète sur les propriétés de transport qui présentent une anisotropie totale autour de l'ambiante de 0,6 entre les ZT mesurés parallèlement et perpendiculairement à l'axe de pressage du SPS. Les coefficients Seebeck et de Hall ne présentent pas d'anisotropie marquée.

En substituant du plomb sur le site du bismuth, le coefficient Seebeck devient positif, indiquant que le Pb se comporte comme un élément accepteur dans ces matériaux. Au-delà de $x = 0,03$, des phases secondaires de type $PbBi_2Te_4$ apparaissent, s'accompagnant d'une évolution peu marquée des propriétés de transport. La courbe de Ioffe-Pisarenko de la série est bien décrite avec un modèle à une seule bande parabolique et une masse effective de densité d'états $m_{DE}^* = 1,1\text{ }m_0$. Le plomb permet par conséquent de translater le potentiel chimique vers le sommet des bandes de valence sans modifier de manière significative la forme des bandes et se comporte donc comme un dopant dit de bandes rigides en accord avec les calculs réalisés par la méthode KKR-APC. Nous avons montré que l'analyse du nombre de trous donné par atome de Pb est complexe, situation semblable à celle dans Bi_2Te_3 , avec notamment une modification de la chimie des défauts en présence de plomb et un questionnement sur la valeur du facteur de Hall r_H .

Notre étude s'est poursuivie avec la synthèse de la série $Bi_{2-x}Sn_xTe_2Se$ ($0 \leq x \leq 0,02$). Si une faible quantité de précipités d'étain a pu être observée par microscopie électronique à balayage, la majorité des atomes de Sn semble se trouver dans un environnement octaédrique, d'après la spectroscopie Mössbauer. Les images STEM-HAADF ont révélé la présence localisée de plans atomiques supplémentaires, dont l'origine semble provenir de défauts de type $SnBi_2Te_4$. Ce type de défaut, observé dans des composés Bi_2Te_3 dopé avec du Pb , est un des types de défauts susceptibles de se former et de modifier la concentration de porteurs du composé. A ce titre, bien que l'étain soit généralement considéré comme un dopant accepteur dans Bi_2Te_2Se [REN12, HRU15], ces

Conclusion

échantillons présentent une conduction qui reste assurée par les électrons, suggérant que le Sn ne modifie pas ou peu le type de défauts majoritaires du composé ternaire.

Fort de ces résultats, nous avons alors entrepris de déterminer si l'étain induit bien un niveau résonant dans les bandes de valence en modulant les propriétés de transport via un dopage simultané avec le plomb. La série co-dopée $\frac{Sn}{Pb}$ ainsi synthétisée a bien permis l'obtention de semi-conducteurs de type p . Cependant, seule une très légère déviation par rapport à la courbe de Ioffe-Pisarenko théorique a été observée, une première indication forte que le Sn n'induit pas de niveau résonant dans les bandes de valence du composé Bi_2Te_2Se . Bien que le comportement de la résistivité électrique à basse température soit similaire à celui de la littérature, les dépendances en température de la mobilité de Hall et de la concentration de trous de certains échantillons ont révélé la présence d'une bande d'impureté. Le retour à une dépendance en température classique dans l'échantillon le plus dopé en Pb semble indiquer que le potentiel chimique a bien traversé cette bande, situé au sommet des bandes de valence mais probablement dans la bande interdite.

Pour obtenir un éclairage supplémentaire, et à la lumière des précédentes constatations, retournons aux fondamentaux. Il est question, dans la littérature sur Bi_2Te_3 , d'un niveau résonant apporté par l'étain [JAW09]. Bi_2Te_2Se et Bi_2Te_3 étant très proches cousins, y aurait-il également formation de défauts $SnBi_2Te_4$ dans le tellure de bismuth ? Aucune caractérisation physico-chimique détaillée des monocristaux de Bi_2Te_3 n'a été réalisée en ce sens. De plus, la méthode de croissance Bridgman-Stockbarger est connue pour occasionner le transport de certains éléments chimiques le long du flux de chaleur, conduisant à un monocristal inhomogène [FUC13]. Une telle étude physico-chimique semble donc incontournable.

Y a-t-il réellement la présence d'un niveau résonant induit par l'étain dans Bi_2Te_3 ou induit-il également une bande d'impureté ? Dans le cas où le niveau résonant est avéré, un second dopant devrait permettre de placer le niveau de Fermi aux abords de ce dernier et d'en tirer bénéfice sur les performances thermoélectriques. Bien que le plomb agisse aussi comme un dopant accepteur dans Bi_2Te_3 [PLE04], aucun monocristal de Bi_2Te_3 co-dopé n'est répertorié dans la littérature. Ce matériau possédant un point de fusion congruent [MAO18, BAN64], la méthode Bridgman-Stockbarger est utilisable pour sa synthèse.

Pour répondre à ces questions, la synthèse de monocristaux de Bi_2Te_3 , tout d'abord simplement dopé à l'étain pour tenter de reproduire les résultats de Jaworski et coll. [JAW09] et enfin co-dopé $\frac{Sn}{Pb}$ pour explorer la nature exacte de la bande d'impureté et conclure sur son éventuel caractère résonant, constitue une perspective intéressante pour la poursuite de nos travaux.

Enfin, les résultats numériques de Wiendlocha [WIE16] montrent que l'aluminium engendre une forte distorsion de la densité d'états électroniques de Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 et Bi_2Te_2Se aux abords de leurs bandes de conduction. Le caractère résonant de ce dopant pourrait être avantageux car il augmenterait les propriétés thermoélectriques de ces matériaux. Un co-dopage avec un dopant donneur serait alors à considérer, comme par exemple le chlore qui est un élément donneur dans $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ [PAR22].

III.8 Références

- [ABR69] Abrikosov, N. K., Bankina, V. F., Poretskaya, L. V., Shelimova, L. E. & Skudnova, E. V. Semiconducting II–VI, IV–VI, and V–VI Compounds. *Springer US* (1969).
- [ADO00] Adouby, K., Touré, A. A., Kra, G., Olivier-Fourcade, J., Jumas, J.-C. & Vicente, C. P. Phase diagram and local environment of Sn and Te: SnTe-Bi and SnTe-Bi₂Te₃ systems. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry* **3**, 5158 (2000).
- [AKR12] Akrap, A., Tran, M., Ubaldini, A., Teyssier, J., Giannini, E., van der Marel, D., Lerch, P. & Homes, C. C. Optical properties of Bi₂Te₂Se at ambient and high pressures. *Physical Review B* **86**, 235207 (2012).
- [AUS57] Austin, I. G. & Sheard, A. Some Optical Properties of Bi₂Te₃-Bi₂Se₃ Alloys. *Journal of Electronics and Control* **3**, 236-237 (1957).
- [BAN64] Bankina, V. F. & Abrikosov, N. Kh. The Bi₂Se₃-Bi₂Te₃ system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 509-512 (1964).
- [BAN99] Bansil, A., Kaprzyk, S., Mijnaerends, P. E. & Toboła, J. Electronic structure and magnetism of Fe_{3-x}V_xX (X = Si, Ga, and Al) alloys by the KKR-CPA method. *Physical Review B* **60**, 13396-13412 (1999).
- [BAU13] Bauer Pereira, P., Sergueev, I., Gorsse, S., Dadda, J., Müller, E. & Hermann, R. P. Lattice dynamics and structure of GeTe, SnTe and PbTe: Lattice dynamics and structure of GeTe, SnTe and PbTe. *Physica Status Solidi B* **250**, 1300-1307 (2013).
- [BER63] Bergmann, G. Untersuchungen über die Dotierungseigenschaften der Elemente Germanium und Blei in Wismuttellurid Bi₂Te₃. *Zeitschrift für Naturforschung A* **18**, 1169-1181 (1963).
- [BLA61] Bland, J. A. & Basinski, S. J. The crystal structure of Bi₂Te₂Se. *Canadian Journal of Physics* **39**, 1040-1043 (1961).
- [BOG17] Bogusławski, J., Kowalczyk, M., Iwanowski, P., Hruban, A., Diduszko, R., Piotrowski, K., Dybko, K., Wojciechowski, T., Aleszkiewicz, M. & Sotor, J. Exploiting nonlinear properties of pure and Sn-doped Bi₂Te₂Se for passive Q-switching of all-polarization maintaining ytterbium- and erbium-doped fiber lasers. *Scientific Reports* **7**, 7428 (2017).
- [BOH18] Bohra, A. K., Bhatt, R., Singh, A., Bhattacharya, S., Basu, R., Mashram, K. N., Sarkar, S. K., Bhatt, P., Patro, P. K., Aswal, D. K., Muthe, K. P. & Gadkari, S. C. Transition from n- to p-type conduction concomitant with enhancement of figure-of-merit in Pb doped bismuth telluride: Material to device development. *Materials & Design* **159**, 127-137 (2018).
- [BOU96] Bouanani, H. G., Eddike, D., Liautard, B. & Brun, G. Solid state demixing in Bi₂Se₃-Bi₂Te₃ and Bi₂Se₃-In₂Se₃ phase diagrams. *Materials Research Bulletin* **31**, 17787 (1996).
- [BRE69] Brebrick, R. F. Homogeneity ranges and Te₂-pressure along the three-phase curves for Bi₂Te₃ and a 55-58 at.% Te, peritectic phase. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **30**, 719-731 (1969).
- [CAI00] Caillat, T. & Huang, C. K. Synthesis and thermoelectric properties of some materials with the PbBi₄Te₇ crystal structure. *Proceedings of the XVII International Conference on Thermoelectrics, Cardiff UK* (2000).
- [CAR89] M. Carle, J.P. Fleurial, H. Scherrer, S. Scherrer, Proceeding of the 8th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion, Nancy (1989).
- [CAR92] Carlé, M. Elaboration de solutions solides monocristallines du système ternaire (Bi, Te, Se) : étude de leurs propriétés thermoélectriques. Thèse (1992).
- [CAR95] Carle, M., Pierrat, P., Lahalle-Gravier, C., Scherrer, S. & Scherrer, H. Transport properties of n-type Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ single crystal solid solutions (x ≤ 0.05). *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **56**, 201-209 (1995).
- [CHA59] Chasmar, R. P. & Stratton, R. The Thermoelectric Figure of Merit and its Relation to Thermoelectric Generators. *Journal of Electronics and Control* **7**, 52-72 (1959).
- [CHA67] Champness, C. H., Muir, W. B. & Chiang, P. T. Thermoelectric properties of n-type Bi₂Te₃-Bi₂Se₃ alloys. *Canadian Journal of Physics* **45**, 3611-3626 (1967).

Références

- [CIO09] Ciobanu, C. L., Pring, A., Cook, N. J., Self, P., Jefferson, D., Dima, G. I. & Melnikov, V. Chemical-structural modularity in the tetradymite group : a HRTEM study. *American Mineralogist* **94**, 517-534 (2009).
- [COO19] Cook, N. J., Ciobanu, C. L., Liu, W., Slattery, A., Wade, B. P., Mills, S. J. & Stanley, C. J. Polytopyism and polysomatism in mixed-layer chalcogenides : characterization of $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{S}_3$ and interferences for ordered phases in the aleksite series. *Minerals* **9**, 628 (2019).
- [DEL61] Delves, R. T., Bowley, A. E., Hazelden, D. W. & Goldsmid, H. J. Anisotropy of the Electrical Conductivity in Bismuth Telluride. *Proceedings of the Physical Society* **78**, 838-844 (1961).
- [DRA56] Drabble, J. R. & Wolfe, R. Anisotropic Galvanomagnetic Effects in Semiconductors. *Proceedings of the Physical Society B* **69**, 1101-1108 (1956).
- [DRA58-1] Drabble, J. R. Galvanomagnetic Effects in p-Type Bismuth Telluride. *Proceedings of the Physical Society* **72**, 380-390 (1958).
- [DRA58-2] Drabble, J. R., Groves, R. D. & Wolfe, R. Galvanomagnetic Effects in n-Type Bismuth Telluride. *Proceedings of the Physical Society* **71**, 430-443 (1958).
- [DRA10] Drasar, C., Lostak, P. & Uher, C. Doping and Defect Structure of Tetradymite-Type Crystals. *Journal of Electronic Materials* **39**, 2162-2164 (2010).
- [DUM87] Dumas, J. F., Brun, G., Liautard, B., Tedenac, J. C. & Maurin, M. New contribution in the study of the Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 system. *Thermochimica Acta* **122**, 135-141 (1987).
- [FAN19] Fang, T., Li, X., Hu, C., Zhang, Q., Yang, J., Zhang, W., Zhao, X., Singh, D. J. & Zhu, T. Complex Band Structures and Lattice Dynamics of Bi_2Te_3 -Based Compounds and Solid Solutions. *Advanced Functional Materials* **29**, 1900677 (2019).
- [FIS69] Fistule, V. I. Heavily Doped Semiconductors. *Plenum Press, New York* (1969).
- [FLE88-2] Fleurial, J. P. Elaboration et caractérisation de monocristaux de Bi_2Te_3 de haute qualité : optimisation de leurs propriétés thermoélectriques. Thèse (1988).
- [FRA90] Frangis, N., Kuypers, S., Manolikas, C., Van Tendeloo, G., Van Landuyt, J. & Amelinckx, S. Continuous series of one-dimensional structures in compounds based on M_2X_3 (M =Sb, Bi; X =Se, Te). *Journal of Solid State Chemistry* **84**, 314-334 (1990).
- [FUC13] Fuccillo, M. K., Jia, S., Charles, M. E. & Cava, R. J. Thermoelectric Properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ Compensated by Native Defects and Sn Doping. *Journal of Electronic Materials* **42**, 1246-1253 (2013).
- [FUS59] Fuschillo, N., Bierly, J. N. & Donahoe, F. J. Transport properties of the pseudo-binary alloy system $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-\gamma}\text{Se}_\gamma$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **8**, 430-433 (1959).
- [GAO14] Gao, Y.-B., He, B., Parker, D., Androulakis, I. & Heremans, J. P. Experimental study of the valence band of Bi_2Se_3 . *Physical Review B* **90**, 125-204 (2014).
- [GAW98] Gaworzewski, P., Tittelbach-Helmrich, K., Penner, U. & Abrosimov, N. V. Electrical properties of lightly doped p-type Si-Ge single crystals. *Journal of Applied Physics* **83**, 5258-5263 (1998).
- [GHA97] El Ghachcham Amrani, A., Steyer, Ph., Steinmetz, J., Delcroix, P. & Le Caër, G. Analysis of tin in lead oxide by Mössbauer spectrometry and transmission electron microscopy. *Journal of Power Sources* **64**, 35-37 (1997).
- [GRE65] Greenaway, D. L. & Harbeke, G. Band structure of bismuth telluride, bismuth selenide and their respective alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **26**, 1585-1604 (1965).
- [GOJ22] Gojayeva, I. M., Babanly, V. I., Aghazade, A. I. & Orujlu, E. N. Experimental reinvestigation of the PbTe - Bi_2Te_3 pseudo-binary system. *Azerbaijan Chemical Journal* **2**, 47-53 (2022).
- [GOL54] Goldsmid, H. J. & Douglas, R. W. The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration. *British Journal of Applied Physics* **5**, 386-390 (1954).
- [GOL58-2] Goldsmid, H. J., Sheard, A. R. & Wright, D. A. The performance of bismuth telluride thermojunctions. *British Journal of Applied Physics* **9**, 365-370 (1958).
- [GOL99] Goldsmid, H. J. & Sharp, J. W. Estimation of the thermal band gap of a semiconductor from seebeck measurements. *Journal of Electronic Materials* **28**, 869-872 (1999).

Références

- [HAN19] Han, M.-K., Hwang, J. & Kim, S.-J. Improved thermoelectric properties of n-type Bi₂Te₃ alloy deriving from two-phased heterostructure by the reduction of CuI with Sn. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **30**, 1282-1291 (2019).
- [HER17] Heremans, J. P., Cava, R. J. & Samarth, N. Tetradymites as thermoelectrics and topological insulators. *Nature Reviews Materials* **2**, 17049 (2017).
- [HON16] Hong, M., Chasapis, T. C., Chen, Z.-G., Yang, L., Kanatzidis, M. G., Snyder, G. J. & Zou, J. N-Type Bi₂Te_{3-x}Se_x Nanoplates with Enhanced Thermoelectric Efficiency Driven by Wide-Frequency Phonon Scatterings and Synergistic Carrier Scatterings. *ACS Nano* **10**, 4719-4727 (2016).
- [HRU15] Hruban, A., Materna, A., Strzelecka, S. G., Piersa, M., Jurkiewicz-Wegner, E., Orłowski, W. & Wołoś, A. Bi₂Te₂Se—topological insulator with high resistivity.
- [HUG59] Mc Hugh, J. P. & Tiller, W. A. Solid-Liquid Phase Equilibria in the Pseudo-binary System Bi₂Te₃-Bi₂Se₃. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* **215** (1959).
- [HUN19] Hung, N. T., Nugraha, A. R. T. & Saito, R. Designing high-performance thermoelectrics in two-dimensional tetradymites. *Nano Energy* **58**, 743-749 (2019).
- [IBR18] Ibrahim, D. Synthèse et caractérisation de matériaux à base de SnTe pour la conversion d'énergie par effets thermoélectriques. Thèse. Nancy, France (2018).
- [JAW09] Jaworski, C. M., Kulbachinskii, V. & Heremans, J. P. Resonant level formed by tin in Bi₂Te₃ and the enhancement of room-temperature thermoelectric power. *Physical Review B* **80**, 233201 (2009).
- [JIA11] Jia, S., Ji, H., Climent-Pascual, E., Fucillo, M. K., Charles, M. E., Xiong, J., Ong, N. P. & Cava, R. J. Low-carrier-concentration crystals of the topological insulator Bi₂Te₂Se. *Physical Review B* **84**, 235206 (2011).
- [JIA12] Jia, S., Beidenkopf, H., Drozdov, I., Fucillo, M. K., Seo, J., Xiong, J., Ong, N. P., Yazdani, A. & Cava, R. J. Defects and high bulk resistivities in the Bi-rich tetradymite topological insulator Bi_{2+x}Te_{2-x}Se. *Physical Review B* **86**, 165119 (2012).
- [JOE97] Joelsson, K. B., Fu, Y., Ni, W.-X. & Hansson, G. V. Hall factor and drift mobility for hole transport in strained Si_{1-x}Ge_x alloys. *Journal of Applied Physics* **81**, 1264-1269 (1997).
- [KAJ14] Kajikawa, Y. Effects of impurity-band conduction on thermoelectric properties of lightly doped p-type CoSb₃. *Journal of Applied Physics* **116**, 153710 (2014).
- [KAF64] Kafalas, J. A., Brebrick, R. F. & Strauss, A. J. Evidence that SnTe is a semiconductor. *Applied Physic Letters* **4**, 93-94 (1964).
- [KAP90] Kaprzyk, S. & Bansil, A. Green's function and a generalized Lloyd formula for the density of states in disordered muffin-tin alloys. *Physical Review B* **42**, 7358-7362 (1990).
- [KAR03] Karpinskii, O. G., Shelimova, L. E., Kretova, M. A., Avilov, E. S. & Zemskov, V. S. X-ray Diffraction Study of Mixed-Layer Compounds in the Pseudobinary System SnTe–Bi₂Te₃. *Inorganic Materials* **39**, 240-246 (2003).
- [KIM17] Kim, H.-S., Heinz, N. A., Gibbs, Z. M., Tang, Y., Kang, S. D. & Snyder, G. J. High thermoelectric performance in (Bi_{0.25}Sb_{0.75})₂Te₃ due to band convergence and improved by carrier concentration control. *Materials Today* **20**, 452459 (2017).
- [KIM20] Kim, B.-S., Lee, G., Lim, H.-J., Jang, J., Lee, J. E., Min, B.-K., Joo, S.-J., Park, S., Ryu, B.-K. & Lee, H. S. Thermoelectric Properties of Off-Stoichiometric Bi₂Te₂Se Compounds. *Journal of Electronic Materials* **49**, 5308-5316 (2020).
- [KOL86] Kolomoets, N. V., Laptev, S. A. & Rogacheva, E. I. Hall factor in SnTe. *Fiz. Tekh. Poluprovodn. (Leningrad); (USSR)* **20:3** (1986).
- [KUR12] Kuropatwa B. Exploration and optimization of tellurium-based thermoelectrics. Thèse (2012).
- [KUS14] Kushwaha, S. K., Gibson, Q. D., Xiong, J., Pletikosic, I., Weber, A. P., Fedorov, A. V., Ong, N. P., Valla, T. & Cava, R. J. Comparison of Sn-doped and nonstoichiometric vertical-Bridgman-grown crystals of the topological insulator Bi₂Te₂Se. *Journal of Applied Physics* **115**, 143708 (2014).

Références

- [LI18] Li, J., Zhang, X., Chen, Z., Lin, S. Li, W., Shen, J., Witting, I. T., Faghaninia, A., Chen, Y., Jain, A., Chen, L., Snyder, G. J. & Pei, Y. Low-Symmetry Rhombohedral GeTe Thermoelectrics. *Joule* **2**, 976-987 (2018).
- [LIN81] Lin, J. F., Li, S. S., Linares, L. C. & Teng, K. W. Theoretical analysis of hall factor and hall mobility in p-type silicon. *Solid-State Electronics* **24**, 827-833 (1981).
- [MAH89] Mahan, G. D. Figure of merit for thermoelectrics. *Journal of Applied Physics* **65**, 1578-1583 (1989).
- [MAN58] Mansfield, R. & Williams, W. The Electrical Properties of Bismuth Telluride. *Proceedings of the Physical Society* **72**, 733-741 (1958).
- [MED14] Medlin, D. L., Erickson, K. J., Limmer, S. J., Yelton, W. G. & Siegal, M. P. Dissociated $\frac{1}{3} < 0\bar{1}11 >$ dislocations in Bi₂Te₃ and their relationship to seven-layer Bi₃Te₄ defects. *Journal of Materials Science* **49**, 3970-3979 (2014).
- [MI13] Mi, J.-L., Bremholm, M., Bianchin, M., Borup, K., Johnsen, S., Sondergaard, M., Guan, D., Hatch, R. C., Hofmann, P. & Iversen, B. B. Phase Separation and Bulk p-n Transition in Single Crystals of Bi₂Te₂Se Topological Insulator. *Advanced Materials* **25**, 889-893 (2013).
- [MIS20] Misra, S., Wiendlocha, B., Tobola, J., Fesquet, F., Dauscher, A., Lenoir, B. & Candolfi, C. Band structure engineering in Sn_{1.03}Te through an In-induced resonant level. *Journal of Materials Chemistry C* **8**, 977-988 (2020).
- [NEU12] Neupane, M., Xu, S.-Y., Wray, L. A., Petersen, A., Shankar, R., Alidoust, N., Liu, C., Fedorov, A., Ji, H., Allred, J. M., Hor, Y. S., Chang, T.-R., Jeng, H.-T., Lin, H., Bansil, A., Cava, R. J. & Hasan, M. Z. Topological surface states and Dirac point tuning in ternary topological insulators. *Physical Review B* **85**, 235406 (2012).
- [OHO20] Ohorodniichuk, V., El-Oualid, S., Dauscher, A., Candolfi, C., Masschelein, P., Migot, S., Dalicieux, P., Baranek, P. & Lenoir, B. Structural and transport properties of quenched and melt-spun Bi_xSb_{2-x}Te₃ solid solutions (x = 0.40 and 0.48). *Journal of Materials Science* **55**, 1092-1106 (2020).
- [PAR22] Parashchuk, T., Knura, R., Cherniushok, O. & Wojciechowski, T. Ultralow lattice thermal conductivity and improved thermoelectric performance in Cl-doped Bi₂Te_{3-x}Se_x alloys. *ACS Applied Materials and Interfaces* **14**, 33567-33579 (2022).
- [PLE04] Plecháček, T., Navrátil, J., Horák, J. & Lošt'ák, P. Defect structure of Pb-doped Bi₂Te₃ single crystals. *Philosophical Magazine* **84**, 2217-2228 (2004).
- [PLE07] Plecháček, T., Navratil, J., Horak, J., Bachan, D., Krejcova, A. & Lostak, P. Point and structural defects in Bi₂PbTe₃ single crystals. *Solid State Ionics* **177**, 3513-3519 (2007).
- [REN10] Ren, Z., Taskin, A. A., Sasaki, S., Segawa, K. & Ando, Y. Large bulk resistivity and surface quantum oscillations in the topological insulator Bi₂Te₂Se. *Physical Review B* **82**, 241-306 (2010).
- [REN12] Ren, Z., Taskin, A. A., Sasaki, S., Segawa, K. & Ando, Y. Fermi level tuning and a large activation gap achieved in the topological insulator Bi₂Te₂Se by Sn doping. *Physical Review B* **85**, 155301 (2012).
- [SAL08] Salvador, J. R., Shi, X., Yang, J. & Wang, H. Synthesis and transport properties of M₃Ni₃Sb₄ (M=Zr and Hf): An intermetallic semiconductor. *Physical Review B* **77**, 235217 (2008).
- [SAS17] Sassi, S. Synthèse, caractérisation physico-chimique et propriétés de transport des composés homologues (PbSe)₅(Bi₂Se₃)_{3m} (m = 1, 2, 3). Thèse de doctorat. Nancy, France (2017).
- [SAX23] Saxena, A., Karn, N. K., Sharma, M. M. & Awana, V. P. S. Detailed structural and topological analysis of SnBi₂Te₄ single crystal. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **174**, 111-169 (2023).
- [SCA12] Scanlon, D. O., King, P. D. C., Singh, R. P., de la Torre, A., Walker, S. McK., Balakrishnan, G., Baumberger, F. & Catlow, C. R. A. Controlling Bulk Conductivity in Topological Insulators: Key Role of Anti-Site Defects. *Advanced Materials* **24**, 2154-2158 (2012).
- [SHE61] Sheckler, A. C. The efficiency of lead as an acceptor in bismuth telluride. *Advanced Energy Conversion* **1**, 131 (1961).

Références

- [SHI97] Shin, H. S., Ha, H. P., Hyun, D. B., Shim, J. D. & Lee, D. H. Thermoelectric properties of 25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃ solid solution prepared by hot-pressing method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **58**, 671-678 (1997).
- [SHI15] Shi, H., Parker, D., Du, M.-H. & Singh, D. J. Connecting Thermoelectric Performance and Topological-Insulator Behavior: Bi₂Te₃ and Bi₂Te₂Se from First Principles. *Physical Review Applied* **3**, 014004 (2015).
- [SNY20] Snyder, G. J., Snyder, A. H., Wood, M., Gurunathan, R., Snyder, B. H. & Niu, C. Weighted Mobility. *Advanced Materials* **32**, 2001537 (2020).
- [SOK07] Sokolov, O. B., Skipidarov, S. Ya., Duvankov, N. I. & Shabunina, G. G. Phase relations and thermoelectric properties of alloys in the Bi₂Te₃-Bi₂Se₃ system. *Inorganic Materials* **43**, 8-11 (2007).
- [STO92] Stordeur, M., Ketavong, K. K., Priemuth, A., Sobotta, H. & Riede, V. Optical and Electrical Investigations of n-Type Bi₂Se₃ Single Crystals. *physica status solidi (b)* **169**, 505-514 (1992).
- [STO04] Stopa, T., Kaprzyk, S. & Tobola, J. Linear aspects of the Korringa–Kohn–Rostoker formalism. *Journal of Physics: Condensed Matter* **16**, 4921-4933 (2004).
- [SUS84] Süßmann, H., Priemuth, A. & Pröhl, U. Doping properties of Pb and Ge in Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃. *Physica Status Solidi* **82**, 561-567 (1984).
- [SZM83] Szmulowicz, F. Calculation of optical- and acoustic-phonon limited conductivity and Hall mobilities for p-type silicon and germanium. *Physical Review B* **28**, 5943-5963 (1983).
- [TAN15] Tang, Y., Gibbs, Z. M., Agapito, L. A., Li, G., Kim, H.-S., Nardelli, M. B., Curtarolo, S. & Snyder, G. J. Convergence of multi-valley bands as the electronic origin of high thermoelectric performance in CoSb₃ skutterudites. *Nature Materials* **14**, 1223-1228 (2015).
- [WAN11] Wang, S., Xie, W., Li, H. & Tang, X. Enhanced performances of melt spun Bi₂(Te,Se)₃ for n-type thermoelectric legs. *Intermetallics* **19**, 1024-1031 (2011).
- [WAN13] Wang, L.-L., Huang, M., Thimmaiah, S., Alam, A., Bud'ko, S. L., Kaminski, A., Lograsso, T. A., Canfield, P. & Johnson, D. D. Native defects in tetradymite Bi₂(Te_xSe_{3-x}) topological insulators. *Physical Review B* **87**, 125303 (2013).
- [WAN19] Wang, Y., Liu, W.-D., Gao, H., Wang, L.-J., Li, M., Shi, X.-L., Hong, M., Wang, H., Zou, J. & Chen, Z.-G. High Porosity in Nanostructured n-Type Bi₂Te₃ Obtaining Ultralow Lattice Thermal Conductivity. *ACS Applied Materials Interfaces* **11**, 31237-31244 (2019).
- [WAN21] Wang, S., Lu, X., Negi, A., He, J., Kim, K., Shao, H., Jiang, P., Liu, J. & Hao, Q. Revisiting the Reduction of Thermal Conductivity in Nano- to Micro-Grained Bismuth Telluride: The Importance of Grain-Boundary Thermal Resistance. *arXiv preprint arXiv:2108.05972* (2021).
- [WIE16] Wiendlocha, B. Resonant Levels, Vacancies, and Doping in Bi₂Te₃, Bi₂Te₂Se, and Bi₂Se₃ Tetradymites. *Journal of Electronic Materials* **45**, 3515-3531 (2016).
- [WIE21] Wiendlocha, B., Misra, S., Dauscher, A., Lenoir, B. & Candolfi, C. Residual resistivity as an independent indicator of resonant levels in semiconductors. *Materials Horizons* **8**, 1735-1743 (2021).
- [WIT19] Witting, I. T., Chasapis, T. C., Ricci, F., Peters, M., Heinz, N. A., Hautier, G. & Snyder, G. J. The Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride. *Advanced Electronic Materials* **5**, 1800904 (2019).
- [XIO12] Xiong, J., Luo, Y., Khoo, Y., Jia, S., Cava, R. J. & Ong, N. P. High-field Shubnikov–de Haas oscillations in the topological insulator Bi₂Te₂Se. *Physical Review B* **86**, 045314 (2012).
- [YEL12] Yelgel, Ö. C. & Srivastava, G. P. Thermoelectric properties of n-type Bi₂(Te_{0.85}Se_{0.15})₃ single crystals doped with CuBr and Sbl₃. *Physical Review B* **85**, 125-207 (2012).
- [YU12] Yu, F., Xu, B., Zhang, J., Yu, D., He, J., Liu, Z. & Tian, Y. Structural and thermoelectric characterizations of high pressure sintered nanocrystalline Bi₂Te₃ bulks. *Materials Research Bulletin* **47**, 1432-1437 (2012).
- [ZHA18] Zhang, Q., Song, Q., Wang, W., Sun, J., Zhu, Q., Dahal, K., Lin, X., Cao, F., Zhou, J., Chen, S., Chen, G., Mao, J. & Ren, Z. Deep defect level engineering: a strategy of optimizing the carrier concentration for high thermoelectric performance. *Energy & Environmental Science* **11**, 933-940 (2018).

Annexes

Annexe 1 – Fondamentaux de la thermodynamique linéaire des processus irréversibles

Soit un système thermodynamique constitué d'un matériau placé dans son environnement et décrit par i variables extensives notées X_i . Le système thermodynamique est placé hors équilibre suite à un événement perturbateur. Lorsque la perturbation cesse, des gradients et flux vont ramener le système dans son état d'équilibre, via des phénomènes de dissipation.

Un système thermodynamique retrouve son état d'équilibre lorsque ses variables extensives X_i maximisent son entropie. Généralement, les X_i varient lentement devant les variables microscopiques du système. On peut alors définir une entropie, grandeur extensive, instantanée $S := S(\{X_i\})$. D'après la relation de Gibbs :

$$dS = \sum_i \frac{\partial S}{\partial X_i} dX_i \quad (1)$$

$F_i = \frac{\partial S}{\partial X_i}$ désignent les équations d'état du système et les F_i sont nommées variables intensives conjuguées des X_i .

Les processus de retour à l'équilibre se produisent dans des milieux continus. Mais, pour commencer, prenons un système simplifié discret, composé de deux sous-systèmes S et S' échangeant une grandeur extensive X_i conservée (le système total est isolé). Ainsi :

$$X_i + X'_i = X_i^{(0)} = \text{constante} \quad (2)$$

$$S(X_i) + S'(X'_i) = S^{(0)} \quad (3)$$

A l'équilibre, les deux variables extensives maximisent l'entropie. Donc :

$$\left. \frac{\partial S^{(0)}}{\partial X_i} \right|_{X_i=X_i^{(0)}} = \left. \frac{\partial (S + S')}{\partial X_i} \right|_{X_i=X_i^{(0)}} = \frac{\partial S}{\partial X_i} - \frac{\partial S'}{\partial X'_i} = F_i - F'_i = 0 \quad (4)$$

La différence $F_i - F'_i$ se note \mathcal{F}_i et est appelée affinité ou force généralisée. Si cette quantité est nulle, le système est à l'équilibre. Sinon, cette force généralisée génère une variation de la variable extensive X_i , dont la vitesse est nommée flux :

$$J_i = \frac{dX_i}{dt} \quad (5)$$

Le flux J_i dépend non seulement de la force généralisée \mathcal{F}_i (effet direct) mais également des autres forces généralisées (effet indirect), soit $J_i(r, t) = J_i(\mathcal{F}_1, \mathcal{F}_2, \dots)$. En appliquant le développement de Taylor et en supposant que l'état hors équilibre est peu éloigné de l'état d'équilibre initial, on obtient :

$$J_i(r, t) = \sum_k \frac{\partial J_i}{\partial \mathcal{F}_k} \mathcal{F}_k \quad (6)$$

Comme les \mathcal{F}_i sont nulles si les J_i sont nuls, l'expression ci-dessus ne contient pas de terme constant. On définit $L_{ik} = \frac{\partial J_i}{\partial \mathcal{F}_k}$. Ils sont nommés coefficients cinétiques d'ordre 1 ou coefficients d'Onsager. En l'absence de champ magnétique et de force de Coriolis, le théorème de réciprocité d'Onsager ajoute $L_{ik} = L_{ki}$, conséquence de la réversibilité des équations du mouvement au niveau microscopique. En reprenant l'équation (1) et en la dérivant par rapport au temps, nous exprimons la création d'entropie :

$$\sigma_S = \frac{dS}{dt} = \sum_i \mathcal{F}_i J_i = \sum_i L_{ik} \mathcal{F}_i \mathcal{F}_k \quad (7)$$

Comme $\sigma_S \geq 0$, les éléments L_{ik} vérifient :

$$\begin{cases} L_{ii} \geq 0 \\ L_{ii}L_{kk} \geq \frac{1}{4}(L_{ik} + L_{ki})^2, \quad i \neq k \end{cases} \quad (8)$$

En 1945, Prigogine montra que la production d'entropie doit être minimale lorsque l'on étudie des états d'équilibre locaux.

En réalité, un système thermodynamique constitue un milieu continu. Lorsque son état est proche de l'état d'équilibre, il est possible de le découper en sous-systèmes dont les volumes sont assez faibles pour les considérer en état d'équilibre local à chaque instant t , et assez grands pour être régis par les lois de la thermodynamique. L'équilibre local supposé implique que les variables varient peu rapidement dans l'espace et/ou le temps, ce qui permet de garder l'approximation du développement de Taylor d'ordre 1 pour les flux et une physique linéaire. Sous ses hypothèses, on peut montrer que l'expression de la création d'entropie possède la même forme que dans le cas discret, à ceci près que le flux J_i passe de dérivée de grandeur extensive à densité de courant de la grandeur et que l'affinité \mathcal{F}_i passe de différence de paramètres intensifs à leur gradient. Ces flux et affinités sont donc des vecteurs.

Annexe 2 – Coefficient de performance et facteur de mérite

Profil de température dans un barreau semiconducteur

Soit un semiconducteur homogène sous forme de barreau, de longueur L et de section S , soumis à une différence de température $\Delta T = T_1 - T_2 = T(x=0) - T(x=L)$ et traversé par un courant I (Figure 100). Un bilan d'énergie sur un volume élémentaire Sdx du barreau donne :

$$Q_{x+dx} = Q_x + Q_{Joule} \quad (1)$$

La chaleur dégagée par effet Joule dans le volume s'écrit $Q_{Joule} = dRI^2$ où $dR = \frac{\rho dx}{S}$ et la chaleur Q_x est le produit de la chaleur surfacique $q(x)$ et de la surface S du barreau. Par Taylor, en supposant que les grandeurs varient peu, (1) devient :

$$\frac{dq}{dx}\Big|_x = \frac{\rho I^2}{S^2} \quad (2)$$

La loi de Fourier donne $\frac{dq}{dx}\Big|_x = -\lambda \frac{d^2T}{dx^2}\Big|_x$. Après double intégration de l'équation différentielle du second degré à coefficients constants et compte tenu des conditions aux limites, la température du barreau en x s'exprime selon :

$$T(x) = ax^2 - \left[\frac{\Delta T}{L} + aL \right] x + T_1 \quad (3)$$

avec $a = \frac{-\rho I^2}{2\lambda S^2}$. Le profil de température dans le barreau étant établi pour un semiconducteur, le coefficient de performance d'un thermocouple peut être exprimé.

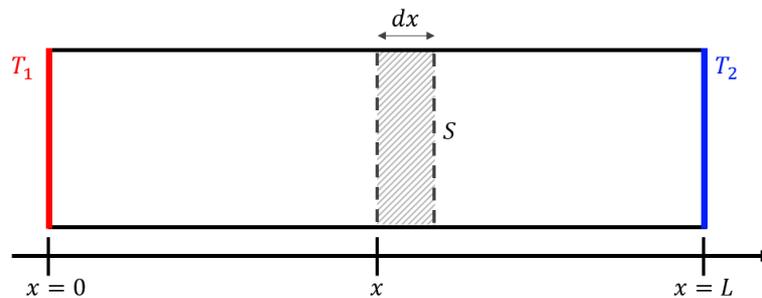


Figure 100 : Schéma d'un barreau semiconducteur de longueur L et de section S . Les extrémités sont portées à des températures telles que $T_1 > T_2$.

Coefficient de performance d'un thermocouple

Soient deux semiconducteurs, l'un de type p et l'autre de type n , sous forme de barreaux de dimensions respectives (L_p, S_p) et (L_n, S_n) et reliés électriquement en série et thermiquement en parallèle (Figure 101). Seront notés respectivement α_p et α_n les coefficients Seebeck des branches p et n , ρ_p et ρ_n leur résistivité électrique et λ_p et λ_n leur conductivité thermique. Tous ces coefficients de transport seront supposés être indépendants de la température.

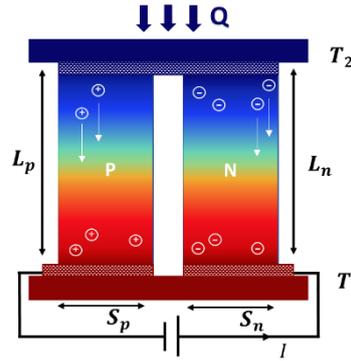


Figure 101 - Deux barreaux semi-conducteurs de type p et n, reliés électriquement en série et thermiquement en parallèle.

Lorsqu'utilisé en mode réfrigération, ce thermocouple possède un coefficient de performance défini comme :

$$COP = \frac{Q_{cold}}{W} \quad (4)$$

où $Q_{cold} = Q_{tot}(x = L) = Q_n(x = L) + Q_p(x = L)$ et W la puissance électrique générée par la source extérieure.

Grâce à l'équation (3) et en ajoutant les contributions de l'effet Seebeck, le système d'équations suivant est obtenu :

$$\begin{cases} Q_{cold} = (\alpha_p - \alpha_n)IT_2 - K\Delta T - \frac{1}{2}RI^2 \\ W = (\alpha_p - \alpha_n)I\Delta T + RI^2 \end{cases} \quad (5)$$

où la résistance électrique R et la conductance thermique K du couple s'écrivent respectivement :

$$\begin{aligned} R &= R_n + R_p = \frac{L_n \rho_n}{S_n} + \frac{L_p \rho_p}{S_p} \\ K &= G_n + G_p = \frac{S_n \lambda_n}{L_n} + \frac{S_p \lambda_p}{L_p} \end{aligned} \quad (6)$$

Ce qui donne :

$$COP(I) = \frac{-(\alpha_p - \alpha_n)T_2 I - K\Delta T - \frac{1}{2}RI^2}{-(\alpha_p - \alpha_n)\Delta T I + RI^2} \quad (7)$$

Le coefficient de performance est optimisé pour un courant non nul $I = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)\Delta T}{R \left[(1 + ZT_m)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]}$ et atteint une

valeur de :

$$COP = \frac{T_2 \left[\sqrt{1 + ZT_m} - \frac{T_1}{T_2} \right]}{\Delta T \left[\sqrt{1 + ZT_m} + 1 \right]} \quad (8)$$

avec $T_m = \frac{T_1 + T_2}{2}$ la température moyenne du barreau et $Z = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{KR}$, nommé facteur de mérite du thermocouple. Le coefficient de performance atteint son maximum lorsque ce dernier est maximal, soit lorsque les dimensions des barreaux vérifient :

$$\frac{L_n S_p}{L_p S_n} = \sqrt{\frac{\rho_p \lambda_n}{\rho_n \lambda_p}} \quad (9)$$

Dans ces conditions, l'expression du facteur de mérite devient :

$$Z = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{(\sqrt{\lambda_p \rho_p} + \sqrt{\lambda_n \rho_n})^2} \quad (10)$$

Le coefficient de performance d'un thermocouple est donc, en première approximation et pour des conditions aux limites fixées en température, une fonction du facteur de mérite des semiconducteurs utilisés. La nature du matériau de chaque jambe étant généralement similaire, il est possible de se rapporter au facteur de mérite d'un unique matériau, multiplié par la température afin de l'affranchir d'unité. Il est alors fait référence au facteur de mérite adimensionnel d'un seul semiconducteur, produit de ses propriétés macroscopiques :

$$ZT = \frac{\alpha^2}{\lambda \rho} T \quad (11)$$

Une expression similaire du rendement d'un module Seebeck peut être obtenue et définit également le facteur de mérite sus-présenté.

Annexe 3 – Modèle à bande parabolique simple

Dans cette thèse, le modèle à bande parabolique simple avec diffusion par les phonons acoustiques est utilisé pour calculer la courbe de Ioffe-Pisarenko et ainsi évaluer la masse effective de densité d'états. Le terme « simple » est utilisé pour signifier qu'une seule bande est prise en compte et le terme « parabolique » se traduit mathématiquement par le fait que la relation de dispersion est une parabole, c'est-à-dire que l'énergie E est une fonction variant en k^2 (k est le vecteur d'onde). Une illustration est proposée Figure 102 dans le cas d'un semi-conducteur de type p.

La résolution des équations de transport de Boltzmann donne l'expression du coefficient Seebeck suivante [FIS12] :

$$\alpha = \pm \frac{k_B}{e} \left(\frac{2F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta \right)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, e est la charge élémentaire, $F_n(\eta)$ est l'intégrale de Fermi d'ordre n , $n \in \{0,1\}$ (dans le cas d'une diffusion par les phonons acoustiques) et η est le potentiel chimique réduit $\frac{\mu}{k_B T}$. L'intégrale de Fermi d'ordre n est donnée par :

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

où x représente l'énergie réduite des porteurs de charge $\frac{E}{k_B T}$. La concentration des porteurs de charge se calcule via :

$$p \text{ (ou } n) = 4\pi \left(\frac{2m_{DE}^* k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} F_{\frac{1}{2}}(\eta)$$

où m_{DE}^* est la masse effective de densité d'états et h est la constante de Planck.

[FIS12] Fistul, V. I. Heavily Doped Semiconductors. Edition *Springer Science & Business Media* (2012).

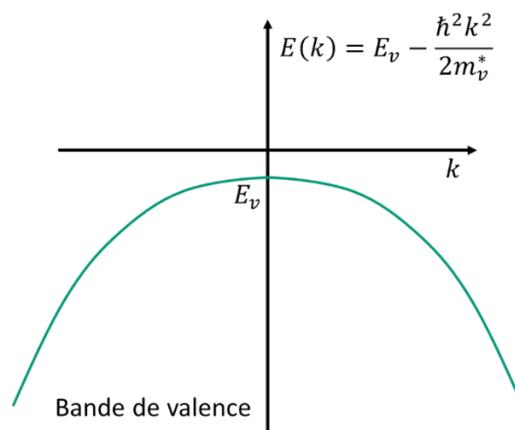


Figure 102 - Illustration du modèle SPB lorsque le transport est de type p. E_v est l'énergie du maximum de la bande de valence et m_v^* est la masse effective de densité d'état de la bande de valence.

Annexe 4 – Densification par la méthode de frittage Spark Plasma Sintering

Description de la méthode

Dans la méthode de frittage flash (Spark Plasma Sintering, SPS), l'application conjointe d'un courant électrique continu pulsé et d'une pression uniaxiale permet la densification de poudres en plots de diverses dimensions, et ce en un temps très court. Si le cycle SPS est bien optimisé, la masse volumique expérimentale mesurée s'approche de la valeur théorique déterminée à partir des données cristallographiques. Obtenir des échantillons denses permet de s'affranchir des effets liés à la porosité sur les propriétés de transport électrique et thermique.

Afin d'obtenir un plot cylindrique dense, l'échantillon sous forme de poudre est introduit dans une matrice en carbone graphite. La masse introduite permet in fine d'obtenir un plot cylindrique de diamètre 10 mm et d'une épaisseur de 10 mm , nécessaire et suffisante pour mesurer les propriétés de transport dans les deux directions : parallèle et perpendiculaire à l'axe de pressage. Afin de prévenir l'adhésion de la poudre à la matrice, cette dernière est revêtue d'une feuille de papyex (graphite souple). La poudre est ainsi placée dans la matrice, entre deux pistons du même matériau. Cet ensemble est compacté dans une presse à froid pour s'assurer du bon contact piston – papyex – poudre – papyex – piston et pour centrer verticalement les pistons. Le graphite est utilisé ici car il conduit extrêmement bien la chaleur et le courant électrique. En outre, il supporte une vitesse de chauffe et une pression importante, jusqu'à $300\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ et 200 MPa en compression (90 MPa en flexion). La Figure 103 montre une photographie de l'ensemble, placé entre les pistons de la machine SPS localisée à l'IJL. Un thermocouple est inséré dans la matrice en graphite via un trou prévu à cet effet.

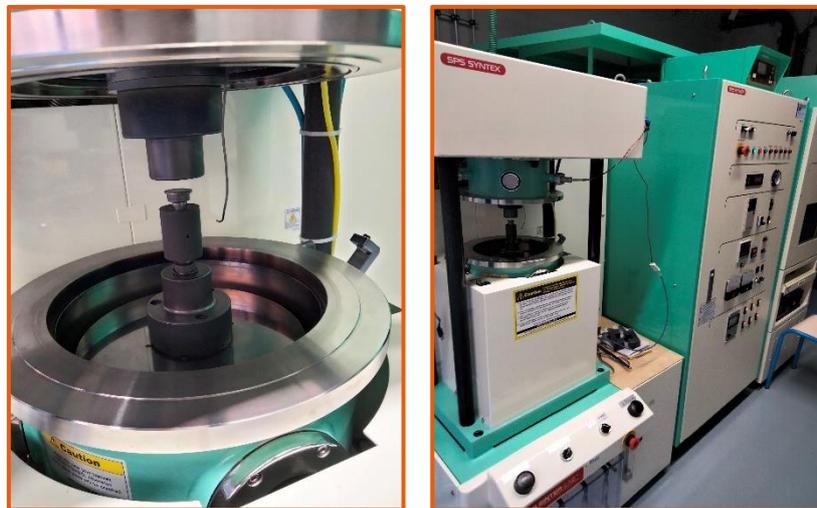


Figure 103 – A gauche, matrice en carbone contenant l'échantillon sous forme de poudre. A droite, machine SPS.

L'enceinte du SPS est ensuite fermée et un vide primaire ($6 \times 10^{-2}\text{ mbar}$) y est établi. Le programme température / pression est lancé (Figure 104). La pression mécanique favorise la diffusion entre les grains du matériau, et par conséquent élimine les porosités. Après 20 minutes, il suffit d'attendre le refroidissement de la matrice ($\approx 30\text{ min}$) avant de procéder au démoulage. Le revêtement en papier graphite est éliminé en grattant avec un scalpel puis à l'aide d'un tour et d'une feuille abrasive. Le plot résultant est pesé et ses dimensions sont mesurées pour calculer sa densité. Le tableau en fin d'annexe liste les valeurs des densités des échantillons présentés dans cette thèse.

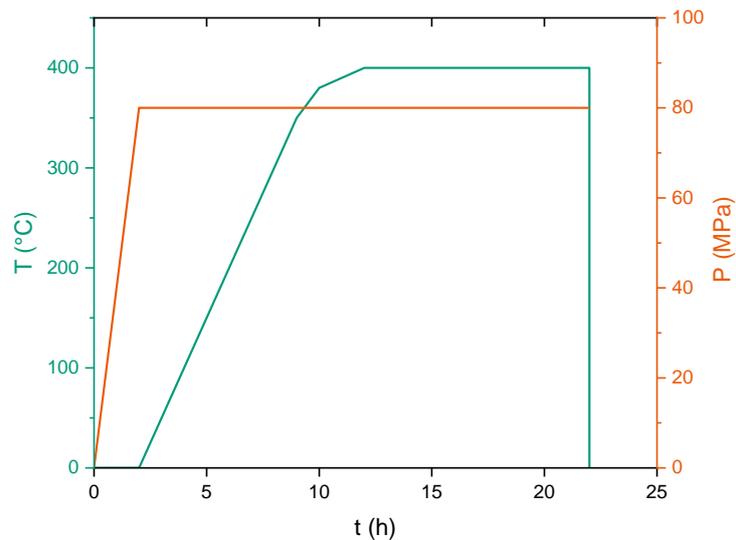


Figure 104 - Programmes de température / pression utilisés.

Dans la littérature, des hypothèses sur les mécanismes en jeu sont formulées. Grâce à l'ajout d'un courant fort, un arc ou plasma est créé. Aux faibles températures, il nettoie les grains de toutes substances absorbées. Sur une certaine épaisseur, la surface des grains fond puis se vaporise. Les ions produits viennent renforcer la pression plasma ce qui promeut les transferts de matière et les cinétiques de densification et de croissance des grains. Le plasma agit comme un pont entre les différents grains de poudre [CAV19]. Cette théorie n'a toutefois pas de preuve expérimentale et un tel plasma ou arc n'apparaîtrait qu'au-delà de 1800 °C. Les japonais, inventeurs de la technique, la nomment d'ailleurs FAST pour Field Assisted Sintering Technology ou PECS pour Pulsed Electric Current Sintering.

[CAV19] Cavaliere, P., Sadeghi, B. & Shabani, A. Spark Plasma Sintering: Process Fundamentals. *Spark Plasma Sintering of Materials* (2019).

Densités observées pour les échantillons synthétisés

Id	Echantillon	Densité
AL002C (S800 °C)	Bi_2Te_2Se	96,8 %
AL018C (S700 °C)	Bi_2Te_2Se	96,8 %
AL031C	$Bi_{1,995}Pb_{0,005}Te_2Se$	99,0 %
AL004C	$Bi_{1,99}Pb_{0,01}Te_2Se$	99,0 %
AL005C	$Bi_{1,98}Pb_{0,02}Te_2Se$	99,4 %
AL009C	$Bi_{1,97}Pb_{0,03}Te_2Se$	99,1 %
AL008C	$Bi_{1,96}Pb_{0,04}Te_2Se$	98,8 %
AL020C	$Bi_{1,99}Sn_{0,01}Te_2Se$	98,5 %
AL027C	$Bi_{1,985}Sn_{0,015}Te_2Se$	98,2 %
AL017C	$Bi_{1,98}Sn_{0,02}Te_2Se$	97,9 %
AL052C	$Bi_{1,98}Sn_{0,02}Te_{2,02}Se$	98,3 %
AL024C	$Bi_{1,98}Pb_{0,01}Sn_{0,01}Te_2Se$	98,6 %
AL030C	$Bi_{1,97}Pb_{0,02}Sn_{0,01}Te_2Se$	99,6 %
AL022C	$Bi_{1,96}Pb_{0,03}Sn_{0,01}Te_2Se$	98,7 %

Annexe 5 – Outils de caractérisation physico-chimique

Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X est une technique de caractérisation physico-chimique sur poudre ou sur échantillon massif poli. Elle permet de déterminer la cristallinité d'un matériau et sa structure cristallographique. L'appareil est constitué d'un tube à rayons X permettant de générer le rayonnement (Figure 105). Ce rayonnement est ensuite dirigé vers l'échantillon. L'interaction entre le rayonnement et l'échantillon donne lieu à des interférences. Les rayons diffractés vérifient la loi de Bragg, qui relie l'angle d'incidence du rayonnement avec l'échantillon θ et la distance entre les plans atomiques (hkl) dudit échantillon, d_{hkl} selon : $2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda$ où n est un nombre entier nommé ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde du rayonnement incident.

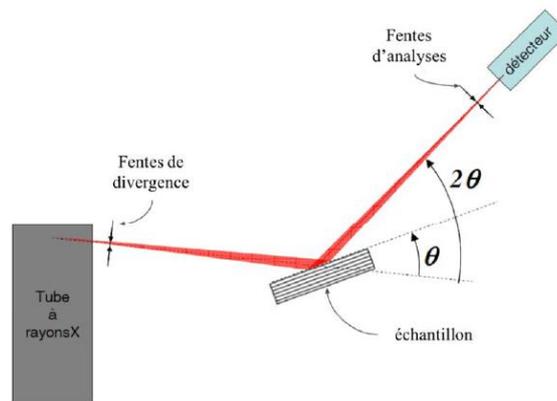


Figure 105 - Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.

Dans cette thèse, la structure cristalline et la pureté des échantillons sont analysées avant et après recuit grâce à cette méthode, à partir de la poudre obtenue suite aux broyages. La poudre est prélevée et plaquée sur des porte-échantillons en silicium grâce à quelques gouttes de cyclohexane. Le diffractomètre Bruker D8 Advance est celui utilisé, avec la raie au cuivre $K\alpha_1$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), Figure 106. Les acquisitions sont faites à température ambiante, de 3° à 150° (2θ). Le temps d'acquisition varie de une à dix heures en fonction de la statistique souhaitée.

Les diffractogrammes obtenus sont ensuite indexés grâce au logiciel DIFFRAC.EVA et les affinements Rietveld sont menés sur la suite FullProf. Il est ainsi possible de connaître la nature des phases en présence et leurs paramètres de maille.



Figure 106 - Photographie de l'appareil de DRX de l'Institut Jean Lamour.

Microscope électronique à balayage

La topographie des surfaces peut être observée grâce à une technique nommée microscopie électronique à balayage (MEB). La composition chimique et la distribution spatiale des éléments chimiques sont évaluées par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDXS), via l'appareil MEB.

Le principe est le suivant : un faisceau d'électrons est produit par un canon à électrons. Le rayonnement électronique balaye la surface d'un échantillon et pénètre dans un volume nommé poire d'interaction (environ $1 \mu\text{m}^3$). Dans ce volume, les électrons entrent en collision avec les atomes de l'échantillon. Ils perdent une partie de l'énergie et de nombreux phénomènes secondaires se produisent. Les radiations émises par la suite de ces phénomènes et exploitées en MEB sont illustrées Figure 107. Les électrons secondaires sont récoltés pour imager la surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés permettent de contraster chimiquement la surface de l'échantillon. Enfin, les photons X sont exploités en Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDXS pour *Energy Dispersive X-ray spectrometry*) pour des cartographies élémentaires.

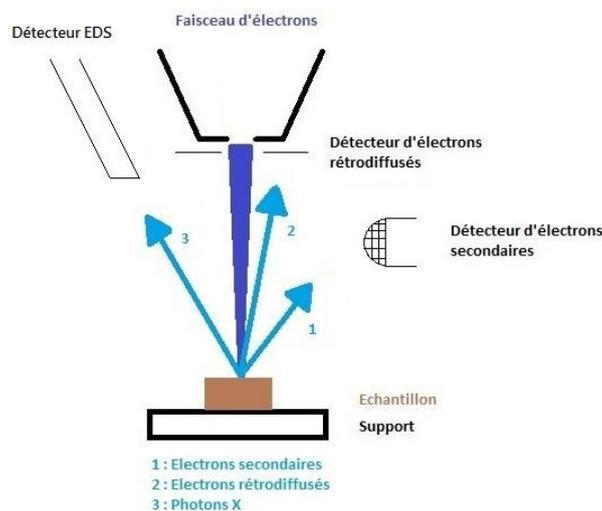


Figure 107 - Schéma des émissions résultant du bombardement de la surface d'un échantillon par un faisceau électronique. Issu du site internet de l'Université de Montpellier.

Expérimentalement, un des côtés du plot issu du frittage SPS, chute de découpe, est poli jusqu'à $5 \mu\text{m}$ à l'aide d'un papier granulométrique P4000 à base de *SiC*. Cela représente une surface polie miroir. Le MEB Quanta 600 FEG est celui utilisé, équipé d'un détecteur EDXS de type SDD (Quanta, Bruker AXS, logiciel Esprit, 10000 coups à une distance de travail de 11 mm), Figure 108.



Figure 108 - Photographie du microscope électronique à balayage de l'Institut Jean Lamour.

Microscope électronique en transmission

Pour des analyses structurales et chimiques plus poussées, certains échantillons ont fait l'objet d'une étude en microscopie électronique en transmission (MET).

Cette technique permet d'observer la structure cristalline d'échantillons à l'échelle atomique. L'échantillon doit se présenter sous la forme d'une lame mince, car il est observé « en transparence » via un faisceau d'électrons à haute tension, émis par un canon à électrons. Un jeu subtil de lentilles électromagnétiques permet, en amont, de focaliser le faisceau sur l'échantillon et en aval, de focaliser les faisceaux diffractés sur un détecteur. En aval, le plan focal permet la formation du cliché de diffraction et le plan image permet l'obtention d'une micrographie. Selon le nombre de faisceaux diffractés sélectionnés dans le plan image, la micrographie obtenue est dite classique ou de haute résolution.

Un mode balayage est aussi disponible (STEM pour *Scanning Transmission Electron Microscope*). L'épaisseur de la sonde est de l'ordre du dixième de nanomètre. En découle une résolution de 0,8 Å. Ce mode permet l'obtention de micrographies en fond sombre (HAADF pour *High Angle Annular Dark Field*), des analyses chimiques et des cartographies élémentaires.

Dans cette thèse, les clichés ont été réalisés par l'ingénieur de recherche Jaafar Ghanbaja de l'Institut Jean Lamour, sur la machine JEM ARM200F-cold FEG TEM/STEM (Figure 109). Les lames minces nécessaires à l'utilisation de la technique ont été obtenues par sonde ionique focalisée (ions Ga^{3+}), appareil manipulé par l'ingénieure d'études Sylvie Migot, également de l'Institut Jean Lamour. Précisons que les matériaux étudiés ici sont plutôt mous. Ainsi, les ions utilisés pour la création de la lame mince peuvent amorphiser une partie de l'échantillon. Une attention particulière a donc été portée lors des manipulations sur FIB. La matière s'enlevant tout de même très facilement, certaines lames étaient parfois rognées ou gondolées, rendant le réglage du microscope challengeant.

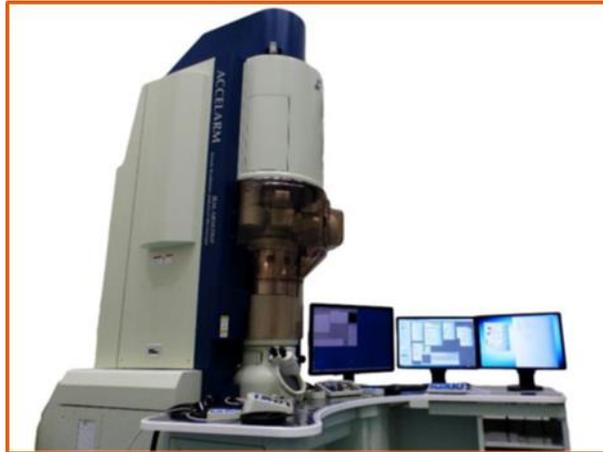


Figure 109 - Photographie du microscope électronique en transmission de l'Institut Jean Lamour.

Microsonde de Castaing

La microsonde de Castaing (*Electron Probe Micro Analysis*, EPMA en anglais) est une technique permettant de déterminer la composition chimique d'un échantillon et son homogénéité. Elle est non destructive mais nécessite l'utilisation d'échantillons témoins.

La surface de l'échantillon est bombardée par un faisceau focalisé d'électrons d'énergie comprise entre 1 et 30 keV (le volume excité est de l'ordre du micromètre cube), visant à exciter des électrons de l'atome. Des transitions s'opèrent alors entre les électrons occupant des niveaux d'énergie plus élevés vers les niveaux d'énergie plus bas vacants. Ces transitions s'accompagnent de l'émission de photons dont l'énergie est quantifiée (rayons X) et dépendent de l'atome et de son environnement chimique.

Des échantillons témoins permettent d'identifier les signaux photoniques récoltés. Comme ces derniers dépendent de l'environnement chimique, un bon témoin pour des analyses microsonde sur Bi_2Te_2Se est par exemple Bi_2Te_3 dont la structure cristalline est identique. La microsonde ici utilisée est un équipement JEOL JXA 8530-F, Figure 110. Christine Gendarme, ingénieure d'études à l'Institut Jean Lamour, en a été l'opératrice. Les témoins de cette thèse sont un monocristal de Bi_2Te_3 synthétisé dans l'équipe pour les éléments bismuth et tellure, des témoins commerciaux de Se et Sn et un témoin commercial de formule chimique $PbTe$ pour le plomb.



Figure 110 - Microsonde de Castaing de l'Institut Jean Lamour.

Les échantillons polycristallins doivent être plans pour assurer la focalisation du faisceau incident. Pour ce faire, ils sont polis miroir mécaniquement grâce à une succession de papiers granulométriques. Un feutre imbibé de poudre d'alumine de granulométrie d'environ $1\ \mu\text{m}$ parfait le polissage. Puisque les matériaux de cette thèse sont plutôt mous, les grains des papiers granulométriques s'enfoncent facilement dans la surface et peuvent laisser des traces (rayures). Une attention particulière a donc été portée au polissage. Les échantillons finaux sont des parallélépipèdes rectangle de dimensions environ $8 \times 2 \times 1\ \text{mm}^3$.

Les échantillons monocristallins (ici la référence Bi_2Te_3) sont simplement clivés au scalpel. Le plan de clivage est celui observé. Attention, bien que les tétradymites soient facilement clivables, il arrive qu'un ou plusieurs plans ne partent pas entièrement. Ainsi, un profil en escalier peut être visible à la surface de l'échantillon, nuisant à sa planéité. Aussi, lorsqu'un plan est légèrement soulevé, le faisceau d'électron rencontre une fine couche du plan, puis du vide puis à nouveau le matériau. Cela engendre des erreurs de mesure.

Les échantillons sont placés sur des plots en acier spécifiques, lesquels sont recouverts d'un capuchon en acier troué permettant de les fixer par appui mécanique.

Systématiquement, la somme des pourcentages massiques de chaque élément chimique est analysée. Lorsqu'elle n'appartient pas à l'intervalle $[98 ; 102]\%$, le point de mesure est supprimé. Trois types de mesures sont réalisées sur les échantillons (Figure 111). Une grille carrée de $90\ \mu\text{m}$ de côté permet l'acquisition de cent points au milieu de l'échantillon. La moyenne des pourcentages massiques (ou atomiques) obtenus donne une excellente approximation de la composition réelle de l'échantillon. Un profil dans la longueur de l'échantillon, ainsi qu'un profil selon sa hauteur, permettent de détecter toute inhomogénéité chimique. Une dizaine de points est acquis par profil, espacés de $200\ \mu\text{m}$. Le pas est gardé constant d'un échantillon à l'autre, faisant varier le nombre de points de mesure.

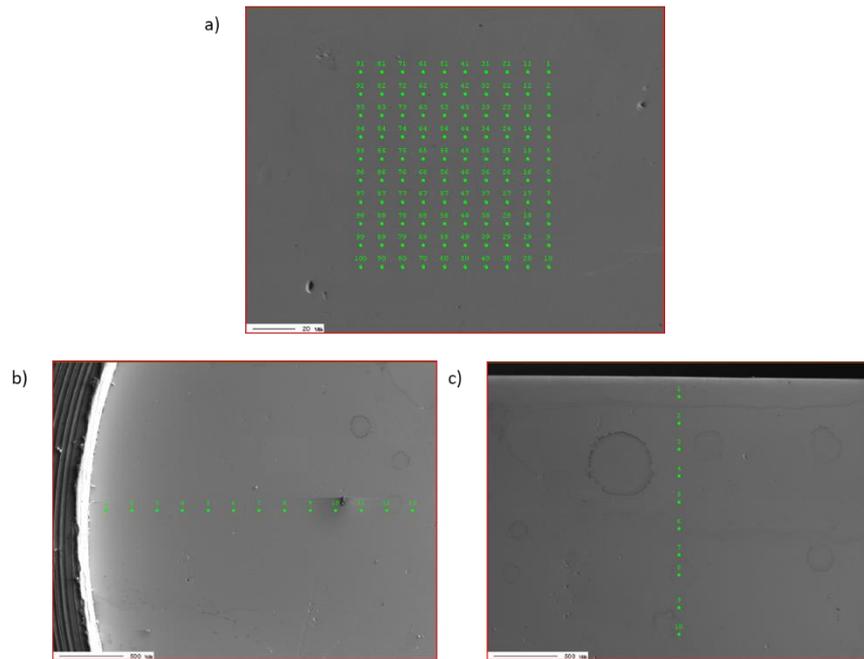


Figure 111 - Images électrons secondaires (ES) d'un échantillon dont la surface est analysée via la μ sonde de Castaing et a) la grille de points associée, b) les points constituant le profil ligne et c) les points constituant le profil selon la hauteur de l'échantillon.

Annexe 6 – Méthodes de mesure des propriétés de transport

Mesure des propriétés de transport à basse température

Le PPMS est représenté Figure 112. Son Option Transport Thermique (TTO) permet la mesure simultanée des trois paramètres du facteur de mérite : λ , S et ρ , et ce entre 5 et 300 K. Des barreaux de dimensions $8 \times 2 \times 3 \text{ mm}^3$ ont été polis à l'aide de papier granulométrique P4000 avant d'y braser les contacts électriques nécessaires aux mesures. Deux barreaux peuvent être installés sur le porte échantillon du PPMS. Une fois placé dans la machine, le vide secondaire est fait. La méthode classique à quatre points est utilisée pour la mesure de la résistivité électrique. Un courant électrique passe à travers les deux extrémités du barreau et la différence de tension résultante est mesurée entre deux contacts positionnés sur les grandes surfaces du barreau. La loi d'Ohm fait le lien entre la résistivité électrique et ces deux paramètres – courant, tension. Pour le coefficient Seebeck et la conductivité thermique, une face du barreau est chauffée tandis que la face opposée est en contact avec un thermostat ou puit thermique. Lorsque ces faces ont une faible surface et sont éloignées (forme de barreau comme ici), le flux de chaleur créé par l'élément chauffant peut être considéré comme unidimensionnel. Le premier terme, S , est calculé selon sa définition : la tension mesurée aux bornes du barreau sur la différence de température entre ses faces. Le second, λ , est le rapport entre la puissance électrique de l'élément chauffant et la différence de température, d'après la loi de Fourier.



Figure 112 - PPMS installé à l'Institut Jean Lamour, Nancy.

Des mesures d'effet Hall ont été réalisées entre 5 et 300 K grâce à l'option ACT (Alternating Current Transport). Un courant alternatif (103 Hz) passe dans le barreau et un champ magnétique (de -7 à 7 T) est appliqué perpendiculairement au courant. La tension Hall résultante est mesurée via trois fils. Deux fils pourraient suffire mais il est difficile de les aligner parfaitement. Le troisième permet de s'affranchir de la composante longitudinale non souhaitée. La résistivité Hall ρ_H est la composante asymétrique transverse de la résistivité électrique ρ_{xy} sous champ magnétique $\mu_0 H$ à savoir $\rho_H = [\rho_{xy}(\mu_0 H) - \rho_{xy}(-\mu_0 H)]/2$. La résistance Hall est la dérivée de la résistivité Hall par rapport au champ magnétique, prise dans l'intervalle $-1 \leq \mu_0 H \leq 1 \text{ T}$. Les concentrations de porteurs de charge, n_H pour les électrons, p_H pour les trous et leur mobilité Hall μ_H sont données par les relations $n_H = -1/R_H e$, $p_H = 1/R_H e$ et $\mu_H = R_H/\rho$, avec e la charge élémentaire. Ces expressions sont valables lorsqu'un seul type de porteur de charge domine. Lorsque ce n'est pas le cas, la concentration de porteurs de charge extraite de R_H est en réalité $n_H + p_H$. La conductivité électrique du semi-conducteur s'écrit alors comme la somme de ses conductivités issues des électrons et des trous : $\sigma =$

$\sigma^e + \sigma^p$. Ce cas est en général rencontré à la limite d'une transition de type n à p ou p à n lors d'un dopage, ou à l'activation thermique des porteurs de charge minoritaires.

Enfin, des mesures de capacité thermique à pression constante sont réalisées grâce à l'option chaleur spécifique, par nos collaborateurs pragoï de l'Institut de Physique FZU de l'Académie Tchèque des Sciences. Pour cela, un échantillon parallélépipédique de dimensions $1 \times 1 \times 2 \text{ mm}^3$ poli leur a été envoyé.

Mesure des propriétés de transport à haute température

Mesure des propriétés électriques

La résistivité électrique et le coefficient Seebeck ont été mesurés simultanément entre 300 et 700 K via un équipement nommé ZEM-3 de la société japonaise Ulvac-Riko, Figure 113.



Figure 113 - Appareil ZEM-3 servant à la mesure des propriétés de transport électrique au-delà de 300 K.

Un échantillon parallélépipédique de dimensions $7 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$, poli avec un papier granulométrique P1200 ($15 \mu\text{m}$), est placé à l'intérieur d'un four, verticalement, entre un bloc d'alumine (puits thermique) et un élément chauffant en platine (Figure 114).

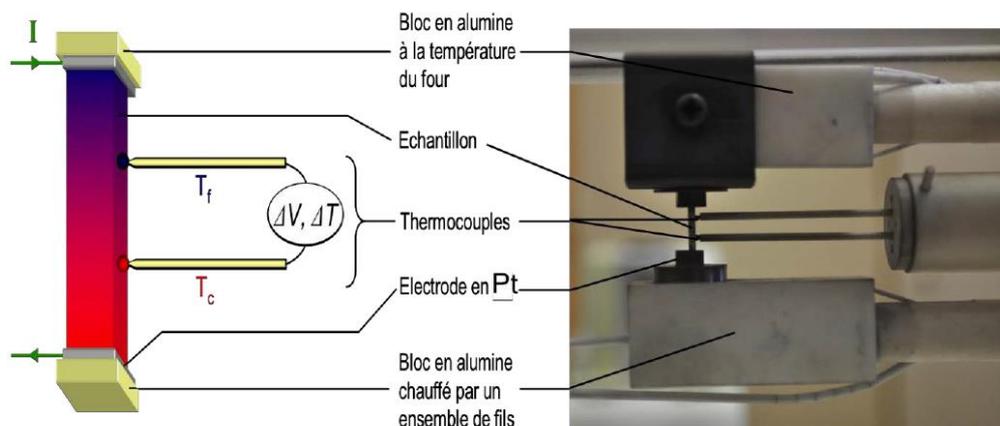


Figure 114 – a) Schéma d'un échantillon placé entre un bloc d'alumine (puits thermique) et un élément chauffant. Deux thermocouples sont pressés contre l'échantillon pour assurer un bon contact électrique et thermique pendant la mesure. b) Photographie de la chambre de mesure. Figure issue de Ibrahim D. Synthèse et caractérisation de matériaux à base de SnTe pour la conversion d'énergie par effets thermoélectriques. Thèse (2018).

Le four permet la mesure de ρ et S à la température désirée T tandis que l'élément chauffant fait naître un gradient de température le long du barreau. Par effet Seebeck, une tension est créée aux bornes du barreau. La tension ΔV et la différence de température ΔT sont mesurées pour donner S . La résistivité électrique est mesurée de façon similaire au PPMS, par une méthode à quatre points. Le courant continu utilisé est de l'ordre du milliampère. Pour éviter l'oxydation des électrodes et de l'échantillon et afin de favoriser les échanges thermiques lors des mesures, une pression réduite d'hélium est introduite dans la chambre de mesure.

L'erreur sur les mesures sont de 7% sur ces deux paramètres S et ρ . Elle est exacerbée lorsque les faces opposées de l'échantillon ne sont pas parallèles, si ses dimensions sont mal mesurées ou si les contacts thermiques avec l'échantillon ne sont pas corrects. Un grand soin doit donc être appliqué par l'expérimentateur lors de la préparation de la mesure.

Mesure de la conductivité thermique

La technique Laser Flash (LFA) consiste en l'application d'un flux de chaleur de courte durée sur la face avant d'un échantillon plat, via un pulse LASER (Nd :GdGG pour Néodyme : Gallium-Gadolinium-Garnet, $\lambda = 1064 \text{ nm}$). L'évolution temporelle de la température de la face arrière de l'échantillon, appelée thermogramme, est mesurée par un détecteur infrarouge. Via le temps de demontée en température de ce thermogramme, il est possible de remonter à la diffusivité thermique D de l'échantillon, moyennant quelques corrections dues aux pertes thermiques et à l'étalement temporel du pulse LASER. Le LFA utilisé est le LFA-427 de Netzsch, Figure 115. Les mesures sont réalisées sous flux constant d'argon (75 mL min^{-1}) et à la température T fixée grâce à un four, comprise entre 300 et 700 K. Les échantillons parallèles à l'axe de pressage du SPS ont une forme cylindrique et sont de dimensions $\phi 10 \text{ mm}$, $e = 1,2 \text{ mm}$. Les échantillons perpendiculaires à l'axe de pressage du SPS sont parallélépipédiques de dimensions $6 \times 6 \times 1 \text{ mm}$. Tous ont été polis après découpe, mesurés et recouverts d'une fine couche de graphite afin d'éviter la réflexion du LASER due à leur brillance. Ainsi, le faisceau est mieux absorbé par les pastilles.



Figure 115 - LFA-427 utilisé pour la mesure de la diffusivité thermique des échantillons.

L'acquisition est automatique, les paramètres étant rentrés en amont : dimensions de l'échantillon, pas de température (50 K), rampe de chauffage (5 K min^{-1}), largeur de l'impulsion LASER (0.2 ms), nombre de point par température (3), durée entre deux impulsions (1 min), etc. A chaque température, la diffusivité thermique D est donnée comme étant la moyenne de trois mesures. La relation liant D et la conductivité thermique λ de l'échantillon est la suivante :

$$D = \frac{\lambda}{\rho_{exp} c_p}$$

où ρ_{exp} est la masse volumique expérimentale et c_p est la capacité thermique massique à pression constante. D'après la loi de Dulong et Petit, pour des températures supérieures à la température ambiante, le c_p est constant de valeur $3NR$ avec R la constante des gaz parfaits et N le nombre d'atomes par formule chimique.

L'erreur expérimentale sur la conductivité thermique est d'environ 7% également, dont la part la plus grande provient de la mesure des dimensions de l'échantillon pour l'estimation de la masse volumique expérimentale ρ_{exp} . L'ensemble de ces incertitudes expérimentales donne une erreur d'environ 20 % sur le facteur de mérite ZT .

Rappelons que la conductivité thermique mesurée est la somme de quatre termes : la conductivité thermique électronique λ_e , celle issue des trous λ_p , la conductivité bipolaire λ_{bi} et la conductivité thermique de réseau λ_r . La kawazulite est un semiconducteur de type n donc, à très basses températures, les électrons dominent et σ^p , λ_p et λ_{bi} peuvent être négligés. Il est alors possible d'extraire des courbes de transport diverses données telles que la mobilité des électrons μ_e , les mécanismes de diffusion, les conductivités thermiques électronique λ_e et de réseau λ_r , etc. Ces analyses se font via divers modèles dont les hypothèses principales sont un semi-conducteur dégénéré (un seul type de porteurs) dont la structure de bande est simple (une seule bande) et parabolique (la relation de dispersion s'écrit $E \propto k^2$). La dégénérescence est valable à basse température. Considérer une seule bande de conduction est raisonnable du fait de la structure de bande calculée [SHI15]. Quant au fait que la bande soit parabolique, l'hypothèse est acceptable pour la bande de conduction, mais l'augmentation de la température et/ou un dopage type p la rendrait plus bancale, car un couplage spin-orbite important conduit à une inversion de bande côté bande de valence.

Annexe 7 – Calorimétrie Différentielle à Balayage

Une transformation de phase d'un matériau s'accompagne toujours d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur, selon qu'elle est exothermique ou endothermique. La calorimétrie différentielle à balayage mesure l'échauffement ou le refroidissement du matériau engendré par cette transformation via une thermopile, arrangement sophistiqué de thermocouples. Elle permet la détermination des températures auxquels se produisent ces transformations de phase.

L'échantillon, placé dans un creusé, est posé sur un support en alumine à l'intérieur de la machine, sous atmosphère neutre. Un élément chauffant vient porter la chambre de mesure à une température T . La température du creusé T_C est récupéré via la thermopile. Un modèle relie T_C au flux de chaleur dégagé / absorbé. Afin d'augmenter la précision de la mesure et pour s'affranchir de toute contribution du montage et du creuset, la machine mesure en fait la différence des flux de chaleur générés entre le système {creuset + échantillon} et le creuset seul.

Pour cette thèse, l'appareil DSC 111 de Setaram a été utilisé sous flux d'argon. Nicolas David, maître de conférence, en a été l'opérateur. Un creuset en acier, fermé hermétiquement via un joint en nickel, emprisonne l'échantillon sous atmosphère neutre. La Figure 116 montre la machine et le creuset. Afin d'assurer un bon contact thermique avec le creuset, l'échantillon a la forme d'un parallélépipède plat aux bords arrondis. Sa masse a été étudiée pour être assez importante pour permettre l'acquisition d'un signal élevé, mais pas trop pour éviter toute surpression dans le creuset et donc son explosion (Tableau 9). Enfin, pour éviter que l'échantillon ne réagisse avec l'acier, du papier carbone graphite est venu chemiser le creuset. Le programme de température est le suivant : une rampe de $3 K min^{-1}$ assure une montée en température de l'ambiante à $650 ^\circ C$. Cette dernière est maintenue une minute avant le refroidissement.



Figure 116 – A gauche, machine DSC. A droite, matrice en acier scellée avec un joint en nickel.

Nom	Masse échantillon
$Bi_2Te_{2,04}Se_{0,96}$	68,1 mg
Bi_2Te_2Se	73,3 mg
$Bi_2Te_{1,86}Se_{1,14}$	61,8 mg

Tableau 9 - Masses des échantillons utilisés pour la DSC.

Annexe 8 – Passage en revue de divers dopants

Liste des échantillons additionnels synthétisés

En se basant sur la revue littéraire présentée dans la partie II, plusieurs éléments chimiques ont été choisis pour doper Bi_2Te_2Se . Le Tableau 10 regroupe les composés synthétisés avec les dopants Ca, Mg, Ge, Cr et Mn dans Bi_2Te_2Se . Les deux premiers échantillons de kawazulite ont été synthétisés à 800 °C, les autres à 700 °C. Tous ont été recuits onze jours à 600 °C. En fin de tableau se trouvent des composés Bi_2Te_3 dopés au chlore et à l'aluminium. Les calculs KKR-APC de Wiendlocha [WIE16] prédisent que l'aluminium distord la densité d'états électroniques de Bi_2Te_3 , aux abords des bandes de conduction. L'ajout d'un dopant donneur permettrait de placer le potentiel chimique de l'alliage dans la distorsion afin d'en augmenter le coefficient Seebeck. Le chlore est choisi en ce sens. Ces derniers résultats ne seront pas traités ici.

Id	Echantillon	Densité
AL001C	$Bi_{1,98}Ca_{0,02}Te_2Se$	96,7 %
AL015C	$Bi_{1,98}Mg_{0,02}Te_2Se$	97,5 %
AL032C	$Bi_{1,99}Mg_{0,01}Te_2Se$	99,4 %
AL043C	$Bi_{1,99}Ge_{0,01}Te_2Se$	97,0 %
AL044C	$Bi_{1,99}Cr_{0,01}Te_2Se$	96,9 %
AL045C	$Bi_{1,99}Mn_{0,01}Te_2Se$	97,6 %
AL047C	$Bi_{1,98}Cr_{0,02}Te_2Se$	98,7 %
AL048C	$Bi_{1,97}Cr_{0,03}Te_2Se$	97,8 %
AL049C	$Bi_{1,96}Cr_{0,04}Te_2Se$	99,5 %
AL059C	$Bi_2Te_{2,97}Cl_{0,03}$	99,9 %
AL060C	$Bi_{1,98}Al_{0,02}Te_{2,97}Cl_{0,03}$	99,9 %
AL061C	$Bi_{1,98}Al_{0,02}Te_3$	98,5 %
AL062C	$Bi_{1,98}Al_{0,02}Te_{2,99}Cl_{0,01}$	99,1 %
AL063C	$Bi_{1,98}Al_{0,02}Te_{2,98}Cl_{0,02}$	98,5 %

Tableau 10 - Liste des composés synthétisés et leur densité expérimentale obtenue après le processus de densification au SPS.

Caractérisations physico-chimiques

Des cartographies réalisées au microscope électronique à balayage sont montrées Figure 117, avec les images BSE qui les accompagnent, pour les composés $Bi_{2-x}M_xTe_2Se$, $M \in \{Ca, Mg, Ge, Cr, Mn\}$ et $0 \leq x \leq 0,02$. Le dopant calcium précipite dès $x = 0,02$ et a donc été abandonné par la suite. Les composés dopés au magnésium, au germanium et au manganèse ont montré des précipités sporadiques de tellure et des micro précipités du dopant en question pour Mg et Mn , bien que des zones homogènes puissent être trouvées dans chaque échantillon (exemple du Ge ici). Le composé dopé au chrome est homogène, dans la limite de détection du MEB. Les diffractogrammes de rayons X ne montrent pas de phase secondaire pour l'ensemble des composés. Tous peuvent être indexés par la phase associée à Bi_2Te_2Se .

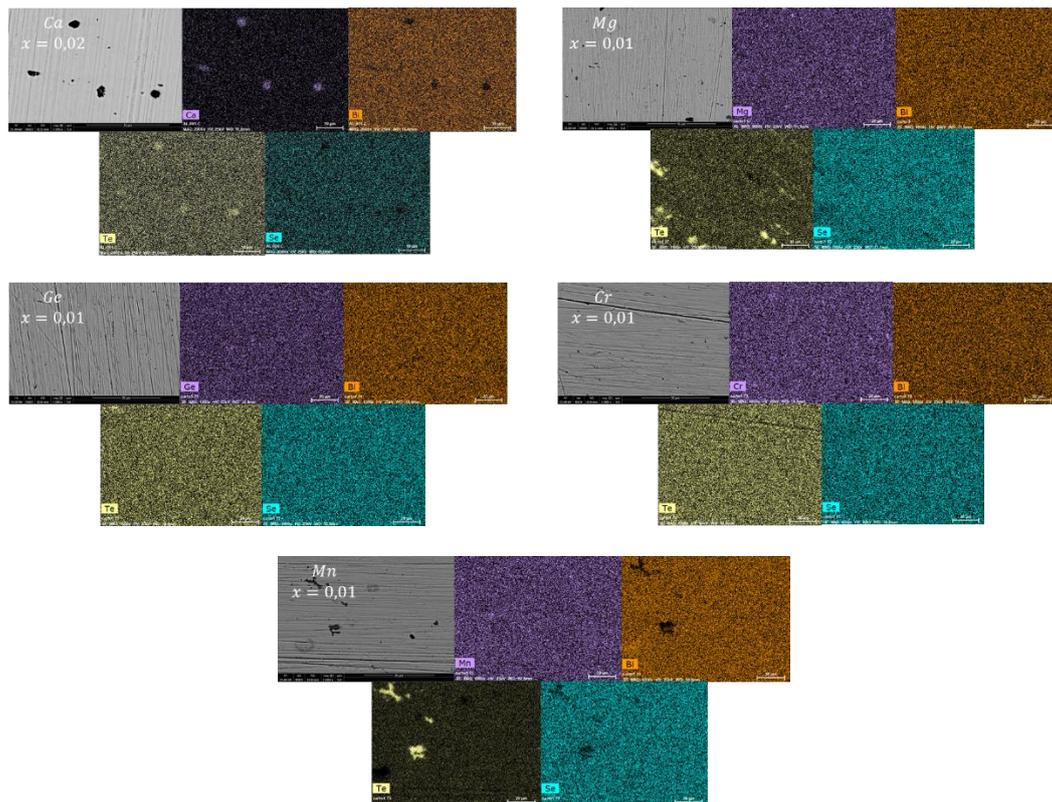


Figure 117 - Image BSE (Back-Scattered Electrons) et les cartographies élémentaires correspondantes des échantillons $Bi_{2-x}M_xTe_2Se$, $M \in \{Ca, Mg, Ge, Cr, Mn\}$ et $0 \leq x \leq 0,02$.

Mesure des propriétés de transport

La dépendance en température des propriétés de transport des échantillons $Bi_{1,99}M_{0,01}Te_2Se$ pour $M \in \{Mg, Ge, Cr, Mn\}$ est présentée Figure 118. Tous les composés sont de type n et possèdent un coefficient Seebeck plus petit, en valeur absolue, que celui du composé ternaire Bi_2Te_2Se . L'ajout des dopants Ge, Cr et Mn résulte en un léger décalage des maxima de leur coefficient Seebeck et de leur résistivité électrique vers les hautes températures. De plus, leur résistivité électrique est plus faible que celle de la kawazulite, suggérant une concentration de porteurs de charge plus élevée. En effet, outre la présence des dopants, la présence de précipités de tellure pour les composés $M \in \{Mg, Ge, Mn\}$ indique que le matériau formé en est déficitaire. Ainsi, des lacunes de tellure seraient plus promptes à se former, apportant chacune deux électrons au composé.

La conductivité thermique des composés dopés reste du même ordre de grandeur que celle de Bi_2Te_2Se , c'est-à-dire d'environ $1 W m^{-1} K^{-1}$ autour de la température ambiante. L'effet bipolaire apporte une composante supplémentaire à haute température et est responsable de l'augmentation de la conductivité thermique totale. Avec l'ajout de chrome, la conductivité thermique chute néanmoins d'environ 10 % par rapport au composé ternaire non dopé, sur toute la gamme de température.

Au total, les facteurs de mérite de $Bi_{1,99}Mn_{0,01}Te_2Se$, $Bi_{1,99}Ge_{0,01}Te_2Se$ et $Bi_{1,99}Cr_{0,01}Te_2Se$ sont plus élevés que le facteur de mérite de Bi_2Te_2Se , de 300 à 700 K, et atteignent des valeurs maximales de 0,94, 0,90 et 0,88 respectivement, à 425 K.

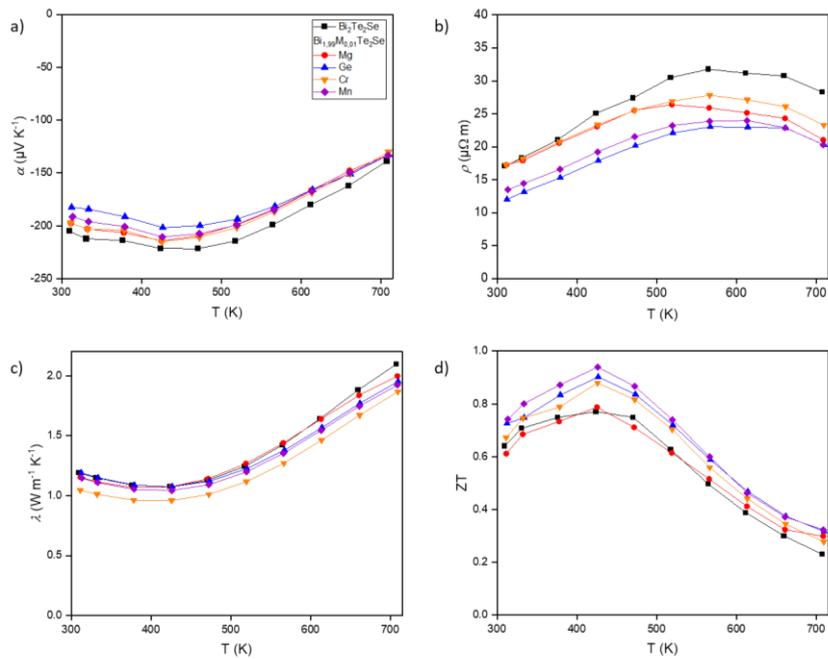


Figure 118 - Dépendances en température a) du coefficient Seebeck, b) de la résistivité électrique, c) de la conductivité thermique totale et d) du facteur de mérite des échantillons $Bi_{1.99}M_{0.01}Te_2Se$, $M \in \{Ca, Mg, Ge, Cr, Mn\}$. Les données sont mesurées perpendiculairement à l'axe de pressage du SPS. Le composé ternaire représenté ici est celui synthétisé à 700 °C.

Le composé dopé au chrome étant homogène dans la limite de détection des techniques de caractérisation physico-chimiques utilisées, pour $x = 0,01$, une série a été produite. Dès $x = 0,02$, les cartographies EDXS montrent la présence de précipités de chrome, suggérant que la limite de solubilité de Cr dans Bi_2Te_2Se se situe entre $x = 0,01$ et $x = 0,02$. Un exemple de cartographie obtenue se trouve Figure 119, pour $x = 0,03$.

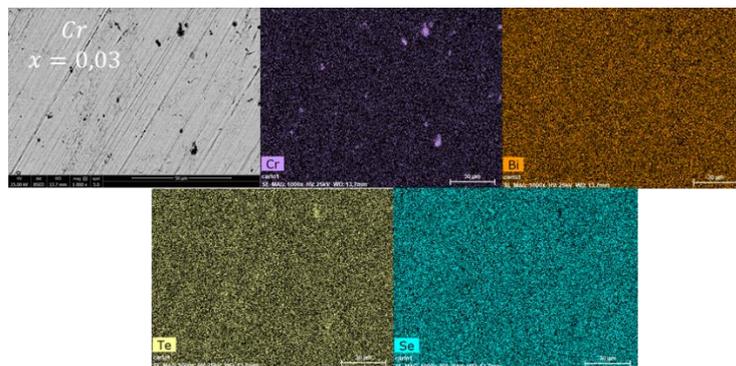


Figure 119 - Image BSE et les cartographies rayons X correspondantes de l'échantillon $Bi_{1.97}Cr_{0.03}Te_2Se$.

Les dépendances en température des propriétés de transport de la série sont montrées Figure 120, mesurées dans la direction perpendiculaire à l'axe de pressage du SPS.

L'échantillon ternaire dopé se comporte comme un semi-conducteur de type n , le coefficient Seebeck étant négatif sur l'ensemble de la gamme de température (Figure 120a). A mesure que la concentration en chrome augmente, la valeur absolue du coefficient Seebeck diminue jusqu'à atteindre $194 \mu V K^{-1}$ à $425 K$ pour le composé $x = 0,03$. La résistivité électrique diminue également graduellement, passant de 32 à $24 \mu\Omega m$ à $560 K$ entre $x = 0$ et $x = 0,03$ (Figure 120b). Ces diminutions concomitantes de $|\alpha|$ et de ρ suggèrent une augmentation progressive de la

concentration de porteurs de charge avec x . Le chrome adopte ainsi un comportement donneur dans Bi_2Te_2Se , comportement similaire à celui observé par Vaney et coll. [VAN19] dans des polycristaux de Bi_2Te_3 , mais en désaccord avec ceux de Han et coll. [HAN13].

Les variations de conductivité thermique totale entre les échantillons sont faibles, passant de $1,20$ à $1,04 W m^{-1}K^{-1}$ à $300 K$, entre $x = 0$ et $x = 0,01$ (Figure 120c). La conductivité thermique totale de l'échantillon $x = 0,03$ remonte à nouveau au niveau de celle de Bi_2Te_2Se . Cette diminution de conductivité thermique entre $x = 0$ et $x = 0,01$ puis son augmentation ultérieure suite à l'ajout de chrome suggère une compétition entre la diffusion des phonons exacerbée par l'ajout de chrome et l'augmentation simultanée de la concentration des porteurs de charge. Une telle diminution de la conductivité thermique totale par rapport au composé non dopé est également observée dans Bi_2Te_3 par Vaney et coll. [VAN19] et par Han et coll. [HAN13].

Les variations des propriétés de transport se combinent avantageusement et conduisent à une augmentation du facteur de mérite de tous les échantillons dopés par rapport à Bi_2Te_2Se , à partir de $425 K$ pour $x = 0,03$ et dès $375 K$ pour $x = 0,01$ et $x = 0,02$ (Figure 120d). ZT présente un maximum pour le composé $x = 0,01$ avec $ZT = 0,88$ à $425 K$, soit 12% d'augmentation par rapport au ternaire non dopé Bi_2Te_2Se .

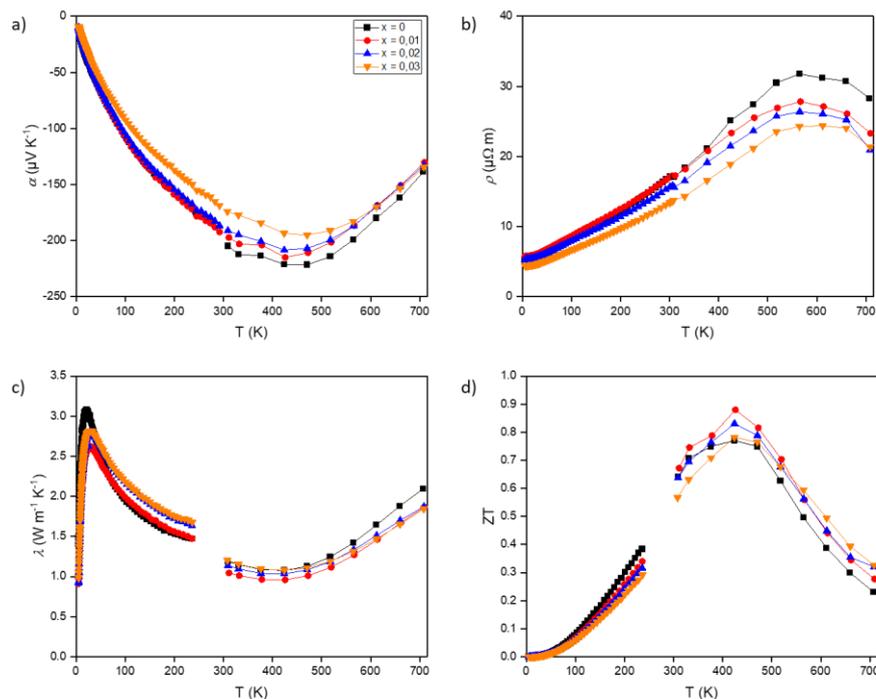


Figure 120 - Dépendances en température a) du coefficient Seebeck, b) de la résistivité électrique, c) de la conductivité thermique totale et d) du facteur de mérite des échantillons $Bi_{2-x}Cr_xTe_2Se$, $0 \leq x \leq 0,03$. Les données sont mesurées perpendiculairement à l'axe de pressage du SPS. Le composé ternaire représenté ici est celui synthétisé à $700^\circ C$.

Références :

- [HAN13] Han, M.-K., Ryu, H. & Kim, S.-J. Effect of chromium doping on the thermoelectric properties of Bi_2Te_3 : $Cr_xBi_2Te_3$ and $Cr_xBi_{2-x}Te_3$. *Journal of Electronic Materials* **42**, 9 (2013).
- [VAN19] Vaney, J.-B., Yamini, S. A., Takaki, H., Kobayashi, K. & Mori, T. Magnetism-mediated thermoelectric performance of the Cr-doped bismuth telluride tetradymite. *Materials Today Physics* **9**, 100090 (2019).
- [WIE16] Wiendlocha, B. Resonant Levels, Vacancies, and Doping in Bi_2Te_3 , Bi_2Te_2Se , and Bi_2Se_3 Tetradymites. *Journal of Electronic Materials* **45**, 3515-3531 (2016).