



HAL
open science

Contribution à l'étude des propriétés thermoélectriques de vitrocéramiques et verres de chalcogénures semi-conducteurs

Jean-Baptiste Vaney

► **To cite this version:**

Jean-Baptiste Vaney. Contribution à l'étude des propriétés thermoélectriques de vitrocéramiques et verres de chalcogénures semi-conducteurs. Autre. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0115 . tel-01750909

HAL Id: tel-01750909

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750909>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



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 : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

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>

UNIVERSITE DE LORRAINE
École doctorale N°409 : Énergie, Mécanique et Matériaux (EMMA)
Institut Jean Lamour (Nancy) – Institut Charles Gerhardt (Montpellier)

**Thèse soutenue pour l'obtention du
grade de docteur de l'Université de Lorraine,**

par
Jean-Baptiste Vaney
le 18 septembre 2014

**Contribution à l'étude des propriétés
thermoélectriques de vitrocéramiques et
verres de chalcogénures semi-conducteurs**

Membres du jury :

| | | |
|--------------------------------|------------------------------|--|
| M. Thierry Caillat | <i>Rapporteur</i> | Directeur de recherche Jet Propulsion Laboratory, Etats-Unis |
| M. Philippe Thomas | <i>Rapporteur</i> | Directeur de recherche au SPCTS, Université de Limoges, France |
| M. Antonio P. Gonçalves | <i>Président du jury</i> | Directeur de recherche au Instituto superior tecnico, Université de Lisbonne, Portugal |
| M. Eugène Bychkov | <i>Examineur</i> | Professeur à l' Université du Littoral côte d'Opale, Laboratoire de Physico-chimie de l'Atmosphère, France |
| Mme Andrea Piarristeguy | <i>Examineur</i> | Maître de conférence à l'Université Montpellier 2- Institut Charles Gerhardt -, France |
| Mme Annie Pradel | <i>Co-directeur de thèse</i> | Directeur de recherche à l' Institut Charles Gerhardt - Université Montpellier 2 |
| M. Bertrand Lenoir | <i>Directeur de thèse</i> | Professeur à l'Université de Lorraine - Institut Jean Lamour, France |

AVANT PROPOS

“Deux mains c’est peu, peut-être, car le Monde est infini. Jamais elles ne l’épuiseront ! Et pourtant, deux mains, c’est beaucoup. . .”

Alexandre Grothendoeck Récoltes et Semailles

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé dans le cadre du projet CNRS ANR VTG (pour Verres ThermoGénérateurs) et au sein de deux laboratoires membres du projet : l’Institut Jean Lamour à Nancy et l’Institut Charles Gerhardt de Montpellier, respectivement dans les équipes 204- Thermoélectricité et ChV-verres de chalcogénures.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mes deux directeurs de thèse, Bertrand Lenoir (côté Nancy, là où il pleut) et Annie Pradel (côté Montpellier, où il fait un peu meilleur), pour tous leurs conseils avisés, les discussions enrichissantes, leur guidance tout au long de mes trois ans de thèse et pour m’avoir laissé exprimer toutes mes idées de recherche. Je ne peux pas non plus oublier de remercier Andrea, ma troisième encadrante, avec qui nous avons pu échanger même entre Nancy et Montpellier et gérer ensemble le travail entre les deux équipes. Merci également à tous les membres des deux équipes pour leurs accueil, en espérant se recroiser autant que possible.

Je n’oublie pas pour autant tous les membres du projet VTG, aussi bien de mes deux équipes, que de celles de Thiais, de Limoges ou de Lisbonne, sans qui je n’aurai pas pu réaliser ce travail conséquent et avec qui j’ai passé de très bons moments aussi bien de travail que de convivialité. Merci à Michel, Mickael et Raphael, à Montpellier ; à Christophe, Anne et Philippe à Nancy ; à Eric, Judith, Cédric et Claude, à Thiais ; à Gaëlle et Julie à Limoges ; et à Lisbonne, à Elsa et surtout Antonio, à l’initiative de ce projet et qui a accepté de présider mon jury de thèse. Merci à tous pour les réunions prenantes, les longues discussions et les bons moments passés.

Je tiens à remercier tout particulièrement messieurs Thierry Caillat et Philippe Thomas qui m’ont tous les deux fait l’honneur d’accepter de rapporter ce manuscrit, ainsi que pour leurs remarques pertinentes et pour les discussions que l’on a pu avoir au

moment de la soutenance. En outre, merci à Eugène Bychkov, pour avoir accepté de compléter mon jury de thèse et pour ses remarques au moment de la soutenance, qui m'ont donné du grain à moudre.

Merci à tous les (nombreux) collaborateurs : Olivier (et le CCX-Gamma) , Joël, Pal Jovari et son équipe, Eckardt Muller et son équipe Danielle Gombeau et son équipe, Gabriel, Marek, Patrice ...

Merci à ma famille, qui m'a supporté dans cette longue et périlleuse entreprise. Merci à tous mes amis, que je connaissais d'avant ou bien que j'ai pu rencontrer pendant ces trois ans et que je ne détaillerai pas dans une longue liste.

Un grand remerciement aux organisateurs de l'ICT 2012 à Aalborg, pour ces quatre jours inoubliables (même si on aimerait tous les oublier un peu...)

Et surtout, un grand merci à celle qui partage ma vie, qui m'a suivi à Montpellier et qui me supporte dans les moments difficiles : Charlène, à qui je dédie cette thèse. Cette thèse nous a aussi permis de croiser le chemin de Ninja, notre chat, autrefois errant dans les rues de Montpellier, reconverti aujourd'hui en réveille-matin mais qui n'est pas réglable pour s'arrêter le week-end...

TABLE DES MATIERES :

| | |
|---|-----------|
| AVANT PROPOS | 3 |
| TABLE DES MATIERES :..... | 5 |
| INTRODUCTION :..... | 9 |
| CHAPITRE I : Les matériaux amorphes dans le contexte de la thermoélectricité – l’avantage d’une conductivité thermique naturellement basse | 12 |
| I.1 Principes de base de la thermoélectricité..... | 12 |
| I.1.a Contexte historique et effets thermoélectriques..... | 12 |
| I.1.b Équations fondamentales de la thermoélectricité..... | 14 |
| I.2 Conversion thermoélectrique et facteur de mérite adimensionnel ZT | 15 |
| I.3 Applications actuelles de la thermoélectricité et matériaux associés | 20 |
| I.4 Conduction thermiques : bases et concepts classiques de sa réduction dans les matériaux thermoélectriques | 22 |
| I.4.a Conductivité thermique dans les solides..... | 22 |
| I.4.b Concepts classiques de réduction de la conductivité thermique | 25 |
| I.5 Nouveaux concepts et nouveaux matériaux | 29 |
| I.5.a Matériaux cages : skutterudites et clathrates..... | 30 |
| I.5.b Matériaux à structure cristalline complexe, phases de Zintl | 34 |
| I.5.c Conductivité thermique dans les matériaux de basse dimensionnalité : | 36 |
| I.6 La conductivité thermique dans les milieux désordonnés..... | 37 |
| I.6.a Quelques propriétés structurales des matériaux amorphes | 38 |
| I.6.b Comportement de la conductivité thermique dans les verres..... | 41 |
| CHAPITRE II : Propriétés de transport électronique et propriétés thermoélectriques des verres de chalcogénures, solutions pour la thermoélectricité 46 | |
| II.1 Généralités sur le transport dans les matériaux désordonnés..... | 46 |
| II.1.a Localisation et schéma de bandes dans un solide amorphe | 46 |
| II.1.b Modes de transport dans un tel milieu..... | 50 |
| II.2 Point de vue de la thermoélectricité : résistivité électrique et pouvoir thermoélectrique dans les verres chalcogénures | 57 |

| | | |
|---------------------|--|------------|
| II.2.a | Influence des défauts sur le type de porteurs majoritaires : les paires de valence alternées (VAP) | 58 |
| II.2.b | Systèmes de verres de chalcogénures et propriétés thermoélectriques ... | 63 |
| II.3 | Solutions pour l'optimisation des performances, le défi de la diminution de la résistivité électrique..... | 72 |
| II.3.a | Travail sur la composition de la matrice vitreuse..... | 73 |
| II.3.b | Vitrocéramisation et composites..... | 76 |
| CHAPITRE III | Méthodologie, Synthèses et Caractérisations | 78 |
| III.1 | Synthèse des matériaux..... | 78 |
| III.1.a | Synthèse par trempe classique..... | 78 |
| III.1.b | Synthèse par trempe rapide et densification..... | 81 |
| III.1.c | Fabrication des vitrocéramiques et composites..... | 88 |
| III.2 | Caractérisations structurales, physico-chimiques et thermiques des matériaux | 90 |
| III.2.a | Diffraction par les rayons X (et neutrons) | 90 |
| III.2.b | Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)..... | 92 |
| III.2.c | Microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 94 |
| III.3 | Mesure des propriétés thermoélectriques des matériaux | 95 |
| III.3.a | Conductivité thermique par la méthode LASER Flash | 95 |
| III.3.b | Résistivité et pouvoir thermoélectrique | 103 |
| CHAPITRE IV | Étude des propriétés thermiques et thermoélectriques de verres de tellures | 107 |
| IV.1 | Le système ternaire Cu-As-Te | 107 |
| IV.1.a | Propriétés structurales et thermiques | 109 |
| IV.1.b | Propriétés de transport électronique et propriétés thermoélectriques . | 125 |
| IV.2 | Substitutions de Te par Se dans le système Cu-As-Te..... | 137 |
| IV.2.a | Évolution de la stabilité thermique et domaine vitreux..... | 138 |
| IV.2.b | Propriétés de transport électronique et thermoélectrique..... | 141 |
| IV.2.c | Propriétés thermiques et facteur de mérite..... | 147 |
| IV.3 | Substitutions du cuivre dans le système Cu-As-Te et autre systèmes vitreux étudiés..... | 150 |
| IV.3.a | Substitutions de Cu par Ag et d'autre métaux | 151 |
| IV.3.b | Autres systèmes vitreux étudiés, dérivés du ternaire Cu-As-Te | 154 |

| | |
|--|------------|
| IV.4 Conclusion..... | 155 |
| CHAPITRE V: Matériaux biphasés à base de verres de tellures : vitrocéramiques et composites | 158 |
| V.1 Effets de la vitro-céramisation sur les propriétés thermoélectriques de verres du système Cu-As-Te et de ses dérivés | 159 |
| V.1.a Étude approfondie de la vitro-céramisation du composé $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30}\text{Te}_{55}$ | 159 |
| V.1.b Vitrocéramisation dans d'autres composés du système Cu-As-(Te/Se) . | 179 |
| V.2 Modèle prédictif des propriétés thermoélectriques dans les matériaux composites..... | 188 |
| V.2.a Bases théoriques du modèle développé selon la théorie des milieux effectifs et applications à la thermoélectricité..... | 189 |
| V.2.b Mise à l'épreuve du modèle théorique par la réalisation de composites verre de chalcogénure/phase cristalline thermoélectrique | 193 |
| CONCLUSION | 207 |
| BIBLIOGRAPHIE | 210 |
| ANNEXE A : Grands instruments et dispositifs de mesure additionnels | 219 |
| A.1 Détermination de la structure des verres Cu-As-Te : grands instruments et simulation | 219 |
| A.2 Thermodiffraction par les neutrons dans le système Cu-As-Te | 220 |
| A.3 Diffusion inélastique des neutrons pour des composés du système Cu-As-Te..... | 220 |
| A.4 Dispositif de mesure d'effet Hall | 221 |
| ANNEXE B: Propriétés thermoélectriques des phases thermoélectriques allotropes α- et β-As_2Te_3 et étude du dopage par Sn | 225 |
| B.1 Structure cristallographique des phases β - et α - As_2Te_3 | 225 |
| A.2 Synthèse des deux phases et dopage par Sn..... | 227 |
| A.3 Mesure des propriétés thermoélectriques..... | 228 |
| A.3.a Propriétés thermoélectriques de la phase α - $\text{As}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ | 228 |
| A.3.b Propriétés thermoélectriques de la phase β - As_2Te_3 | 230 |

INTRODUCTION :

Les matériaux thermoélectriques sont des composés capables de convertir un gradient de température en une différence de potentiel électrique (c'est l'effet Seebeck, qui permet la génération d'électricité) et inversement (c'est l'effet Peltier, qui permet la réfrigération). Dans le contexte énergétique actuel où la déperdition de chaleur dans les activités humaines (industrie, secteur automobile...) est responsable d'un gâchis énergétique considérable (plusieurs dizaines de pourcent selon les secteurs), le développement de matériaux thermoélectriques apparaît comme une solution intéressante. Outre la récupération de chaleur, l'application des matériaux thermoélectriques dans le domaine de la réfrigération (dont la démocratisation mondiale ne fait que progresser) permettrait la fabrication de dispositifs silencieux et dépourvus de gaz polluants.

Toutefois, les performances actuelles de ces matériaux (avec des rendements de conversion de l'ordre de 5 % à température ambiante) ne leur permettent pas de prétendre à une application généralisée et les confinent à des niches technologiques. Leur performance peut être évaluée à l'aide du facteur de mérite ZT défini par la formule $\alpha^2 T / \rho \lambda$ où α représente le coefficient Seebeck, T la température, ρ la résistivité électrique et λ la conductivité thermique. L'observation attentive de cette expression permet d'en déduire les propriétés du matériau thermoélectrique idéal : une résistivité électrique et une conductivité thermique faibles et un coefficient Seebeck élevé. La plupart des matériaux thermoélectriques étudiés sont des semi-conducteurs cristallins et possèdent par conséquent, une résistivité électrique faible et un coefficient Seebeck élevé. Cependant, dans de nombreux cas, la conductivité thermique reste trop importante pour atteindre des performances thermoélectriques très élevées.

Les verres de chalcogénures sont des matériaux déjà utilisés dans plusieurs domaines (mémoires réinscriptibles, fibres optiques infrarouges,...). Leur coefficient Seebeck est particulièrement élevé du fait de leur caractère semi-conducteur. Ils présentent notamment l'avantage de posséder une conductivité thermique naturellement basse grâce à une structure désordonnée. Leur résistivité électrique trop

élevée est le principal obstacle à surmonter pour leur permettre de devenir des matériaux thermoélectriques intéressants. Des études préliminaires très récentes [1, 2] ont montré que cette classe de matériaux méritait un approfondissement du point de vue thermoélectrique. Ajouté à cela, les techniques de synthèse de verres, permettant théoriquement une production rapide et en gros volumes semblent d'intérêt pour la thermoélectricité. Le projet ANR VTG (pour Verres Thermo-Générateurs), qui réunit quatre équipes françaises ainsi que l'équipe portugaise à l'origine de ces travaux, vise à explorer et à développer des voies d'optimisation des propriétés thermoélectriques de ces matériaux. C'est dans ce cadre que s'est déroulé ce travail de thèse, qui décrit plusieurs des voies étudiées.

Dans le premier chapitre, nous décrivons les différents effets thermoélectriques ainsi que l'état de l'art des matériaux actuels. Nous chercherons ensuite à comprendre les différentes stratégies de réduction de la conductivité thermique dans les matériaux cristallins afin de les mettre en relief avec la faible conductivité thermique des verres inhérente à leur structure fortement désordonnée.

Dans le second chapitre, nous expliciterons les phénomènes régissant le transport électrique dans les matériaux désordonnés de manière générale, puis plus particulièrement dans les verres de chalcogénures. En retirant les conclusions indispensables pour leur développement du point de vue thermoélectrique, nous expliciterons les deux voies d'amélioration envisagées et qui feront l'objet des deux derniers chapitres.

Dans le troisième chapitre, nous décrivons précisément les protocoles expérimentaux de synthèse et de caractérisation de ces matériaux. Les différentes voies de synthèse (vitrification, densification) feront l'objet d'une première partie. Elles seront suivies de la description des caractérisations physico-chimiques, puis de celle des dispositifs de mesure des propriétés thermoélectriques.

La première voie d'amélioration des verres thermoélectriques constituera la quatrième partie. Elle consiste en une approche centrée sur la composition des verres. Nous nous concentrerons dans un premier temps sur un système vitreux ternaire, Cu-As-Te, et sur l'effet de la concentration de cuivre sur les propriétés thermoélectriques et sur la stabilité thermique. Nous étudierons ensuite les conséquences de différentes

substitutions partielles dans ce système, comme par exemple Te par Se ou bien Cu par Ag.

La dernière partie traitera de la seconde voie d'amélioration : la vitrocéramisation. Après avoir détaillé l'optimisation du ZT par cette technique dans un composé type ($\text{Cu}_{15}\text{As}_{30}\text{Te}_{55}$), nous montrerons les différents facteurs d'influence sur les différentes propriétés des phases cristallisées sur les propriétés des vitrocéramiques. Finalement, nous essaierons de mettre en place un modèle prédictif des propriétés thermoélectriques dans les matériaux bi-phasés (verre/cristal), en le confrontant aux résultats expérimentaux obtenus dans deux séries de matériaux composites.

CHAPITRE I : Les matériaux amorphes dans le contexte de la thermoélectricité – l’avantage d’une conductivité thermique naturellement basse

I.1 Principes de base de la thermoélectricité

I.1.a Contexte historique et effets thermoélectriques

En 1821, un physicien allemand du nom de Thomas Seebeck remarqua qu’une aiguille était déviée lorsqu’on la plaçait à proximité d’un circuit fermé, constitué de deux matériaux conducteurs différents, et que l’on chauffait une des deux jonctions métalliques [3]. En premier lieu, Seebeck interpréta de manière erronée le phénomène comme résultant d’interactions magnétiques, mais il venait de découvrir l’effet thermoélectrique qui portera son nom : l’effet Seebeck. On le définit comme l’apparition d’une différence de potentiel électrique ΔV entre les bornes d’un matériau lorsque que l’on y applique une petite différence de température ΔT selon la relation :

$$\Delta V = \alpha \cdot \Delta T \quad (I.1)$$

où α est appelé coefficient Seebeck ou bien pouvoir thermoélectrique. Dans le cas d’un semiconducteur de type p (conduction électrique dominée par les trous), α est de signe positif, alors qu’il est de signe négatif si le matériau est de type n (conduction électrique dominée par les électrons).

Quelques années plus tard, l’horloger français Jean-Charles Peltier mit en évidence un effet corollaire : il observa que lorsqu’un courant traverse une jonction constituée de deux matériaux conducteurs différents mis en contact, la température change aux alentours de la jonction des deux conducteurs [4]. L’effet Peltier, ainsi nommé, illustre

en fait la proportionnalité entre la puissance thermique Q induit dans un matériau par le courant I qui le traverse selon l'équation suivante :

$$\Delta Q = \pi . I \tag{I.2}$$

où π , appelé coefficient Peltier, suit les mêmes considérations de signe que le coefficient Seebeck pour un semiconducteur de type p ou n . Conséquemment, à la jonction entre deux matériaux aux propriétés thermoélectriques différentes, la discontinuité de la puissance thermique dictée par la différence des deux coefficients Peltier entraîne une absorption ou une libération de chaleur par unité de temps dont l'amplitude dépend de la différence entre les deux coefficients. Ces deux effets sont décrits qualitativement sur la figure I-1.

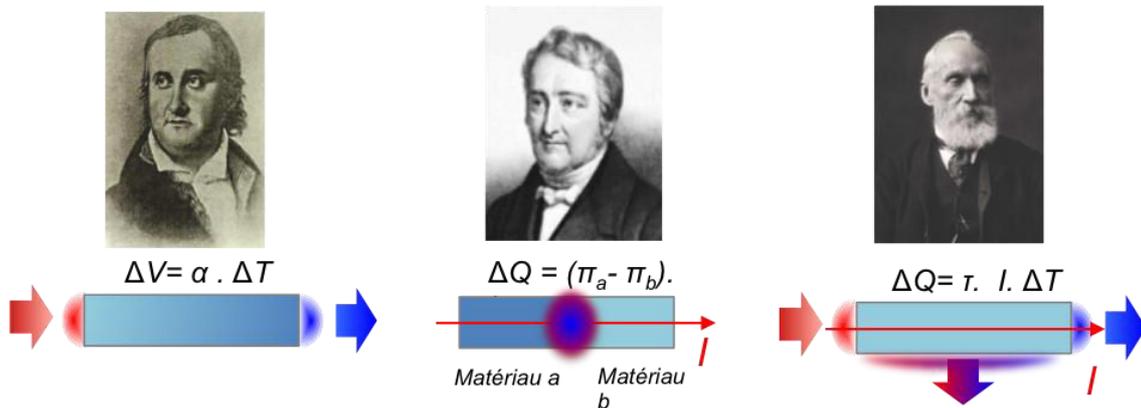


Figure I-1 : Portraits de J. Seebeck, T. Peltier et W. Thomson (de gauche à droite) ainsi que leurs effets associés.

Vingt ans plus tard, en 1851, William Thomson (qui deviendra Lord Kelvin) parvint à relier les coefficients de Seebeck et Peltier sur la base d'arguments empruntés à la thermodynamique classique. Il prédit également un troisième effet thermoélectrique qu'il réussit à vérifier de manière expérimentale [5]. Cet effet décrit le fait qu'un matériau soumis à la fois à une différence de température ΔT et à un courant électrique I doit échanger de la chaleur avec le milieu extérieur. Il se superpose aux deux autres effets thermoélectriques et s'exprime de la manière suivante :

$$\Delta Q = -\tau . I . \Delta T \tag{I.3}$$

où τ est le coefficient de Thomson et Q la puissance thermique. Il est possible d'interpréter qualitativement cet effet comme un effet Peltier continu au sein du matériau. Si on considère un matériau soumis à un gradient de température (le coefficient Peltier local π va donc varier avec la température) et parcouru par un courant I , on peut découper par la pensée le matériau en tranches infinitésimales. De cette manière π et T peuvent être considérés comme constants dans chaque tranche élémentaire, et on imagine aisément la manifestation d'un effet Peltier avec échauffement ou refroidissement à la jonction entre deux tranches consécutives.

I.1.b Équations fondamentales de la thermoélectricité

Les effets thermoélectriques résultent du couplage entre des phénomènes d'origine électrique et thermique. Afin de les décrire de manière plus rigoureuse, il est nécessaire de s'intéresser à la thermodynamique des processus irréversibles. Dans cette approche, il est possible de relier chaque flux dans le milieu considéré à chaque force au sens général (gradient de température, gradient de potentiel,...) dans ce même milieu. Appliquée à la thermoélectricité, et dans une approximation linéaire (on considère des forces de faible amplitude), les phénomènes décrits précédemment peuvent être réunis dans les deux équations suivantes :

$$\begin{cases} \vec{E} = \rho \cdot \vec{j} + \alpha \cdot \overline{\nabla T} \\ \vec{q} = \pi \cdot \vec{j} - \lambda \cdot \overline{\nabla T} \end{cases} \quad (I.4)$$

où \vec{E} est le champ électrique en l'absence de gradient thermique, $\overline{\nabla T}$ le gradient de température, \vec{j} le flux de courant et \vec{q} la puissance thermique. On obtient en quelque sorte des lois d'Ohm et de Fourier généralisées. Les quatre propriétés de transport intrinsèques (la résistivité électrique ρ , la conductivité thermique λ ainsi que les coefficients Seebeck et Peltier α et π) intervenant dans ces deux équations doivent, dans le cas général où le matériau n'est pas nécessairement isotrope, être considérées comme des tenseurs d'ordre deux.

A partir des équations (I.4), il devient possible de relier entre eux les trois coefficients thermoélectriques : les relations de réciprocity d'Onsager [6] permettent d'aboutir à la relation entre les coefficients Seebeck et Peltier. Parallèlement,

l'application de la loi de conservation de l'énergie permet d'aboutir à une relation supplémentaire impliquant le coefficient de Thomson :

$$\begin{cases} \pi = \alpha T \\ \tau = T \frac{d\alpha}{dT} \end{cases} \quad (I.5)$$

Ces deux relations sont appelées relations de Kelvin, ayant été dérivées initialement par Thomson avant qu'il ne soit anobli. On remarque qu'à partir des relations (I.5), il n'est nécessaire de mesurer qu'un seul des coefficients afin de tous les obtenir. Dans la pratique, c'est le coefficient Seebeck que l'on mesure, par commodité expérimentale.

Ces effets peuvent être exploités afin de convertir directement l'énergie thermique en énergie électrique (à travers l'effet Seebeck) et faire ainsi de la génération électrique. Inversement (à travers l'effet Peltier), ils peuvent rendre possible la réfrigération, la climatisation ou encore la production de « froid » et « chaud » (pompe à chaleur). Il est alors nécessaire de définir un critère traduisant l'efficacité de conversion des matériaux, afin d'en sélectionner les plus appropriés : on utilise un critère qualitatif, le facteur de mérite ZT. Il va faire l'objet de la partie suivante.

I.2 Conversion thermoélectrique et facteur de mérite adimensionnel ZT

Dans la pratique, on n'utilise pas un matériau unique pour convertir l'énergie par effets thermoélectriques, mais des assemblages de matériaux que l'on appelle la fabrication de modules thermoélectriques. L'architecture la plus répandue et la plus avantageuse est basée sur un thermocouple comme élément principal. Ce thermocouple associe un matériau semi-conducteur de type n avec un matériau semi-conducteur de type p comme présenté sur la figure I-2.

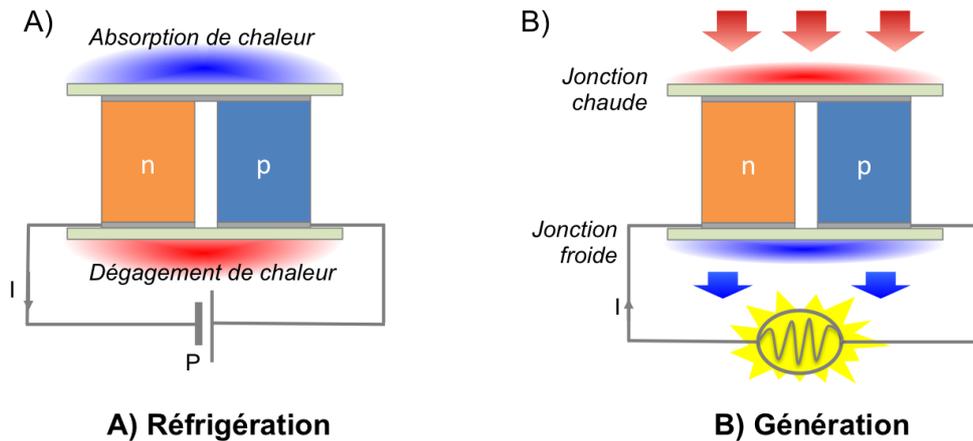


Figure I-2 : Thermocouples composés chacun d'une branche semi-conductrice n et p , exploitant les effets Peltier (A, pour la réfrigération) et Seebeck (B, pour la génération d'électricité).

Cette configuration présente plusieurs avantages : elle permet d'exploiter les deux phénomènes principaux, la réfrigération et la génération d'électricité, à l'aide d'un seul type de dispositif, mais également d'associer en nombre des thermocouples de même nature au sein d'un unique module. En effet, cette structure permet d'obtenir un montage électrique en série des différents thermocouples alors que le montage thermique est, lui, simultanément réalisé en parallèle.

Les performances des dispositifs illustrés à la fig. I-3 sont définies de la même manière que celle d'une machine ditherme et obéissent donc aux mêmes lois. Il est ainsi possible d'associer un coefficient de performance (C.O.P) au réfrigérateur thermoélectrique ainsi qu'un rendement η , au générateur thermoélectrique, Le C.O.P se définit par le rapport de la chaleur absorbée du côté froid sur la quantité de travail fourni par la source d'énergie, alors que le rendement η se définit par le rapport entre la puissance électrique fournie par le module et la quantité de chaleur fournie par la source chaude.

Le bilan d'énergie effectué sur chacun des deux systèmes permet, sous certaines hypothèses (absence de résistances de contact, non dépendance en température des propriétés de transport des matériaux) et en optimisant les propriétés géométriques de chacune des branches des thermocouples ainsi que le courant (pour le réfrigérateur) où la résistance de charge (pour le générateur), d'obtenir l'expression du C.O.P et du rendement η [7] :

$$(C.O.P)_{max} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \cdot \frac{\sqrt{1 + Z_{np}T_m} - \frac{T_c}{T_f}}{\sqrt{1 + Z_{np}T_m} + 1} \quad (I.6)$$

$$\eta_{max} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \cdot \frac{\sqrt{1 + Z_{np}T_m} + 1}{\sqrt{1 + Z_{np}T_m} - \frac{T_c}{T_f}} \quad (I.7)$$

où T_c et T_f sont respectivement les températures de la source chaude et de la source froide et T_m la moyenne des deux températures précédentes. Le facteur Z_{np} qui apparaît dans les expressions (I.6) et (I.7) est appelé facteur de mérite du thermocouple et s'exprime de la manière suivante :

$$Z_{np} = \frac{(\alpha_n - \alpha_p)^2}{[\sqrt{\rho_n \lambda_p} + \sqrt{\rho_p \lambda_n}]^2} \quad (I.8)$$

où les indices n et p représentent les propriétés respectives des matériaux des branches n et p. Le facteur Z_{np} s'exprime en K^{-1} . ρ et λ représentent respectivement la résistivité électrique et la conductivité thermique.

Comme pour toute machine ditherme, les expressions du C.O.P et du rendement montrent que les performances des modules thermoélectriques sont limitées par celles d'une machine idéale de Carnot (pour un ZT à la limite infini). Il est également remarquable que ces deux coefficients ne dépendent des propriétés des matériaux qu'à travers le facteur Z_{np} . C'est le produit $Z_{np}T_m$, appelé facteur de mérite adimensionnel du couple, qui détermine la performance d'un dispositif thermoélectrique.

La figure I-3 illustre l'impact du facteur $Z_{np}T_m$ sur le C.O.P (a) et le rendement η (b) en fonction de la quantité T_f/T_c . On constate que, dans les deux cas, un $Z_{np}T_m$ élevé sera synonyme de performances atteintes plus élevées : dans le cas de la réfrigération, un $Z_{np}T_m$ élevé permettra d'obtenir un COP plus élevé à T_f/T_c constant, alors que dans le cas de la génération c'est le rendement qui sera plus élevé toujours à T_f/T_c constant. Inversement, dans les deux cas, un $Z_{np}T_m$ plus élevé peut également permettre de conserver les mêmes performances avec une différence de température engendrée plus élevée dans le cas de la réfrigération, mais avec une différence de température disponible plus faible pour la génération.

Par exemple, si on prend le cas de la réfrigération, et que l'on cherche à reproduire l'efficacité d'un simple réfrigérateur domestique à compression au fréon (ce qui représente un C.O.P proche de 1,4 et un rapport T_f/T_c d'environ 0,8) on constate qu'un $Z_{np}T_m$ de 3 à 4 est nécessaire.

Dans la cas du générateur thermoélectrique, si on prend l'exemple du secteur automobile et que l'on cherche à produire suffisamment d'énergie pour économiser 5% de carburant (conduite hors ville), un rendement de 20% est nécessaire avec un rapport T_f/T_c (en sortie d'échappement) d'environ 2, ce qui aboutit à un $Z_{np}T_m$ requis de 2.

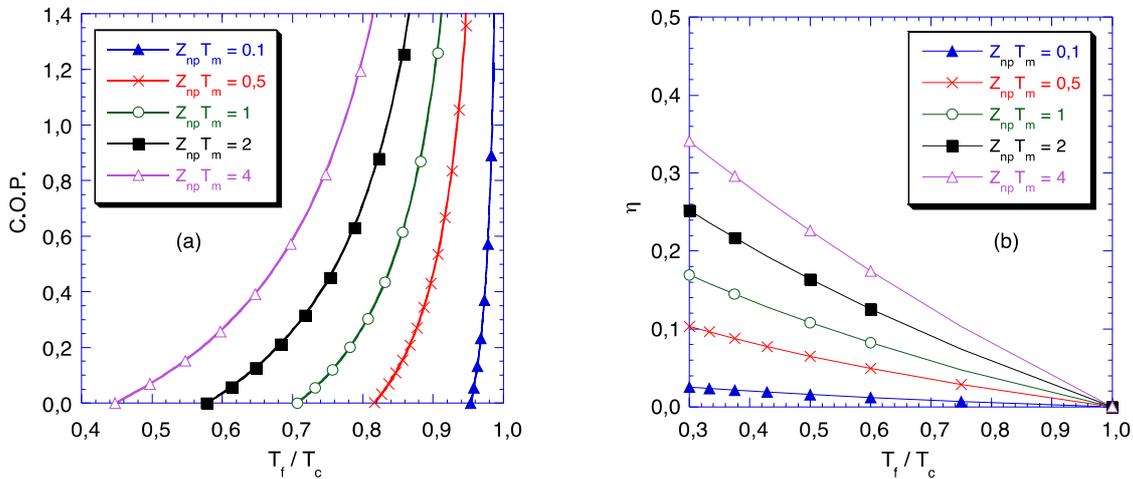


Figure I-3 : (a) Coefficient de performance d'un réfrigérateur thermoélectrique en fonction du rapport T_f/T_c pour différentes valeurs de $Z_{np}T_m$. (b) Rendement d'un générateur thermoélectrique en fonction du rapport T_f/T_c pour différentes valeurs de $Z_{np}T_m$.

Dans la pratique, il n'est pas nécessairement approprié d'utiliser le facteur $Z_{np}T_m$, qui dépend des propriétés des deux matériaux constituant le thermocouple, lorsqu'on n'étudie qu'une seule des deux branches du thermocouple. Pour cette raison, on a construit par analogie avec l'équation (I.6) un facteur de mérite thermoélectrique adimensionnel, valable pour un matériau unique, selon la relation qui suit :

$$ZT = \frac{\alpha^2}{\rho \cdot \lambda} T = \frac{P}{\lambda} T \quad (I.9)$$

où P est appelé facteur de puissance

On peut également montrer que lorsque les facteurs de mérite ZT respectifs des matériaux des branches n et p sont proches et ont des coefficients Seebeck proches, le

facteur de mérite résultant du thermocouple est approximativement égal à la moyenne des deux ZT. D'une manière générale, il est toujours souhaitable de travailler avec des branches thermoélectriques n et p aux propriétés de conduction électrique et thermique similaires, lorsque l'on réalise des modules. En effet, cela permet de minimiser les problèmes liés à des différences de dilatation thermique qui sont difficiles à maîtriser.

La relation (I.9) nous enseigne que pour obtenir un matériau performant, il est nécessaire de posséder un pouvoir thermoélectrique important (pour favoriser la conversion énergétique), une résistivité électrique faible (de manière à minimiser les pertes par effet Joule) et une conductivité thermique la plus faible possible (afin de maintenir un gradient thermique important aux bornes des branches n et p).

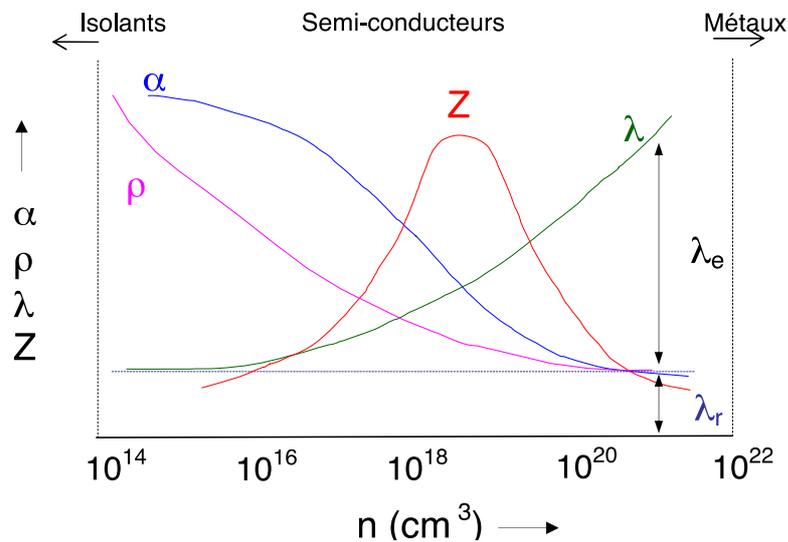


Figure I-4 : Variation des propriétés thermoélectriques principales α , ρ , et λ , ainsi que du facteur de mérite Z d'un matériau semi-conducteur, en fonction de la concentration de porteurs de charge à 300K. λ est décomposée en deux parties λ_e et λ_r qui représentent respectivement les contributions électronique et de réseau à la conductivité thermique (ces grandeurs seront décrites dans la partie I.4).

Ces trois facteurs pouvant varier sur plusieurs ordres de grandeur, on pourrait penser qu'on peut donc atteindre un ZT aussi grand que l'on veut en jouant sur chaque propriété de manière séparée : ce n'est pourtant pas possible du fait de leur très forte interdépendance. En réalité, elles sont reliées à la concentration de porteurs de charge n , selon des relations de dépendance que l'on a schématiquement représentées sur la figure I-4 à température ambiante. On note d'après cette figure que le facteur de mérite

est maximum pour des valeurs de n autour de 10^{18} - 10^{19} cm⁻³, ce qui correspond à la classe des semi-conducteurs fortement dopés.

En conséquence, l'optimisation des dispositifs thermoélectriques passe par la recherche de matériaux n et p ayant des valeurs de ZT les plus élevées possibles, mais également capable d'opérer sur une gamme de température la plus large possible (pour permettre l'application d'une forte différence de température). C'est sur ces bases que plusieurs matériaux ont été développés à partir des années 1950.

I.3 Applications actuelles de la thermoélectricité et matériaux associés

Depuis les années 1950 et jusqu'en 1990, seuls quelques matériaux ayant un facteur de mérite adimensionnel ZT dépassant l'unité ont pu être identifiés [7]. Toutefois, ces quelques matériaux, dits conventionnels, sont toujours employés de nos jours dans la plupart des applications. Il s'agit en majorité de semi-conducteurs à faible gap, présentant les propriétés requises esquissées dans la partie précédente. Les facteurs ZT de ces matériaux ont été portés sur la figure I-5, en fonction de la température, pour chacun des types de conduction, n et p .

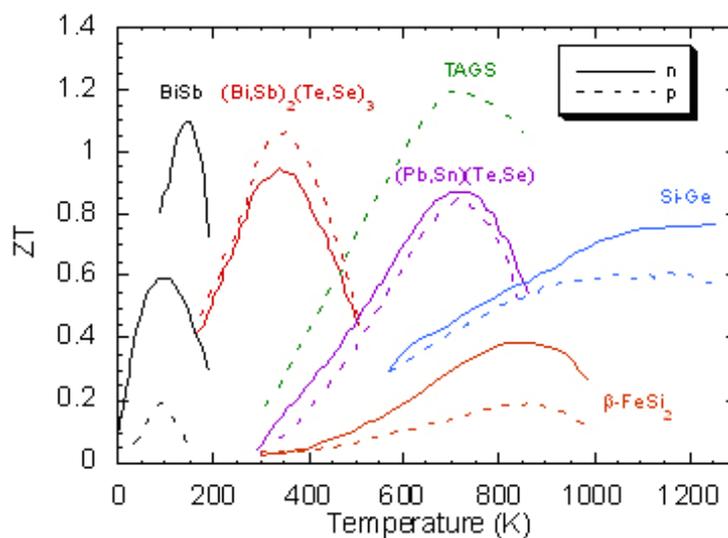


Figure I-5 : Évolution du facteur ZT de matériaux conventionnels en fonction de la température. Des matériaux de types n et p sont présentés respectivement en traits plein et pointillé.

On remarquera que les matériaux conventionnels ne sont efficaces que sur une gamme de température limitée. Pour les applications à basse température ($T < 300$ K), les meilleurs matériaux obtenus jusqu'à aujourd'hui sont des alliages semi-conducteurs de type n à base de bismuth et d'antimoine. Cependant, aucun matériau analogue de type p n'a encore été découvert dans cette gamme de température (proche de la température d'ébullition de l'azote liquide), ce qui a fortement freiné le développement d'applications thermoélectriques.

En revanche, pour des températures comprises entre 250 et 400K, les composés à base de tellure de bismuth (Bi_2Te_3), accompagnés de leurs isomorphes Sb_2Te_3 et Bi_2Se_3 , ont su se montrer parfaitement adaptés. Ils sont ainsi les seuls à avoir connu un développement industriel conséquent, puisqu'ils constituent, encore aujourd'hui, une partie importante des modules commerciaux, plus de 60 ans après leur découverte. Leurs applications sont surtout cantonnées au refroidissement de composants de l'électronique ou de petits volumes (glacières médicales par exemple). Les applications en génération d'électricité sont moindres car les alliages à base de tellure de bismuth se dégradent au dessus de 450 K. Au delà de cette température, il faut par conséquent faire appel à d'autres classes de matériaux. On se tourne alors vers des composés à base de tellure de plomb Pb-Te, qui sont les meilleurs candidats dans la gamme 450-800K. Ils ont été employés par les États-Unis et l'URSS dans des générateurs thermoélectriques (RTG - Radioisotope Thermoelectric Generators) conçus spécifiquement pour les applications spatiales pendant la période 1961-1975. Dans ce cas, la source chaude consiste en un cœur de matériau radioactif, généralement de l'oxyde de plutonium PuO_2 , de grade militaire. Dans la même gamme de température, on peut également citer les TAGS (« Tellurium-Antimony-Germanium-Silver »), ou la phase β du disiliciure de fer $\beta\text{-FeSi}_2$ qui, malgré des performances moins intéressantes, a l'avantage d'être inerte à l'oxydation.

A plus haute température, jusqu'à plus de 1300K, des alliages de Si-Ge sont utilisés, sans dégradation notable et tirent ainsi parti de la forte augmentation du facteur ZT avec la température. Ils ont d'ailleurs remplacé les alliages de PbTe au sein des dispositifs spatiaux depuis 1975. Des modules thermoélectriques à base de ces matériaux équipent les sondes Voyager 1 et 2 lancées en 1977 [8]. Depuis plus de 35 ans de fonctionnement

ces sondes sont toujours alimentées électriquement par les RTG, ce qui démontre la robustesse et la fiabilité de la technologie thermoélectrique.

I.4 Conduction thermiques : bases et concepts classiques de sa réduction dans les matériaux thermoélectriques

Une faible conductivité thermique est une propriété essentielle à tout bon matériau thermoélectrique, mais souvent, diminuer la conductivité thermique a également un impact sur les propriétés électriques du matériau. Dans cette partie, nous décrirons succinctement les principes de bases relatifs au transport thermique dans les solides. Nous nous intéresserons ensuite aux concepts de réduction de λ classiquement employés dans le domaine de la thermoélectricité depuis les années 1950.

I.4.a Conductivité thermique dans les solides

Dans les matériaux semi-conducteurs non magnétiques, la conductivité thermique peut se décomposer en deux termes, de la manière suivante [9]:

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_r \tag{I.10}$$

où le premier terme λ_e désigne la contribution due aux porteurs de charge électrique et λ_r désigne la contribution due spécifiquement au réseau (phonons).

Le premier terme est relié à la conductivité électrique σ par la loi de Wiedemann-Franz :

$$\lambda_e = L \cdot \sigma \cdot T \tag{I.11}$$

où T est la température et L le facteur de Lorenz. Dans le cas le plus simple, c'est-à-dire un gaz d'électrons dégénéré, nous avons :

$$L = \frac{\pi^2}{3} \cdot \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 = 2,44 \cdot 10^8 \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2} \tag{I.12}$$

Dans le cas de la plupart des matériaux thermoélectriques étudiés, le gaz d'électron n'est pas dégénéré et L peut s'écarter de cette valeur. D'une manière générale, le facteur de Lorenz dépend du niveau de dopage du matériau (à travers le niveau de Fermi E_F) mais également de la nature des processus de diffusion des porteurs de charge au sein du matériau. Dans la pratique, ces informations ne sont pas toujours connues et on prend souvent pour L , en première approximation, la valeur du gaz dégénéré pour estimer la contribution électronique à la conductivité thermique totale λ_e .

Le deuxième terme de (I.10), la conductivité thermique de réseau ou phononique λ_r , ne dépend majoritairement que de l'organisation structurale du matériau. Le calcul de cette grandeur relève toujours d'un challenge et l'on travaille souvent dans le cadre restreint de l'approximation de Debye. Dans ce modèle, λ_r s'exprime par la relation :

$$\lambda_r = \frac{k_B}{2\pi^2\nu} \left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^3 T^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{\tau^{-1}(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{I.13})$$

où $x = \hbar\omega/k_B T$ est un paramètre sans dimension, ω la pulsation des phonons, k_B la constante de Boltzmann, \hbar la constante de Planck réduite, θ_D la température de Debye, ν la vitesse du son (ou vitesse de groupe) et τ le temps de relaxation des phonons. On peut également reformuler l'équation (I.10) en faisant apparaître la chaleur spécifique des phonons d'énergie réduite x et leur vitesse de groupe (qui s'identifie à la vitesse du son dans l'approximation de Debye) suivant la relation :

$$\lambda_r = \frac{1}{3} \int_0^\infty v_g(\omega) \cdot l(\omega) \cdot C_v(\omega) d\omega \quad (\text{I.14})$$

ou bien :

$$\lambda_r = \frac{1}{3} \int_0^\infty v_g^2(\omega) \cdot \tau(\omega) \cdot C_v(\omega) d\omega \quad (\text{I.15})$$

On notera que ces deux équations ne sont que la forme intégrale de l'expression cinétique de la conductivité thermique.

A basse température ($T \ll \theta_D$), c'est à dire en dessous de la température de Debye, ce terme varie suivant une loi en T^3 relative à C_v . En effet, dans cette gamme de température, la vitesse des phonons est constante et le libre parcours moyen l est également constant, car à basse température, seuls les phonons de basse énergie (grande longueur d'onde) sont excités et ils interagissent principalement avec les surfaces de l'échantillon. A haute température ($T \gg \theta_D$), C_v tend à approcher la valeur classique de $3R$, prédite par la loi de Dulong et Petit, la vitesse de groupe étant toujours constante. Par conséquent, λ_r dépend exclusivement de l . Or à haute température, les mécanismes de diffusion des phonons sont dominés par les processus Umklapp (interactions phonons-phonons ne conservant pas la quasi-impulsion). Le nombre de phonons augmentant linéairement en fonction de la température pour $T \gg \theta_D$, la probabilité d'interaction phonons-phonons sera aussi proportionnelle à T et le libre parcours moyen variera comme l'inverse de la température. Ainsi, la conductivité thermique de réseau suivra une loi en T^{-1} .

Il est également possible, au vu de cette équation intégrale, de se rendre compte que 80% environ de cette contribution due au réseau est due aux phonons de libre parcours compris entre 0,1 et 10 μm [7]. De manière remarquable, le transport électronique est assuré par des électrons de libre parcours moyen bien inférieur au μm . Ainsi, il est possible d'exploiter cette différence dans les libres parcours moyens des deux entités pour diminuer la conductivité thermique, sans affecter le transport électronique. C'est ce qui se passe lorsqu'on introduit des joints de grains dans les matériaux.

Les méthodes de réduction de la conductivité thermique ciblent exclusivement ce second terme λ_r , puisque la manipulation de la contribution électronique ne peut s'effectuer qu'en augmentant la résistivité (ce qui contrevient à l'optimisation du facteur ZT) ou en manipulant le facteur de Lorenz L (ce qui s'avère être une entreprise bien ardue étant donné notre méconnaissance des phénomènes régissant cette constante). Plusieurs méthodes ont donc été développées afin d'intervenir directement sur le terme λ_r , en influant principalement sur le libre parcours moyen des phonons l ou de manière équivalente, sur le temps de relaxation τ . Il est à noter que les différents mécanismes de

réduction de λ_r , efficaces sur des gammes de longueurs d'ondes différentes, peuvent être combinés afin de réduire d'autant plus cette contribution.

I.4.b Concepts classiques de réduction de la conductivité thermique

L'introduction de défauts au sein d'un réseau cristallin s'est, très tôt, montrée être une méthode particulièrement efficace pour diminuer drastiquement la conductivité thermique d'un matériau [10]. Elle englobe plusieurs pistes différentes : on peut considérer des défauts ponctuels, de nature atomique, du réseau cristallin (comme des lacunes, des atomes en substitution -solutions solides-) mais aussi jouer sur les joints de grains des matériaux polycristallins, qui tendent tous deux à diffuser les phonons et ainsi à réduire leur libre parcours moyen.

I.4.b.1 Diminution de la conductivité thermique dans les solutions solides

Les méthodes de réduction de la conductivité thermique liées à la diffusion des phonons par des défauts ponctuels sont basées, plus particulièrement, sur la dispersion des phonons engendrées par les fluctuations de masse atomiques et les distorsions locales du réseau cristallin. L'équation I.16, où est exprimé le temps de relaxation dû aux défauts ponctuels τ_{dp} , montre clairement les deux contributions, à travers les deux termes sommés : le terme dû aux différences de masses et le terme dû aux distorsions du réseau [10].

$$\tau_{dp}^{-1} = \frac{V\omega^4}{4\pi v_p^2 v_g} \left(\sum_i f_i \left(1 - \frac{m_i}{\bar{m}}\right)^2 + \sum_i f_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2 \right) \quad (I.16)$$

Ici, V représente le volume de la maille élémentaire, ω la fréquence, v_p et v_g représentent respectivement la vitesse de phase et la vitesse de groupe des modes considérés, f_i est la fraction d'atomes de masse m_i et de rayon atomique r_i , placés sur un site de masse moyenne \bar{m} et de rayon atomique moyen \bar{r} . L'idée est donc d'introduire des défauts à l'échelle atomique par l'élaboration de solutions solides, à partir d'un matériau thermoélectrique prometteur allié avec un composé iso-structural proche, mais contenant des atomes de masses différentes et préférentiellement plus lourds. Cette stratégie a été mise en place avec succès depuis les prémices du développement de la thermoélectricité [11].

L'exemple incarnant parfaitement la réussite de cette méthode est le système Bi_2Te_3 : les solutions solides $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ et $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ possèdent effectivement de meilleures performances que le composé parent (avec un ZT proche de 1 à température ambiante, en comparaison avec le ZT de 0,6 obtenu pour Bi_2Te_3 seul). La conductivité thermique totale diminue ici d'un facteur 1/3, pour atteindre environ 1,5 W/m.K dans les solutions solides [12]. La figure I-6 présente différents résultats obtenus sur la contribution due au réseau λ_r dans le cas des solutions solides citées précédemment :

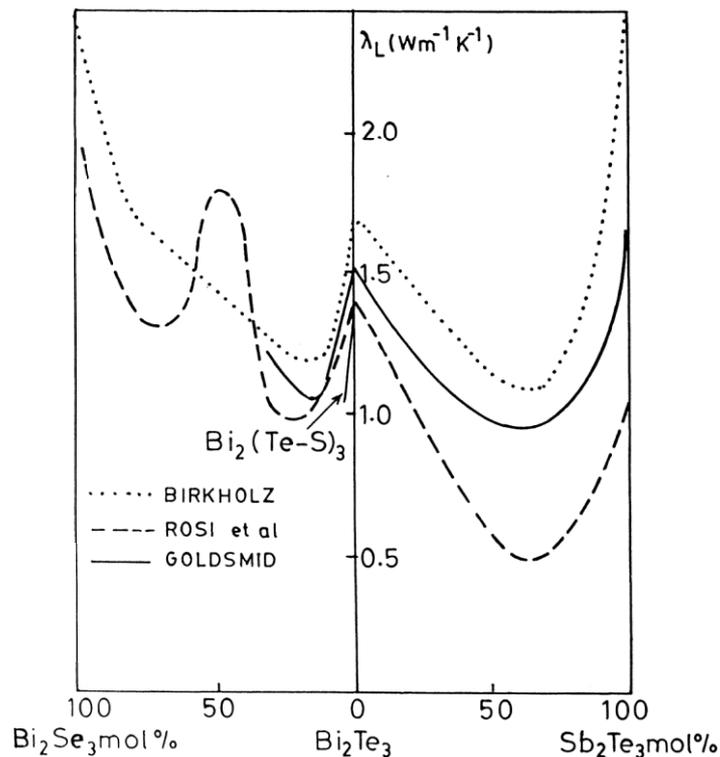


Figure I-6 : Différents résultats obtenus sur l'évolution de la conductivité thermique de réseau dans le cas de solutions solides du système Bi_2Te_3 [13].

On notera également que ce concept a été mis à profit dans le cas des composés Si-Ge, dans lesquels les substitutions d'atomes de Si par des atomes de Ge permettent de diminuer drastiquement la conductivité thermique du silicium, initialement particulièrement élevée (148 W/mK à 300 K). En outre, cette méthode a depuis été appliquée à des classes de composés plus récentes, comme les skutterudites (sur lesquelles nous reviendrons dans la partie suivante), avec, de nouveau, des résultats particulièrement probants [14].

I.4.b.2 Diminution de la conductivité thermique par diffusion des phonons aux joints de grains

Ce dernier mécanisme de diffusion des phonons dans les solutions solides est de type diffusion Rayleigh et par conséquent, dépend fortement de leurs fréquences (selon une loi de proportionnalité en ω^4 , comme mis en avant dans le paragraphe précédent) [10]. Il est donc particulièrement efficace pour la diffusion des phonons de haute fréquence mais reste inefficace pour des phonons de basse fréquence (i.e. de grande longueur d'onde). En revanche, ces phonons de basse fréquence, dominants dans le transport de chaleur aux alentours et au dessus de la température de Debye θ_D sont fortement affectés par les joints de grains. C'est donc grâce à ce second concept qu'il est possible de diminuer d'autant plus la conductivité thermique λ dans les solutions solides [15]. Cette stratégie est très intéressante d'un point de vue général puisque les propriétés électriques du matériau restent virtuellement in affectées par les joints de grains, jusqu'à une taille de grain de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, taille en dessous de laquelle on atteint le libre parcours moyen des porteurs de charge. Ce phénomène est décrit qualitativement sur la figure I-7 et le temps de relaxation associé τ_{jg} est exprimé dans l'équation I.17.

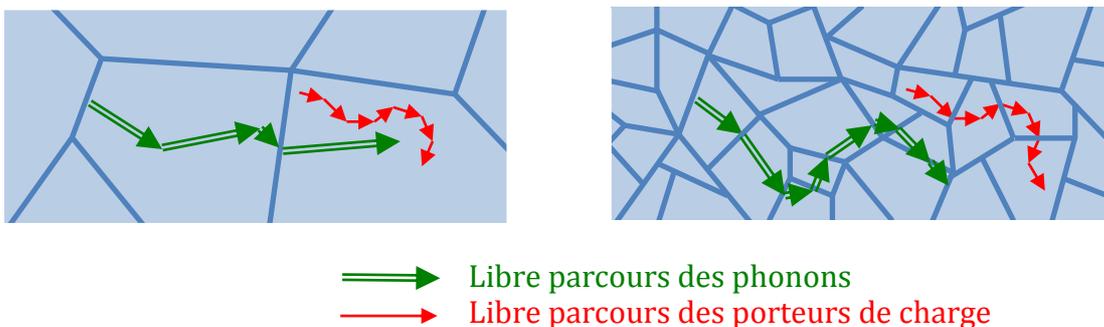


Figure I-7 : Représentation qualitative de l'influence de la taille de grains sur le libre parcours des phonons et des porteurs de charge dans le même matériau.

$$\tau_{jg}^{-1} = \frac{d}{v_g} \quad (I.17)$$

Dans ce cas, d représente la taille caractéristique des grains de matériau et v_g représente à nouveau la vitesse de groupe des phonons. Les alliages Si-Ge font partie des premiers matériaux à avoir pu bénéficier de manière sensible de ces développements. Dans des composés fortement dopés, et avec une diminution de la taille de grain jusqu'à l'ordre du μm , une diminution de λ_r d'environ 30% sur toute la gamme de température a été observée menant à une amélioration des performances de l'ordre de 20% [16, 17]. Rowe et Bhandari ont également étendu ce type d'étude à d'autres composés, comme PbTe, permettant ainsi d'en réduire la conductivité thermique de réseau λ_r d'environ 12% [18].

Même si le contrôle de la microstructure d'un matériau est une méthode qui a été introduite voilà déjà plusieurs décennies, les techniques actuelles ont permis d'aller plus loin dans cette logique et de développer aujourd'hui des composés thermoélectriques nanostructurés, diminuant d'autant plus le libre parcours moyen des phonons. En effet, diverses voies de synthèse de nanopoudres, couplées à des techniques de densification modernes (comme le Spark-Plasma-Sintering, technique de frittage par effet Joule particulièrement rapide, sur laquelle nous reviendrons plus tard) autorisent l'élaboration de matériaux extrêmement complexes du point de vue de la nanostructure et montrant une plus grande efficacité. Et même si la relative faible taille des grains engendre des effets d'ordre électroniques et thermoélectriques et non plus seulement thermiques [19], la diminution de conductivité thermique de réseau reste principalement à l'origine de l'augmentation du facteur ZT.

Parmi les matériaux synthétisés à l'aide de ces techniques, on retrouve les matériaux « conventionnels » tels que $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ et $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ qui ont fait à nouveau l'objet d'optimisations poussées. A titre d'exemple, dans des alliages $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ de type p , des nano-grains de taille variant entre 20 et 200 nm ont permis de multiplier le ZT par environ deux, jusqu'à au moins 800°C. Cette amélioration est exclusivement due à un abaissement de la conductivité thermique d'environ 50% [20]. Parallèlement, un ZT de 1,4 à 100°C a été atteint dans des solutions solides de Bi-Sb-Te (représentant une amélioration conséquente du matériau massif d'environ 40%). Et là encore, l'optimisation est notablement due à une dégradation de presque de moitié de la contribution vibrationnelle de λ [21].

En outre, certains procédés thermiques peuvent déclencher la formation de nano-précipités (par encapsulation matricielle, une technique qui exploite la solubilité d'un composé dans la phase liquide d'une matrice mais pas dans sa phase solide, menant à une démixtion lors du refroidissement). Il est ainsi possible de tirer parti de ces structures uniques pour dégrader le transport thermique dans les matériaux thermoélectriques visés. Ces techniques ont été exploitées avec succès dans des solutions solides de composés de type Pb-Te ou encore dans les LAST (alliages Ag-Pb-Sb-Te). Ces résultats, bien décrits par leur auteur dans la revue suivante [22], ont également montré de fortes diminutions de λ , accompagné d'une tangible amélioration de ZT dans ces matériaux.

Toutefois, malgré les considérables avancées apportées par la nano-structuration des matériaux thermoélectriques, il ne faut pas perdre de vue que les matériaux nanostructurés s'éloignent de leur état d'équilibre thermodynamique à mesure que la taille des grains diminue en s'approchant de l'ordre nanométrique. Leur stabilité thermique en service peut être dégradée, plus particulièrement aux hautes températures, limitant en conséquence leur gamme de température d'application. Il convient donc probablement de tempérer les très hautes valeurs de ZT obtenues à de hautes températures, pour un certain nombre de matériaux, et qui n'ont pas été suivies d'études de stabilité thermique.

I.5 Nouveaux concepts et nouveaux matériaux

La fin des années 1990 a vu une nette évolution de la variété des matériaux thermoélectriques étudiés, grâce au concept de PGEC par Slack [7]. Ce concept met en avant un matériau idéal pour l'exploitation de la thermoélectricité : ce matériau devrait conduire la chaleur à la manière d'un verre (Phonon Glass = PG) mais l'électricité à la manière d'un cristal (Electron Crystal = EC). Dans le travail original, ce sont les matériaux « cages », une classe de composés que nous décrirons dans le paragraphe suivant qui ont d'abord été mis en avant. Mais par la suite, à partir de cette idée, de nombreuses autres catégories de matériaux ont été rapprochées de la thermoélectricité (comme certaines phases Zintl, à structure complexe). Nous en décrirons quelques

exemples, puis nous nous intéresserons brièvement aux phénomènes de conductivité thermique dans les matériaux de basse dimension, une autre des avancées du domaine.

I.5.a Matériaux cages : skutterudites et clathrates

Les matériaux cages, comme leur nom l'indique, sont des matériaux dont la structure cristalline présente des vides (plus larges que ceux présents dans le cas de simples lacunes atomiques), dans lesquelles il est possible d'introduire des atomes hôtes ou dans lesquels résident déjà des atomes. Les atomes dans ces cages sont faiblement liés aux proches voisins si bien qu'ils vont vibrer de manière incohérente avec le reste du réseau cristallin et constituer une source de diffusion efficace pour les modes collectifs du réseau. On les appelle alors des « rattlers » (pour hochet) ou oscillateurs d'Einstein. On peut décrire le temps de relaxation τ_{dr} associé à ce type de diffusion résonnante de la manière suivante :

$$\tau_{dr}^{-1} = N_0 D \frac{\omega^2 \omega_0^2}{(\omega - \omega_0)^2} \quad (I.18)$$

où N_0 est la concentration de ce type de diffuseurs, D une constante de force représentant le couplage entre les rattlers et le réseau, et ω_0 la fréquence de résonance caractéristique du « rattler ». On se rend alors immédiatement compte qu'un type de rattler sera efficace pour diffuser les phonons autour de sa fréquence de résonance seule. Il est donc avantageux d'en utiliser plusieurs types différents afin de diffuser les phonons sur une plus large gamme de fréquence.

Le comportement de « rattling » d'un élément dans un cristal peut être mis en évidence par des expériences de diffraction des rayons X ou de diffusion inélastique des neutrons sur poudres ou monocristal : un affinement des données acquises permet alors d'obtenir le paramètre de déplacement atomique (ADP) pour chaque site cristallographique de la maille cristalline. Le facteur ADP (ou facteur de Debye-Waller) correspond au déplacement moyen de l'atome autour de sa position d'équilibre. Le comportement de « rattling » ou désordre dynamique, est alors associé à un ADP anormalement élevé sur l'un des sites de la maille cristalline.

Les skutterudites font partie des premiers matériaux à avoir été développés selon le critère PGEC et restent aujourd'hui l'une des classes de matériaux cages les plus étudiées. Les matériaux binaires skutterudites suivent la formule générale MX_3 où M désigne un métal de transition du groupe VIII ou IX (Fe, Ru, Os, Co, Rh ou Ir) et X un atome du groupe des pnictides (P, As ou Sb). Ces matériaux cristallisent dans une structure cubique centrée à 32 atomes par maille, comme décrit dans la figure I-8. Cette structure laisse apparaître deux cavités qui peuvent accueillir des atomes de natures très variées, tels que des alcalins (K, Na,..), des alcalino-terreux (Sr, Ba,..), des éléments comme In, Tl ou bien des terres rares (La, Ce, Eu, Yb,...). On aboutit alors à la famille des skutterudites remplies ou partiellement remplies (selon la concentration de l'élément « remplisseur ») de formule $R_xM_4X_{12}$ [14, 23-25].

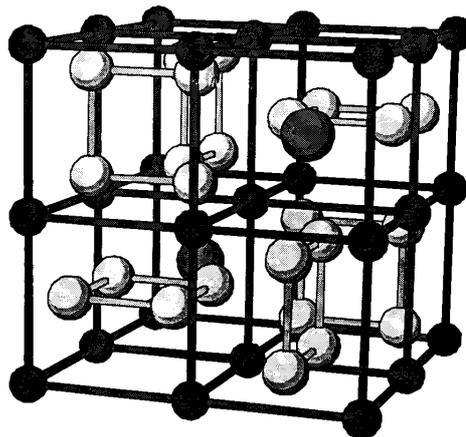


Figure I-8 : Structure typique d'une skutterudite remplie. Les larges sphères foncées représentent les atomes « remplisseurs », alors que les sphères claires représentent les pnictides X et les petites sphères noires les métaux de transition M [24].

La variabilité des éléments pouvant se trouver sur chaque site cristallin aboutit ainsi à une pléthore de combinaisons possibles pour autant de propriétés différentes et exotiques (thermoélectriques, magnétiques ou supraconductrices). Un point important pour les applications thermoélectriques est qu'il est possible d'obtenir des matériaux de type n et p avec des ZT élevés et voisins (cf. paragraphe suivant).

La conductivité thermique due au réseau λ_r d'une skutterudite non remplie telle que $CoSb_3$ (parmi les skutterudites binaires les plus intéressantes) est relativement

élevée, de l'ordre de 10 W/m.K à température ambiante [25], détériorant sévèrement ses performances thermoélectriques. Afin de diminuer au maximum cette composante, de nombreuses études sur des skutterudites binaires de type n , remplies ou partiellement remplies par des terres rares ont été réalisées. Dans ce cas, on ne joue que sur la nature du rattler. En revanche, pour le type p , il est nécessaire de travailler sur des solutions solides ternaires. Par exemple, dans des skutterudites de type $R_yFe_{4-x}Co_xSb_{12}$, l'utilisation de terres rares telles que La, Ce ou Sm résulte en une réduction drastique de λ_r : dans le cas des ions La^{3+} ou Ce^{3+} , la réduction observée est de l'ordre de 60% pour un remplissage complet [23], alors qu'un remplissage partiel tel que $y = 0,2$ participe déjà à une réduction notable proche de 50% (au delà de l'effet de « rattling », on peut noter la contribution due à des effets d'ordre magnétique) [14]. Il est à noter que dans certains cas, comme pour les ions Nd^{3+} or Sm^{3+} , la réduction observée est d'autant plus importante que les transitions entre orbitales $4f$ des éléments participent également à la diffusion des phonons, notamment à basse température [26]. Il est également possible de remplir les cavités à l'aide de deux éléments différents, permettant alors de diminuer λ_r de presque un ordre de grandeur [27]. On remarquera toutefois que le remplissage total ou partiel des vides dans les skutterudites n'est généralement pas neutre pour les propriétés de transport électrique, du fait de phénomènes de dopage. En effet, les atomes de remplissage peuvent servir de donneurs ou d'accepteurs d'électrons et modifier ainsi fondamentalement les propriétés électroniques du matériau.

Une autre classe de matériaux à cages concentre l'intérêt des acteurs du domaine : les clathrates, des composés constitués d'un « complexe d'inclusions ». Les plus connus de cette catégorie sont des composés naturels : les hydrates de méthane, formés d'une structure de molécules d'eau emprisonnant des molécules de méthane et localisés principalement dans les fonds marins (constituant de grands réservoirs gaziers sous-marins, leur exploitation est même aujourd'hui envisagée [28]). Ces clathrates de glace d'eau peuvent cristalliser dans deux types de structure cubique que l'on nomme usuellement type I et type II : la première possédant 8 cavités et 46 molécules d'eau alors que la seconde possède 24 cavités pour 136 molécules d'eau. Les composés intermétalliques thermoélectriques associés à ces deux types de clathrates s'écrivent donc sous les formes respectives A_8B_{46} (ou $A_8B_{16}E_{30}$) et $(A/A')_{24}B_{136}$, où A et A' désignent les atomes de remplissage (principalement des alcalins et des alcalinos-terreux) et B et

E les éléments formant le réseau hôte (typiquement des atomes tels que Ge, Ga, Si ou Al).

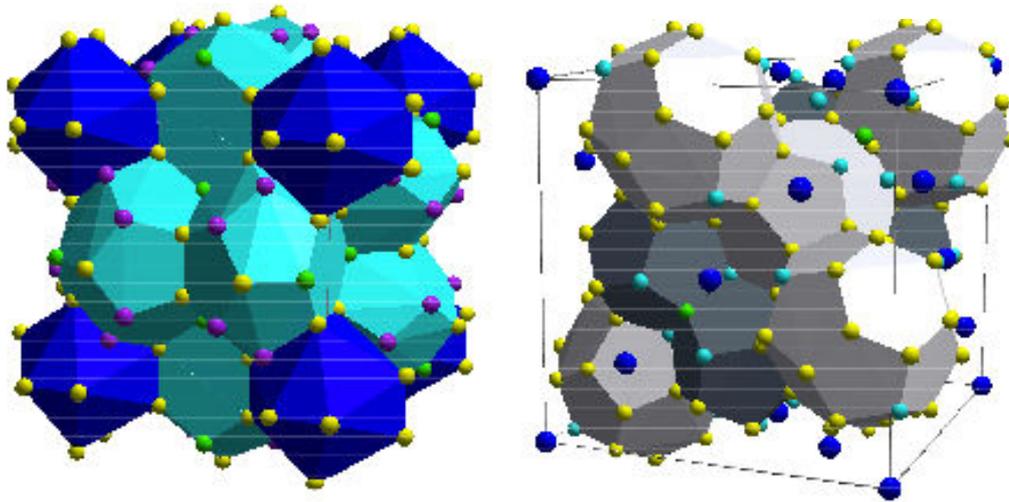


Figure I-9 : Structure cristallographique des clathrates de type I et II : les atomes de remplissage A et A' ne sont pas visibles à gauche et sont représentés par les atomes bleus foncés (à droite), les autres atomes de la structure B et E sont représentés par les autres couleurs.

Dans ces structures, les atomes de remplissage peuvent se comporter comme des « rattlers » (du fait de cages sur-proportionnées par rapport aux dimensions de l'atome). Des paramètres ADP particulièrement élevés ont été mis en évidence dans plusieurs de ces composés : autour de 0.08 \AA^2 à température ambiante pour les atomes Sr du second site cristallographique dans la structure $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ [29, 30]. Ces propriétés particulières permettent, à l'instar des skutterudites, d'obtenir des matériaux de conductivité thermique plutôt basse, en jouant sur la nature des atomes de remplissage.

Les clathrates présentent généralement des conductivités thermiques de réseau λ_r de l'ordre de 1 W/m.K [29, 31, 32] autour de la température ambiante, mais peuvent surtout montrer une particularité intéressante : la contribution du réseau à la conductivité thermique totale peut être très faible, comme par exemple dans le cas de $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, où elle n'est que de 6% à 300K [29].

Ce type de composés, contrairement aux skutterudites, se conforme également aux prédictions émises par Slack dans le modèle PGEC en manifestant un comportement en température se rapprochant de celui d'un verre (décroissance monotone de λ avec une diminution de la température et comportement en T^2 à basse température) [33]. Il

est à noter cependant que le mécanisme de réduction de la conductivité thermique par des modes de « rattling » est encore mal compris et ne fait pas consensus. Historiquement, cette réduction a été attribuée à une diffusion résonnante des phonons par l'atome de remplissage [34], mais aujourd'hui, l'impact du « rattling » sur la vitesse du son a également été reconnu comme explication alternative d'une basse valeur de λ_r [35]. Contrairement aux skutterudites qui trouvent aujourd'hui un essor important dans la fabrication de modules expérimentaux, les clathrates restent à l'état de matériaux pour la recherche, du fait de propriétés mécaniques inadaptées.

I.5.b Matériaux à structure cristalline complexe, phases de Zintl

Parmi les matériaux à structure cristalline complexe, les phases Zintl sont les matériaux les plus intéressants pour la thermoélectricité. Cette appellation désigne des semi-conducteurs intrinsèques se situant à la limite entre les composés covalents, et les composés ioniques : ils sont constitués de complexes polyatomiques anioniques ou cationiques, entourés par un réseau de cations et/ou d'anions atomiques, un transfert de charge s'effectuant des éléments les plus électropositifs vers les éléments les plus électronégatifs de la structure.

Il existe de nombreuses familles de phases de Zintl, puisque beaucoup de composés différents suivent le formalisme de Zintl-Klemm [36] : on y retrouve notamment les clathrates, évoquées ci-dessus mais aussi les matériaux de formule chimique $A_{14}MP_{11}$ (ou A, M et P désignent respectivement un alcalino-terreux ou une terre rare, M un métal de transition et P un pnictogène). Ces matériaux possèdent des propriétés thermoélectriques intéressantes à haute température, et, ajouté à un net potentiel d'amélioration dû aux nombreuses possibilités de substitution, constituent une classe de matériaux prometteuse.

Toutefois, ce sont leurs structures cristallines complexes qui représentent leur meilleur atout : ce sont elles qui sont à l'origine de leur conductivité thermique si basse (<1 W/m.K au-dessus de 1000 K, 0,7 W/m.K pour le classique $Yb_{14}MnSb_{11}$ [36] ou 0,6 W/m.K pour le plus récent Sr_3GaSb_3 [37]) majoritairement due au réseau. En effet, malgré un effet probablement non négligeable (et difficilement quantifiable) sur λ de

leur nature iono-covalente prononcée, il a été mis en évidence que le grand nombre d'atome par maille de ces structures (respectivement 104 et 56 pour les deux derniers matériaux cités) devait être le principal responsable de cette mauvaise conductivité thermique [36, 38, 39]. Il est possible de comprendre phénoménologiquement et qualitativement ce comportement si on s'intéresse de près à la relation entre les modes de vibration et le nombre d'atomes par maille N . Pour ce nombre N , dans un cristal, il y a naissance de $3N$ modes vibratoires, dû aux trois degrés de liberté de chacun des atomes. Ces modes sont répartis de la manière suivante : 3 modes dits « acoustiques » (des vibrations cohérentes entre les atomes du réseau) et $3(N-1)$ modes dits « optiques » (des vibrations déphasées entre ces atomes). Les premiers modes sont caractérisés par une vitesse de groupe v_g des phonons plus élevée que ceux des seconds [9, 39]. Même si les modes optiques ne suivent pas rigoureusement le modèle de Debye (contrairement aux modes acoustiques), en considérant une répartition équitable de la chaleur spécifique sur tous les modes mis en jeu et en faisant référence à l'équation (I-15), il devient clair qu'avec une augmentation de N , la contribution principale des modes acoustiques ne fera que diminuer, laissant place à un transport thermique dominé par les modes optiques, de plus faible contribution. On reviendra, par la suite, sur ce résultat qui permet également de donner quelques nouveaux indices pour traiter le cas des amorphes ($N \rightarrow \infty$). On remarquera en revanche, en observant le comportement thermique à basse température de ces matériaux, qu'ils ne présentent pas une conductivité thermique typique de celle d'un verre (qui présente une décroissance monotone jusqu'à 0K).

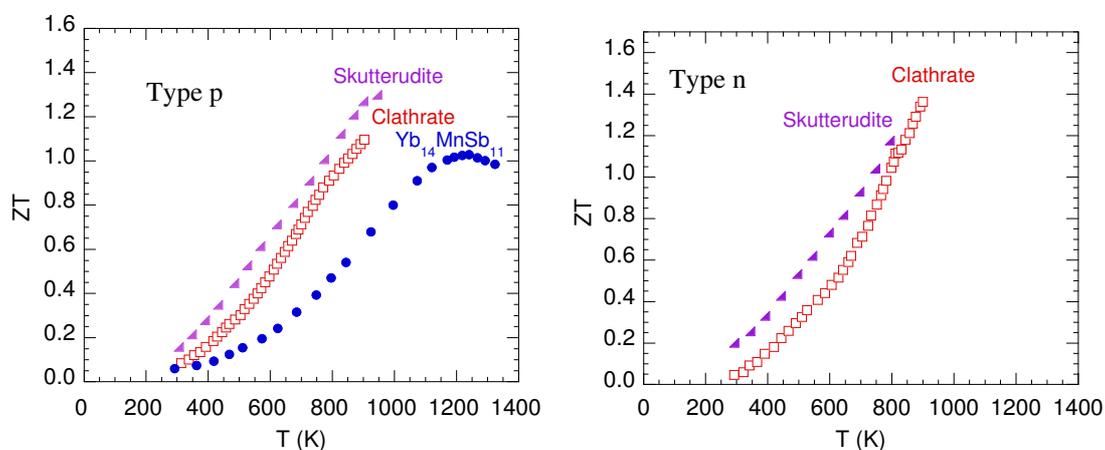


Figure I-10 : Facteurs adimensionnels de mérite ZT , pour des matériaux de type p (à gauche) et de type n (à droite) de type skutterudite, clathrate ou bien phase de Zintl.

La figure I-10 rassemble les facteurs de mérite optimaux obtenus pour certains composés des parties I.5.a et I.5.b, pour les types p et n .

I.5.c Conductivité thermique dans les matériaux de basse dimensionnalité :

La diminution de la conductivité thermique peut encore recourir à un autre type de méthode, évoqué d'une certaine manière précédemment : il s'agit de jouer sur la dimensionnalité des matériaux. En fabriquant des matériaux de basse dimensionnalité, que l'on rencontre sous la forme de super-réseaux (2D), de nano-fils (1D) ou de nano-points (0D = boîte quantique), il est alors possible de jouer sur la taille caractéristique du système pour affecter le transport thermique.

Une des caractéristiques principales de ces structures est le rapport surface/volume très élevé, qui mène au confinement quantique des électrons duquel naissent leurs propriétés de transport électronique particulières. Ce sont également ces surfaces qui sont l'élément principal dans la réduction de la conductivité thermique [40, 41], puisque finalement, on augmente drastiquement la densité d'interfaces dans le matériau avec pour conséquence une diffusion accrue des phonons et donc une réduction conséquente de conductivité thermique dans le matériau.

On ne décrira pas ici en détail les phénomènes d'ordre locaux mis en jeu, bien décrits par ailleurs dans la littérature [40-44], mais on notera que c'est le libre parcours moyen des phonons qui est majoritairement affecté, jusqu'à atteindre, pour des longueurs caractéristiques, un comportement typique d'une fonction d'onde localisée [40].

Des conductivités thermiques excessivement basses, de l'ordre de 0,2 W/m.K à 300K, ont été annoncées pour des super-réseaux de $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ amenant le ZT à une valeur supérieure à 2 [40, 44]. Bien que n'ayant jamais été confirmées par la communauté, ces valeurs démontrent toutefois l'influence prédominante de la conductivité thermique sur la performance de ces matériaux. Finalement, contrairement à l'idée initialement avancée, ce n'est pas à partir des propriétés thermoélectriques du

matériau que l'influence sur le ZT se fait le plus sentir mais à partir des propriétés thermiques.

Même si la réduction de la conductivité thermique à travers divers mécanismes est responsable d'une grande partie des avancées du domaine de la thermoélectricité dans les dernières années, il convient toutefois de ne pas négliger les autres voies d'amélioration. En effet, de nombreuses améliorations contemporaines sont liées à l'augmentation du pouvoir thermoélectrique par différents mécanismes. Parmi ceux-ci, les matériaux de basse-dimensionnalité restent l'un des plus marquants (même si, comme on l'a vu, c'est surtout la réduction de conductivité thermique qui est spectaculaire) : le confinement quantique des électrons dans des structures bi-dimensionnelles (super-réseaux), unidimensionnelles (nano-fils) ou sans dimension (nano-points) déclenche une modification de la densité d'états, que l'on peut exploiter pour augmenter drastiquement le pouvoir thermoélectrique (ce coefficient est lié à la pente de la densité d'états électroniques) [45, 46].

Cette stratégie fait elle-même partie de ce que l'on nomme « ingénierie de bande » (ou band-engineering), qui regroupe beaucoup d'autres concepts, comme le dopage par états résonnants [47-49], et qui constitue une autre alternative à la réduction de la conductivité thermique. Autrement dit, de nombreuses voies d'amélioration peuvent être (et sont généralement) utilisées de manière concomitantes avec la réduction de λ . Une voie récente consiste à travailler avec des matériaux dont la conductivité thermique est déjà basse de manière intrinsèque : les verres.

1.6 La conductivité thermique dans les milieux désordonnés

En 1992, Cahill et al. [50] mirent en avant le concept de conductivité thermique minimale (déjà introduit auparavant par Slack et Einstein) Λ_{min} , vu comme la conductivité thermique d'un système idéalement désordonné [50]. Dès lors, avec le concept de PGEC introduit par Slack, c'est vers cette limite que la communauté a essayé de se diriger, en désordonnant la structure de matériaux thermoélectriques et en exploitant les divers phénomènes décrits précédemment.

Les verres, ou de manière presque équivalente les matériaux amorphes, restent les solides présentant les conductivités thermiques parmi les plus basses existant dans la nature et montrent donc un potentiel intéressant pour la thermoélectricité. Nous décrirons d'abord quelques-unes des propriétés structurales de ces matériaux, en lien avec leur conductivité thermique particulièrement basse ; nous étudierons ensuite les différences de transport thermique entre les solides cristallins et amorphes. Les propriétés de transport électrique de ces matériaux seront décrites dans le chapitre suivant.

I.6.a Quelques propriétés structurales des matériaux amorphes

Une des propriétés principales des matériaux amorphes est l'absence de structure à longue portée, autrement dit, contrairement aux solides cristallins, on ne peut pas définir une maille élémentaire, se répétant sur un réseau de Bravais. On peut, en fait, considérer pour chaque composé avoir une maille unique avec un nombre d'atome infini par maille. Si l'on revient donc au raisonnement introduit en partie 1.4.c.2, on imagine aisément une conductivité thermique très faible du fait de la diminution de la prédominance des modes acoustiques les plus énergétiques dans ces matériaux. Cette approche est toutefois à relativiser dans ce cas précis. Les hypothèses invoquées pour dégager l'importance du nombre d'atome par maille atomique (relations de dispersion, prédominance des modes optiques) ne sont pas complètement satisfaites dans le cas de verres. Néanmoins, la conclusion finale reste valide.

L'absence d'une structure à longue portée n'est toutefois pas synonyme d'absence totale d'ordre. En effet, les solides amorphes ne présentent pas une répartition aléatoire de leurs éléments. On observe, en fait, une structure à courte portée (ce que l'on doit comprendre comme une régularité dans l'environnement immédiat d'un élément particulier) voire même une structure à moyenne portée (qui concerne un environnement moins immédiat, qui peut porter au delà des seconds ou troisièmes voisins de l'atome en question). Les structures des matériaux amorphes ont commencé à être appréhendées à partir du milieu du vingtième siècle [51] et gardent encore aujourd'hui beaucoup de leurs secrets.

Il est difficile de définir précisément la structure d'un matériau vitreux étant donné sa nature pseudo-aléatoire, mais il est possible de décrire certains des principes qui vont fortement influencer plusieurs des propriétés qui nous intéressent (notamment thermiques). De manière générale et simpliste, on peut illustrer la différence entre une structure cristalline donnée et une structure vitreuse de même composition par une déformation prononcée du réseau mais conservant en moyenne, les environnements de coordination des atomes présents sous la forme cristalline. Un exemple célèbre a été donné par Zachariasen [51] pour le verre de silice, retranscrit sur la figure I-11 [51].

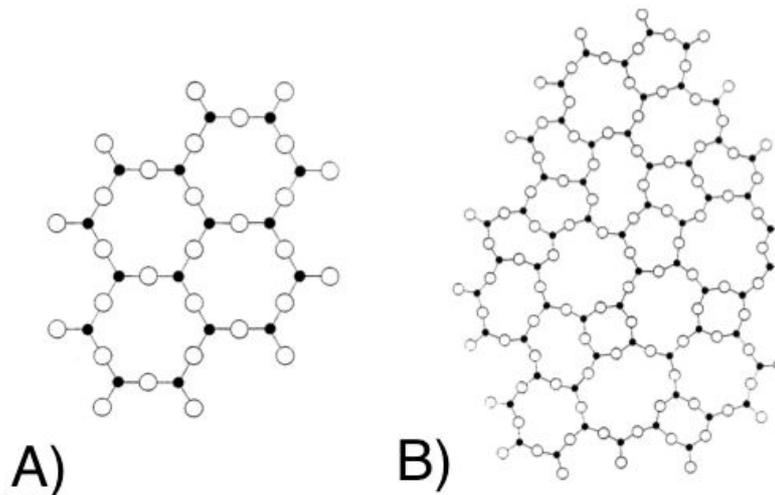


Figure I-11 : Structure de SiO₂ cristallin (A) et amorphe (B) vues en coupes planaires

En réalité, la coordination des éléments peut-être notablement différente de celle existant dans les solides cristallins. Dans les solides vitreux, la valence des éléments a tendance à être saturée : c'est la règle de l'octet (autrement appelée « 8-N »). Cette règle consiste à attribuer à l'élément, un nombre de coordination, qui vaut huit auquel on ôte le nombre de sa colonne (N) et permet de retrouver, par exemple, une coordination double pour les chalcogènes (S, Se, et dans une moindre mesure, Te) appartenant à la colonne VI ou quadruple pour les cristallogènes (Si, Ge,..) appartenant à la colonne IV [52]. Cette règle n'est en fait explicite que pour des éléments des colonnes IV à VII (qui sont les plus communs dans les verres) et n'est pas applicable aux éléments de transition, pour lesquels la coordinence n'est donc pas aussi aisément prédictible (à cause de l'apparition des états électroniques *d* dans les liaisons). On notera également que si le caractère métallique de l'élément augmente (si on descend dans la table

périodique, par exemple) la validité de cette règle peut-être remise en cause. Ainsi Pb ou Bi montrent une coordinence octaédrique au lieu des coordinences prédites, respectivement tétraédrique et trigonale [53].

En outre, on remarquera que dans les verres, les liaisons hétéropolaires (liaisons entre atomes de natures différentes) sont fortement privilégiées par rapport aux liaisons homopolaires (liaisons entre atomes de même nature). Cela n'empêche pourtant pas la présence de ces dernières, qui dépend fortement de la composition chimique du matériau.

Les verres de chalcogénures que nous étudierons ici sont constitués de deux éléments ou plus. Les chalcogènes (S, Se ou Te) en sont l'élément principal, ils sont divalents et peuvent généralement former un réseau amorphe seuls (ce n'est toutefois pas rigoureusement vrai pour Te, de par sa nature déjà trop métallique). L'autre élément constitutif du réseau vitreux doit être un élément au moins trivalent (As, Sb, ..) voire tétravalent (Si, Ge, Pb) pour permettre la réticulation du réseau en « connectant » les unités (chaines, feuillets) formées par les autres éléments. On induit alors une modification notable de sa topologie, ce qui influe à son tour sur plusieurs propriétés comme la stabilité thermique. Il est également possible d'ajouter des éléments métalliques en quantité raisonnable. Les verres étudiés ne se limitent pas à des systèmes binaires ou même ternaires. On peut alors se trouver avec des systèmes à la composition chimique complexe, induisant ainsi un fort désordre chimique (renforcé par la présence de liaisons homopolaires), qui s'ajoute au désordre structural inhérent à la condition d'un verre, et dégrade d'autant plus la conductivité thermique.

On pourrait imaginer appliquer aux verres les critères définis précédemment (tels que le concept de solution solide, de joints de grains, etc...) pour les matériaux cristallins, afin d'en tirer des conclusions sur leur conductivité thermique mais en réalité, beaucoup de ces approches sont difficilement applicables. Notamment, il est difficile d'explicitier la notion de défaut dans un matériau amorphe, dans le sens où la densité de défauts est extrêmement élevée, que chacun des constituants peut répondre à cette qualification et surtout qu'il n'existe pas de structure idéale à laquelle se référer pour définir la notion de défaut.

En outre, le concept de libre parcours moyen des phonons l devient également caduque lorsque celui-ci approche l'échelle des distances interatomiques (cette limite est également définie comme le critère de Ioffe-Regel et implique $kl \approx 1$ où k est le vecteur d'onde de la quasi-particule [54]) : les phonons répondant à ce critère deviennent alors localisés au sens d'Anderson [55] et ne sont plus soumis aux mêmes principes que leurs contreparties délocalisées.

Le transport thermique se partage donc entre des modes délocalisés pour partie et des modes fortement localisés, qui peuvent interagir de manière non-négligeable comme on le verra dans la partie suivante [56]. Le concept de « rattling » n'est alors plus valide dans les verres puisqu'une partie importante des constituants du réseau peut alors être définie comme oscillateurs d'Einstein. Le concept de diffusion des phonons par des modes localisés et ponctuels comme ceux des rattlers perd alors son intérêt initial.

La basse conductivité thermique inhérente aux verres est donc principalement issue de sa structure désordonnée. Elle se révèle bien plus difficile à interpréter que dans le cas d'un matériau ordonné. Toutefois, selon le concept de PGEC, pour obtenir un matériau thermoélectrique performant, il faudrait obtenir un matériau ayant une conductivité « de type vitreuse » dans un matériau cristallin. Essayons donc de définir, de manière comportementale, les différences entre une conductivité thermique « de type cristalline » et « de type vitreuse ».

1.6.b Comportement de la conductivité thermique dans les verres

La dépendance en température reste la différence majeure entre les conductivités thermiques de ces deux types de solides (outre les ordres de grandeurs) : elle présente des disparités frappantes. Facilement expliquée dans le cas ordonné (voir le paragraphe 1.4.a), elle est toutefois beaucoup plus complexe à appréhender dans le cas désordonné.

A basse température, où l'influence de la chaleur spécifique domine, on ne retrouve pas la même dépendance en puissance cubique de la température typique du modèle de Debye : au lieu de cela, la dépendance en T se fait de manière quadratique.

Puis lorsque T augmente, la présence d'un plateau à des températures de l'ordre de la dizaine de K a plusieurs fois été mise en évidence [57-59]. Au delà du plateau, la croissance devient linéaire en T . Il est, en outre, saisissant de se rendre compte du comportement parfaitement monotone de λ dans les matériaux désordonnés, ce que l'on peut observer sur la figure I-12 qui compare les comportements typiques des deux types de solides.

De nombreuses théories ont été développées afin d'expliquer ce comportement en marge de la physique du solide « classique ». Pourtant, cette entreprise s'est avérée périlleuse, du fait de la nécessité d'expliquer, par un même modèle, des comportements dans des gammes de températures très différentes. Ajouté à cela les matériaux en questions possèdent des structures, bien que toutes désordonnées, très différentes (verres d'oxydes, de chalcogénures, polymères, ou d'autres types de matériaux amorphes, comme les couches minces). Il est important de noter que la plupart des outils théoriques, utilisés pour le développement de ces théories, dérivent de ceux utilisés pour les solides cristallins (formalisme de Boltzmann, de Kubo...)

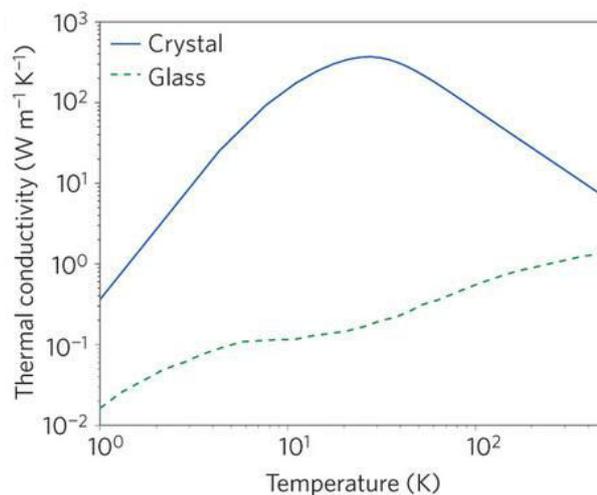


Figure I-12 : Comportement en température théorique d'un matériau cristallin (trait plein) et d'un matériau vitreux (trait pointillé) [60]

La dépendance en T^2 de λ en dessous de 1K est la première des caractéristiques à avoir été expliquée et admise de manière unanime. Elle se base essentiellement sur un modèle d'énergie potentielle d'équilibre atomique à deux états (Two-level states - TLS ou Tunneling states - TS). Ce modèle est lié à la structure désordonnée du matériau. Ainsi, il existe plusieurs minima d'énergie potentielle atomique (il s'agit généralement

d'une énergie mécanique) dans lesquels un atome donné (ou bien même un groupe d'atomes donnés) peut se trouver et ainsi en changer selon ses interactions avec le réseau et la température. On notera que pour des atomes de coordinence supérieure à 2, la rigidité des liaisons diminue fortement la possibilité d'existence de ces états (au sens mécanique du terme). À suffisamment basse température, n'importe quels états dégénérés couplés et localisés (on se réfèrera à l'image mécanique plus facile à visualiser) peuvent en fait être décrits comme TLS : aussi bien les électrons appariés (« lone pairs») que certaines « impuretés » de réseau par exemple. Leur existence est également cohérente du point de vue thermodynamique, à travers le surplus d'entropie du matériau amorphe en regard du matériau cristallin.

Ces TLS influent fortement sur le libre parcours moyen des phonons et deviennent en fait le mécanisme de diffusion principal sur cette courte gamme de température. Les résultats expérimentaux montrent en réalité une dépendance en puissance de T comprise entre 1,8 et 1,9 [61], mais la prise en compte, dans les calculs, de la polarisation de phonons permet de rendre compte de ce phénomène [62]. Pour plus de détails, il conviendra de se référer à l'excellente revue de Phillips traitant du problème [63].

Le plateau de conductivité thermique caractéristique des verres peut en fait être expliqué de différentes manières (dont certains impliquent les TLS). Mais, de manière plus vraisemblable, il nécessite l'introduction d'interactions anharmoniques entre phonons délocalisés (vecteurs principaux du transport thermique) et vibrations localisées (ne contribuant pas directement au transport thermique). Le postulat essentiel, permettant d'aboutir à un résultat cohérent avec les données expérimentales obtenues, est l'existence d'un bord de mobilité (on reviendra plus en détail sur ce concept dans le chapitre suivant, et dans le cadre de l'étude des propriétés de transport électronique dans les matériaux amorphes) au delà duquel les phonons de plus haute énergie (ou fréquence) sont localisés.

Cette fréquence limite ω_c serait donc atteinte à des températures de l'ordre de plusieurs K et on aurait ainsi une coexistence marquée de vibrations localisées et délocalisées autour de 10 K, où se situe le plateau. En effet, à ces températures, on peut

observer une chute importante du libre parcours moyen phononique l [57]. En outre, on observe une dépendance fréquentielle de l , causée par un mécanisme de diffusion pas parfaitement élastique, directement lié au fort couplage anharmonique entre les deux types d'états vibrationnels [59].

Cependant, d'autres théories plus récentes invoquent la présence d'un troisième type de mode vibrationnel intermédiaire entre les modes propageants et les modes localisés [64]. Il s'agirait de modes à transport diffusif, constituant environ 80% des vibrations totales. Dans ce cas, le bord de mobilité vibrationnel aurait une énergie bien plus élevée que dans les modèles précédents et la relative influence des modes localisés s'en trouverait grandement diminuée. Toutes les caractéristiques thermiques seraient alors expliquées par la présence de ces modes diffusifs. Ces dernières théories sont à relativiser cependant, car, même si bien vérifiées numériquement et expérimentalement dans un système simple comme Si amorphe, d'autres systèmes plus complexes sont encore hors de portée des simulations numériques.

La dernière des caractéristiques, l'augmentation linéaire en température de λ , ne trouve en revanche que des explications moins communément admises. Certains auteurs affirment observer un mécanisme de diffusion résonnante de phonons de basse énergie par les TLS [65], alors que d'autres préfèrent penser à l'introduction d'un canal de conduction thermique supplémentaire, exploitant un mécanisme de conduction assisté par sauts [59].

Si on s'intéresse maintenant aux particularités de la chaleur spécifique des verres, on peut dégager deux phénomènes principaux. A très basse température, on ne retrouve pas exactement un comportement de C_p en T^3 : il existe en plus une contribution linéaire en T , dont l'origine n'est pas encore bien appréhendée (ce pourrait être dû aux TLS) mais dont il existe également des traces dans certains cristaux désordonnés [66]. Un autre phénomène est également caractéristique des matériaux amorphes: la déviation de C_p du modèle de Debye à température intermédiaire (à quelques dizaines de K) est bien plus large et précoce que celle observée dans les matériaux cristallins. On ne dissertera pas plus longuement sur les différences relatives

aux chaleurs spécifiques des deux types de solides, également largement étudiées. On pourra pour cela se référer à une bibliographie tout aussi abondante [57, 59, 65, 67-69].

Après avoir bien observé les caractéristiques de la conductivité thermique dans les verres, on se rend compte qu'il est illusoire d'imaginer toutes les retrouver au sein d'un matériau cristallin. En revanche, on peut toujours espérer tendre vers cette limite et les travaux déjà réalisés montrent que l'on peut s'en rapprocher fortement (on peut déjà obtenir la monotonie de λ en température ainsi que des ordres de grandeurs qui s'en rapprochent), plusieurs cristaux (comme certaines tetraédrites, ou certains composés Ag-Sb-Te) présentant déjà naturellement certaines de ces propriétés [60].

Les solides vitreux sont donc bien une classe de matériaux aux propriétés uniques favorisées par leur structure particulière. Du point de vue thermique, ils sont donc très favorables à l'utilisation thermoélectrique, mais qu'en est-il réellement de leurs propriétés de transport électrique ? Elles vont faire l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE II : Propriétés de transport électronique et propriétés thermoélectriques des verres de chalcogénures, solutions pour la thermoélectricité

II.1 Généralités sur le transport dans les matériaux désordonnés

Avant d'aborder en détail les propriétés de transport des verres de chalcogénures, nous débuterons ce chapitre en rappelant quelques notions générales sur le transport électronique dans les matériaux désordonnés. De manière similaire aux propriétés thermiques, les règles déterminant les propriétés électroniques des solides cristallins et amorphes sont souvent bien différentes. On s'attachera, dans un premier temps, à décrire quelques éléments de la théorie de la localisation, essentielle dans ce contexte, et ses conséquences. Puis, on s'attardera sur la description des trois modes de transport de porteurs de charge existant dans les solides désordonnés.

II.1.a Localisation et schéma de bandes dans un solide amorphe

Les cristaux parfaits (sans défauts) sont à la base du développement de la théorie de la physique du solide, qui exploite en particulier l'invariance translationnelle dans leurs réseaux atomiques. En fait, les solides réels présentent toujours des écarts à l'ordre parfait (présence d'impuretés, de lacunes, de déplacements par rapport aux positions atomiques idéales du réseau...) que l'on peut considérer comme un désordre de faible amplitude qui peut être traité en améliorant/ajustant/complexifiant les modèles de départ.

Dans le cas des solides désordonnés comme les verres, cette invariance par translation, vue comme une notion d'ordre à longue portée, n'a plus lieu d'être (même si une certaine notion d'ordre, à courte portée, reste bien présente). Il n'est donc plus possible de développer de théories basées sur l'interaction d'ondes de Bloch pour décrire les propriétés électroniques du matériau. Toutefois, de nombreuses propriétés survivent au passage d'une structure cristalline à une structure amorphe. Notamment, la notion de densité d'états électroniques est conservée pour des structures amorphes, bien que la détermination des états eux-mêmes soit considérablement plus difficile que dans le cas de solides cristallins. En outre, la transparence dans le visible ou dans l'infrarouge de plusieurs matériaux vitreux (respectivement les verres de silice et les verres de chalcogénures) traduit la présence d'un gap optique et donc électronique dans leur structure de bandes.

La nature des états eux-mêmes doit en revanche être considérée différemment : en 1958, P.W. Anderson a montré l'absence de diffusion dans des réseaux aléatoires, que l'on peut assimiler à des réseaux désordonnés [55]. Autrement dit, certains états électroniques soumis à un potentiel électrique aperiodique (au même titre que certains états vibrationnels) peuvent devenir localisés (au sens spatial du terme) du fait d'un fort désordre dans le réseau atomique. Cette localisation se traduit par une décroissance exponentielle de la fonction d'onde avec la distance. Physiquement, on peut expliquer simplement cette caractéristique de la façon suivante : la localisation d'une fonction d'onde résulterait de la somme des interférences destructives créées par les éléments du désordre environnant [70].

Cette notion, déjà importante dans l'étude des phénomènes de transport dans les solides, devient essentielle lorsqu'il s'agit de matériaux amorphes : une partie importante du transport électronique est alors effectuée par des porteurs de charge situés dans les états localisés. Bien que par la suite nous n'étudierons pas en détail la localisation « au sens d'Anderson » (elle peut aussi être déclenchée par de fortes corrélations électroniques, on parle alors de localisation « au sens de Mott »), il est nécessaire d'aborder quelques-unes des conséquences de la localisation sur la structure électronique des matériaux. Le lecteur, soucieux d'approfondir ces notions, est invité à consulter les nombreuses monographies ou revues traitant de ces sujets [55, 70-72]

Pour les systèmes vitreux et donc apériodiques, le formalisme de Boltzmann, et son équation éponyme, classiquement utilisés en physique de l'état solide, s'appliquent difficilement. Il est plus adéquat d'utiliser le formalisme de Kubo et plus particulièrement la formule de Kubo-Greenwood pour les systèmes fortement désordonnés. L'équation de Boltzmann découle de considérations cinétiques statistiques hors équilibre dans un contexte semi-classique, tandis que la formule de Kubo-Greenwood découle de la théorie de la réponse linéaire d'un hamiltonien, soumis à une perturbation temporelle. Ces deux formalismes sont souvent très difficiles à relier [73], même si cela reste possible dans certaines conditions inapplicables aux verres [71]. C'est le formalisme de Kubo qui convient le mieux pour la description des états localisés.

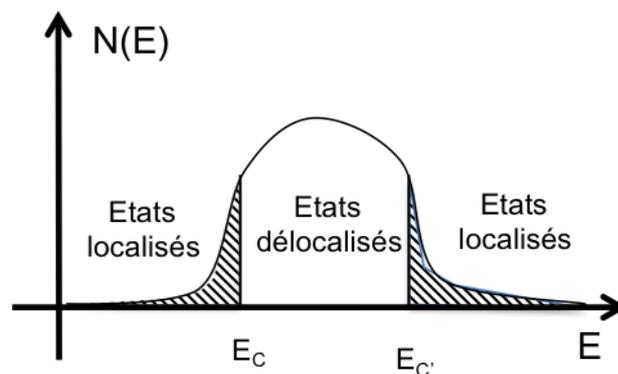


Figure II-1 : Densité d'états dans le modèle d'Anderson, lorsque des états sont délocalisés dans le centre de la bande mais localisés dans les queues de bandes, E_c et $E_{c'}$ sont les niveaux énergétiques qui séparent les deux types de domaines.

Tout d'abord, des états localisés et délocalisés ne peuvent coexister à la même énergie : la conductivité électrique σ_E à un niveau d'énergie E donné, exprimée dans la formule de Kubo-Greenwood (voir [71]), a la caractéristique d'être nulle à $T = 0K$ pour les états localisés (car proportionnelle au recouvrement des fonctions d'onde des états à cette énergie), mais non nulle dans le cas d'états délocalisés. Cette conductivité ne pouvant être à la fois nulle et non-nulle, il doit exister une énergie E_c séparant deux domaines : un dans lequel tous les états sont localisés et un autre ne comprenant que des états étendus. Ce résultat met donc en avant l'existence d'un « bord de mobilité », séparant des états délocalisés (de mobilité électronique élevée), d'états localisés (de très faible mobilité électronique). Dans le cas de matériaux amorphes ou vitreux, les états localisés se trouvent généralement en queues de bandes, comme décrit dans la figure II-

1. Les queues de bandes peuvent être expliquées physiquement comme une déformation des bandes due à un manque de périodicité dans le réseau (à la fois en terme de composition mais également en terme géométrique du fait de la forte dispersion des longueurs et des angles de liaison) [74].

En tenant compte de ces considérations, nous pouvons maintenant esquisser la structure de bandes théorique d'un semi-conducteur amorphe autour du niveau de Fermi. Au-delà du gap électronique commun aux matériaux cristallins et amorphes, on peut définir un autre type de gap qui découle de la présence d'états localisés dans les queues des bandes de conduction et de valence. Ainsi, en plus des énergies E_C et E_V qui définissent l'énergie du bas de la bande de conduction et du sommet de la bande de valence, respectivement, on peut définir deux autres énergies E_A et E_B , correspondant respectivement à l'énergie la plus basse non occupée de la bande de conduction et la plus haute occupée de la bande de valence à $T = 0$ K, pour des états localisés. On définit alors le gap électronique par $E_C - E_V$, comme dans les semi-conducteurs (il s'agit alors plus d'un gap de mobilité, comme décrit dans la figure II-2) et le gap défini par $E_A - E_B$ correspond quant à lui au gap optique.

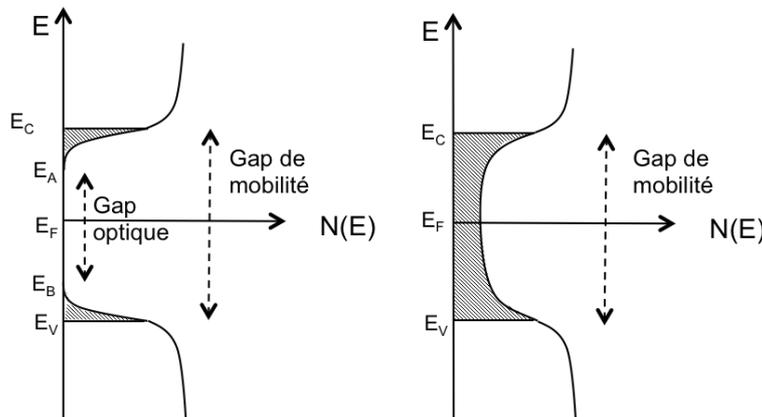


Figure II-2 : Les différentes structures de bandes envisageables pour des matériaux désordonnés : à gauche, cas d'un gap de mobilité et d'un gap optique, à droite cas d'un gap de mobilité seul. Ici E_F représente le niveau de Fermi, et $N(E)$ la densité électronique à l'énergie E .

Il faut bien noter que les schémas de la figure II-2 sont idéaux puisqu'en réalité les queues de bandes ne sont pas symétriques par rapport au niveau de Fermi, des bandes d'« impuretés » (dont on décrira quelques types importants pour ce travail dans les paragraphes suivants) étant également présentes dans le gap et plus particulièrement autour du niveau de Fermi.

II.1.b Modes de transport dans un tel milieu

La structure de bandes étant décrite qualitativement, il convient maintenant d'aborder les différents modes de transport qui peuvent être envisagés et qui sont au nombre de trois :

- le transport par états délocalisés,
- le transport entre états localisés se faisant par sauts (« hopping ») thermiquement activés,
- le transport entre états localisés se faisant par sauts à distance variable (« variable range hopping »).

Chacun de ces modes, associés à des domaines énergétiques différents, est dominant dans certaines gammes de température. Nous nous attacherons donc à expliciter les expressions de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique pour chacun d'eux.

La structure de bandes près du niveau de Fermi que l'on retiendra pour cette description est celle de la Figure II-3. Elle reprend le schéma de bande typique mis en avant précédemment, mais introduit des bandes d'états localisés au voisinage du niveau de Fermi (on précisera l'importance et l'origine physique de ces états dans la partie II.2). Nous ne rentrerons pas ici dans les détails mathématiques menant au développement des expressions de la conductivité électrique σ et du pouvoir thermoélectrique α pour chacun des cas. Nous renvoyons le lecteur intéressé aux références [66, 71, 75]. Il est simplement nécessaire de savoir que les formules finales obtenues découlent du formalisme de Kubo-Greenwood :

$$\sigma = \int N(E) \cdot \mu(E) \cdot \frac{\partial f(E)}{\partial E} \cdot dE \quad (\text{II.1})$$

$$\alpha = \frac{-k_B \int N(E) \cdot \mu(E) \cdot \frac{\partial f(E)}{\partial E} \cdot \frac{E - E_F}{kT} \cdot dE}{\sigma} \quad (\text{II.2})$$

où $N(E)$ est définie comme la densité d'états électronique à l'énergie E , $\mu(E)$ comme la mobilité des électrons à l'énergie E , $f(E)$ comme la fonction de Fermi-Dirac et E_F comme l'énergie de Fermi. Par ailleurs, k_B représente la constante de Boltzmann et e la charge élémentaire.

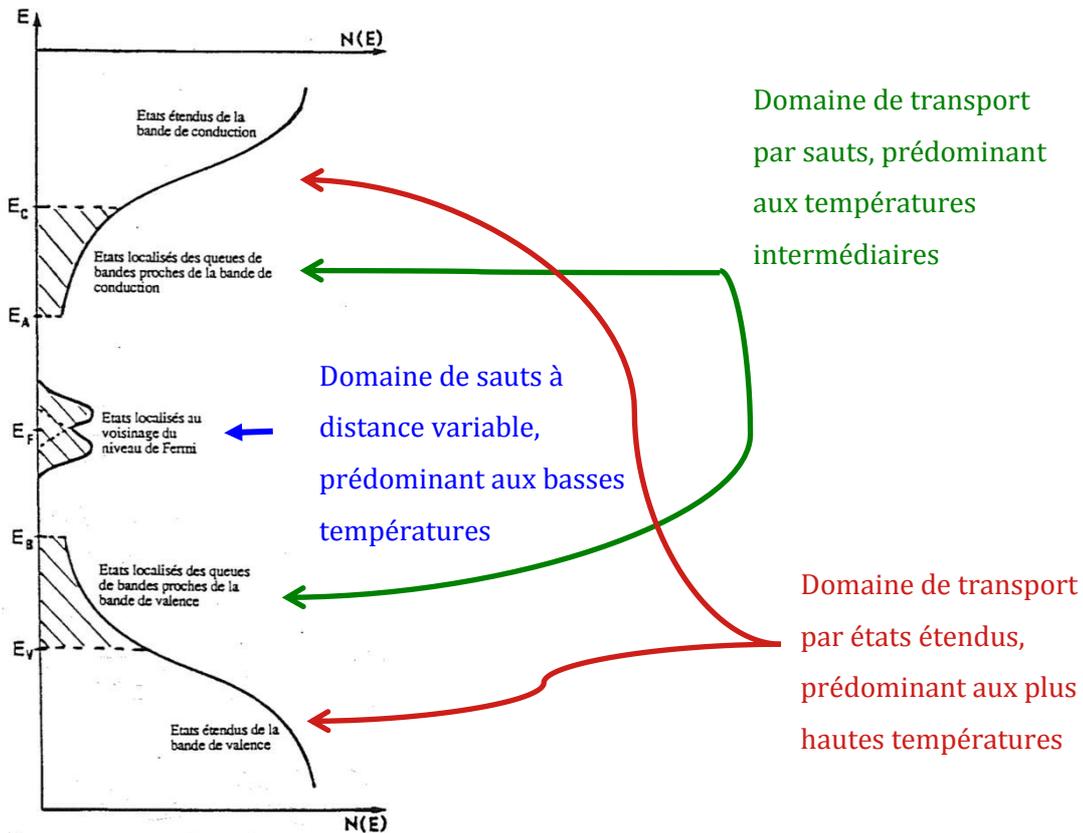


Figure II-3 : Structure de bande d'un solide désordonné, et modes de transport associés. Schéma original tiré de [75].

- États étendus dans la bande de conduction / valence

Le cas le plus simple auquel il est possible de s'intéresser est celui des états étendus puisqu'il est relativement proche du comportement existant dans les solides cristallins. En supposant que la densité d'état $N_{del}(E)$ et la mobilité $\mu_{del}(E)$ électroniques varient faiblement à l'intérieur de la bande (de manière à pouvoir les assimiler à leurs valeurs moyennes) la conductivité électrique σ s'exprime sous la forme [66, 71, 75]:

$$\sigma_{del} = \sigma_0 e^{-\frac{E_C - E_F}{k_B T}} \quad (II.3)$$

dans le cas d'une conduction par électrons (dans le cas d'une conduction par trous, le facteur $E_C - E_F$ devient $E_F - E_V$). σ_0 est ici une constante indépendante de T seulement si $N_{del}(E)$ peut être supposée constante.

Avec les mêmes hypothèses, le pouvoir thermoélectrique α s'écrit de la manière suivante :

$$\alpha_{del} = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{E_C - E_F}{k_B T} + 1 \right) \quad (II.4)$$

pour un semi-conducteur de type n , et devient, dans le cas général où l'on prend en compte la variation de $N_{del}(E)$ et $\mu_{del}(E)$ avec E :

$$\alpha_{del} = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{E_C - E_F}{k_B T} + A \right) \quad (II.5)$$

$Ak_B T$ représente l'énergie moyenne des électrons, relativement à E_C . Ces formules sont semblables à celles obtenues dans le cas de solides cristallins pour lesquels les valeurs de ces constantes sont différentes et la constante A a une expression bien définie. Dans le cadre de ce modèle, ce mode de transport n'est accessible que pour des températures suffisamment élevées. Par exemple, si $E_C - E_F$ (ou $E_F - E_V$) ≈ 0.25 eV, (comme $k_B T \sim 25$ meV à $T = 300$ K et donc environ 75 meV à 900 K), le transport électronique s'effectuera par états étendus pour $E_C - E_F \approx$ quelques $k_B T$, c'est-à-dire $T > 900$ K.

- États localisés dans les queues de bandes

Le transport entre états localisés dans les queues de bandes se fait à travers un mécanisme de sauts (communément appelé « hopping »). Les états électroniques localisés étant confinés spatialement, aucun processus de diffusion n'est possible sans apport énergétique extérieur. Ce sont les phonons qui fournissent cet apport supplémentaire, permettant ainsi aux électrons de franchir la barrière de potentiel et de se déplacer. En conséquence, la mobilité μ_{loc} électronique associée devient une grandeur thermiquement activée :

$$\mu_{loc} = \mu_1 e^{-\frac{\Delta w_1}{k_B T}} \quad (II.6)$$

où $\Delta w_1 (>0)$ est l'énergie de la barrière de potentiel à franchir pour les états situés dans les queues de bandes et μ_1 une constante.

Dans le cas des états localisés, il n'est plus possible de considérer une densité d'états $N_{loc}(E)$ constante puisque l'on se situe dans les queues de bandes où $N(E)$ varie fortement avec E . La densité d'états peut dans ce cas s'écrire comme une puissance de $(E - E_A)$ pour un semi-conducteur de type n (et comme $(E_B - E)$ pour un semi-conducteur de type p). En revanche la mobilité $\mu_{loc}(E)$ ne varie pas, ou peu, avec E , et a des valeurs beaucoup plus faibles que la mobilité des charges situées dans les états étendus (les mobilités des charges situées dans les états localisés sont très inférieures à $1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, [66] autrement dit, quelques ordres de grandeur en dessous de leurs contreparties cristallines). Sur la base des considérations précédentes, on montre que la conductivité électrique s'exprime de la manière suivante :

$$\sigma_{loc} = \sigma_1 e^{-\frac{E_A - E_F + \Delta w_1}{k_B T}} \quad (II.7)$$

où σ_1 est une constante.

Pour le coefficient Seebeck, il est possible, toujours dans l'hypothèse d'une mobilité indépendante de E , d'écrire :

$$\alpha_{loc} = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{E_A - E_F}{k_B T} + B \right) \quad (II.8)$$

où B est une constante différente de la constante A introduite au paragraphe précédent. Pour les semi-conducteurs de type p , $E_F - E_B$ remplace $E_A - E_F$. On s'aperçoit que les énergies d'activation thermique de σ et α qui apparaissent dans (II.7) et (II.8) diffèrent d'un facteur Δw_1 . Dans le cas du transport dans les états étendus, les énergies d'activation de σ et α , qui apparaissent dans les équations (II.3 et II.4) sont les mêmes.

Des mesures en température de σ permettent donc de différencier les domaines de prédominance des deux modes de transport et de calculer Δw_1 .

- États localisés au voisinage du niveau de Fermi

Dans le cas d'états localisés au voisinage de E_F deux modes de transport peuvent apparaître selon la température. Si l'énergie thermique $k_B T$ est suffisante pour vaincre la barrière de potentiel Δw_2 qui sépare deux niveaux voisins, le transport peut se faire par sauts thermiquement activés, comme pour les états localisés dans les queues de bande. On trouve alors une conductivité électrique :

$$\sigma_{loc} = \sigma_2 e^{-\frac{\Delta w_2}{k_B T}} \quad (II.9)$$

où σ_2 est inférieur à σ_1 (équation II.7). Si par contre $k_B T \ll \Delta w_2$, un second mécanisme de saut est possible : le transport par saut à distance variable. Ce second mode de transport privilégie alors comme sites de sauts, des sites d'énergie voisine de celle du site de départ mais spatialement plus éloignés (comme décrit sur la figure II-4). Ce mécanisme permet donc une diffusion des porteurs de charge dans des régimes d'activation thermique très faible. L'optimisation de la distance de saut R conduisant à une proportionnalité avec $T^{-1/4}$, on peut écrire la conductivité électrique σ_{sdv} correspondante comme :

$$\sigma_{sdv} = \sigma'_2 e^{-B.T^{-\frac{1}{4}}} \quad (II.10)$$

où B est la nouvelle « marche » de potentiel à franchir ($B < \Delta w_2$).

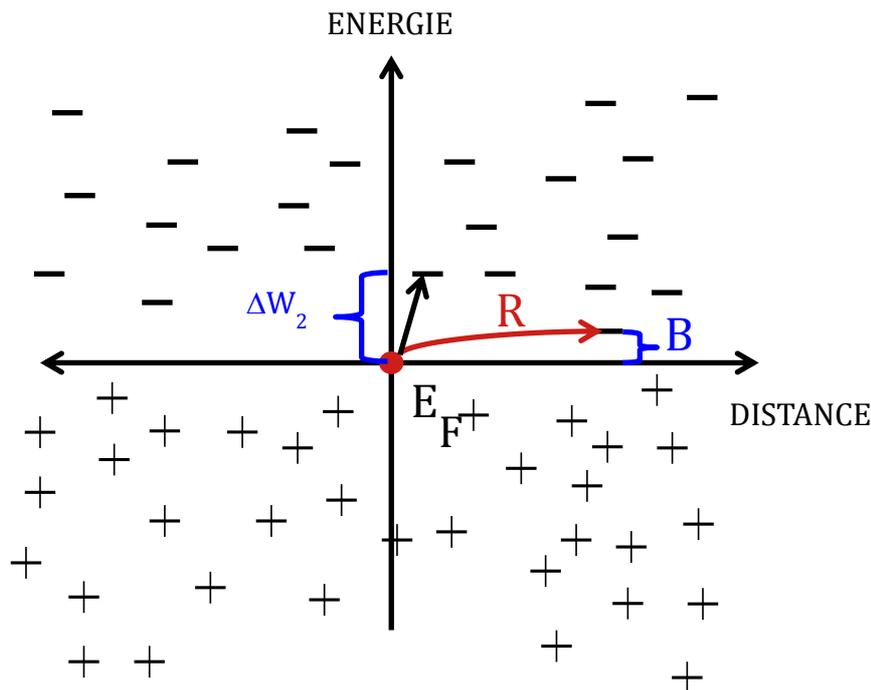


Figure II-4 : Schéma du mécanisme de transport par saut à distance variable. Les + représentent les sites occupés tandis que les - représentent les sites inoccupés. La barrière de potentiel B étant moins haute que ΔW_2 , il existe une probabilité pour que les porteurs de charge sautent vers ce voisin éloigné, mais plus proche en énergie, plutôt que vers un voisin proche, mais situé à des énergies plus hautes.

Le développement de l'expression du pouvoir thermoélectrique α_{sdv} pour ce type de mécanisme est très complexe mais plusieurs travaux [76-79] font état d'une dépendance de α_{sdv} en $T^{1/2}$ ou $T^{1/4}$ alors qu'elle est en réalité linéaire avec la pente du log de la densité d'état au niveau de Fermi. Finalement, l'expression s'écrit :

$$\alpha_{sdv} = \frac{1}{2} \frac{k_B^2 B^2 T^{1/2}}{e} \left(\frac{d \ln (N(E))}{dE} \right)_{E=E_F} \quad (\text{II.11})$$

où B est la constante introduite pour la conductivité électrique. La contribution de α_{sdv} à basse température est faible et α tend vers zéro lorsque T tend vers zéro. Ainsi, le régime basse température n'est pas intéressant dans le cadre de cette étude où nous nous intéressons aux performances thermoélectriques des matériaux.

- Zones de transition, conduction au bord de mobilité

Au regard des informations fournies précédemment, nous avons esquissé sur la figure II.5 le comportement de la conductivité électrique et du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température. Chacun des deux termes s'exprime comme la somme de toutes les contributions décrites précédemment, certaines étant prédominantes sur une gamme de températures données. On observe une variation discontinue de la conductivité électrique avec une nette rupture de pente de son logarithme à chacun des changements de régime de conduction. En revanche, le pouvoir thermoélectrique montre une discontinuité pour ces singularités. Il en résulte alors des zones de transition au niveau desquelles il n'est pas possible de calculer la pente afin d'en retirer les informations nécessaire à la détermination du régime. La rupture de pente dans la courbe de conductivité électrique est beaucoup plus nette et localisée en température.

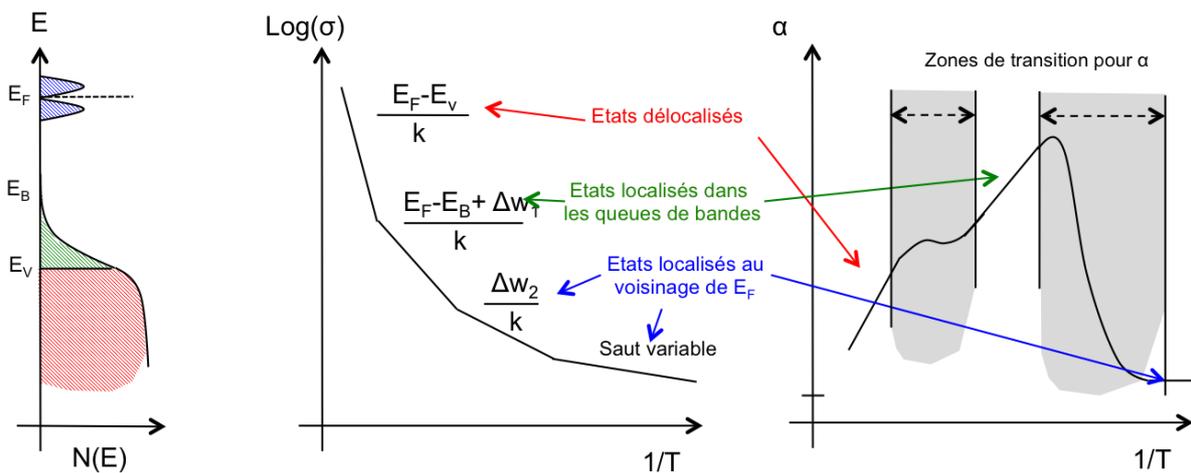


Figure II-5 : Synthèse du comportement des propriétés de transport (pouvoir thermoélectrique α à droite et conductivité électrique σ , sous forme logarithmique à gauche) dans les matériaux désordonnés (ici de type n), sur toute la gamme de température [75].

Ces différentes zones de transition ont été mises en évidence expérimentalement dans l'arsenic amorphe dans le cas d'une conduction au bord de mobilité [66]. La figure II-6 montre la dépendance en température du pouvoir thermoélectrique α (où S dans la figure) dans la zone de transition. Le modèle utilisé ne permet pas de prévoir l'allure de la courbe à la transition dans la Figure II-5 mais les mesures expérimentales révèlent une zone de transition particulièrement large en température [66, 80].

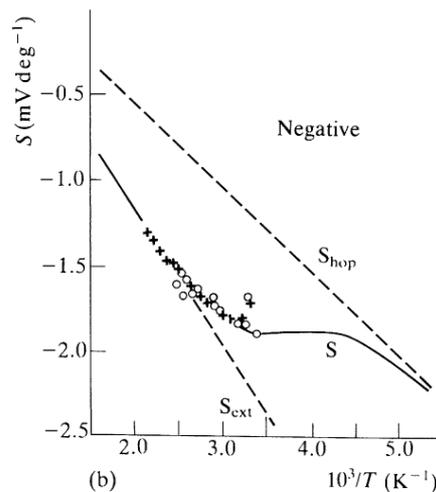


Figure II-6 : Pouvoir thermoélectrique S (α) en fonction de la température T dans l'arsenic amorphe d'après [66].

Le domaine en température de la zone de transition peut s'expliquer par une dépendance du bord de mobilité avec la température (autrement dit E_C pour un semi-conducteur de type n)[81]. En effet, en considérant que le recouvrement des fonctions d'onde localisées augmente avec les fluctuations thermiques, le bord de mobilité doit descendre en énergie afin de conserver la condition de localisation. En conséquence, l'apparition de la contribution à α (S) provenant des états étendus se fait à des températures plus faibles que prévues. De plus, ces états étant bien plus mobiles que les états localisés, leur contribution à α (S) est plus marquée : la zone de transition observée est donc très large.

II.2 Point de vue de la thermoélectricité : résistivité électrique et pouvoir thermoélectrique dans les verres chalcogénures

Les verres chalcogénures, étant donné leur nature désordonnée, obéissent aux lois décrites précédemment. En revanche, leur description est légèrement plus complexe que les exemples « idéaux » décrits précédemment, notamment en ce qui concerne les

bandes d'états électroniques au sein du gap de mobilité (qui déterminent une partie essentielle des propriétés de transport électronique).

Dans un premier temps, il sera nécessaire d'introduire de nouveaux concepts afin d'expliquer le signe du pouvoir thermoélectrique dans ces matériaux (presque toujours positif) ainsi que l'origine des états électroniques au voisinage de E_F . Nous examinerons ensuite l'état de l'art des verres chalcogénures en nous appesantissant sur leurs propriétés thermoélectriques, afin de se rendre compte des optimisations indispensables à une application dans ce domaine.

II.2.a Influence des défauts sur le type de porteurs majoritaires : les paires de valence alternées (VAP)

Dans les verres chalcogénures, deux aspects du pouvoir thermoélectrique sont particulièrement remarquables (comme on pourra l'apprécier dans la partie II.3). On y observe tout d'abord des pouvoirs thermoélectriques particulièrement élevés (au dessus de 0,5 mV/K à 300 K pour une majeure partie des composés, en sachant qu'en général peu de matériaux dépassent 1 mV/K à température ambiante). Par ailleurs, ils sont également, pour la plupart, positifs (synonymes d'un transport électronique majoritairement véhiculé par des trous). Ces deux caractéristiques du pouvoir thermoélectrique dans les verres chalcogénures trouvent leur explication dans la forme de leur structure de bandes électroniques, elle-même déterminée, près du niveau de Fermi, par la présence de défauts inhérents aux verres chalcogénures.

Les verres chalcogénures sont particulièrement propices à la formation de défauts de coordination liés aux éléments chalcogènes (S, Se et Te). Lors de la formation du verre (par trempe), le réseau du système est « figé » dans un état distordu dans lequel toutes les coordinences des éléments du réseau ne sont pas toujours satisfaites. En l'occurrence, il est facile d'obtenir des chalcogènes sous-coordonnés : des atomes liés à un seul autre atome, laissant apparaître une liaison pendante qu'on appellera défauts C_1^0 (en exposant, la charge du défaut et en indice sa coordination). De la même manière, on définira par C_2^0 un chalcogène coordonné de manière normale. Si on détaille les

niveaux électroniques de ces états (on se limitera aux électrons p en mettant de côté les électrons s qui ne jouent aucun rôle, ni dans la conduction ni dans les liaisons) on retrouve les configurations décrites dans la figure II-7. Pour les deux configurations, quatre électrons p sont disponibles, mais dans le cas de C_1^0 , un des deux électrons liants doit se retrouver sur le niveau des paires non-liantes. Cet électron non apparié possède donc un moment magnétique qui devrait être détectable étant donné la concentration théorique de liaisons pendantes après trempe (environ $10^{17-18} \text{ cm}^{-3}$ [82]). Toutefois, des mesures de résonance électronique de spin (ESR, Electron Spin Resonance) n'ont pas permis d'observer un signal aussi fort qu'attendu [71, 82].

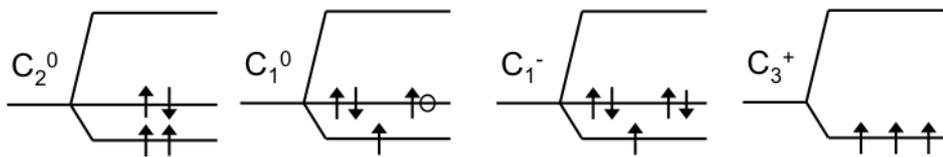


Figure II-7 : Les différents états électroniques des chalcogènes selon leur degré de coordination. Chaque schéma représente la configuration électronique des états p de la couche électronique externe du chalcogène. La bande supérieure représente les états anti-liants, la bande centrale représente la bande de paires non-liantes et la bande inférieure représente les états liants.

La raison est en fait simple, les liaisons pendantes des verres chalcogénures ne sont pas dans un état très stable d'un point de vue thermodynamique, du fait de la présence d'électrons non appariés dans la bande de paires non liantes (ces électrons présentent une énergie de corrélation négative) [83]. Il en résulte alors une réaction exothermique entre deux liaisons pendantes, ainsi qu'une réorganisation locale du réseau, selon la réaction exothermique suivante :



où C_1^- et C_3^+ sont des défauts chargés dont la configuration électronique est présentée sur la figure II-7. La figure II-8 montre la réorganisation du réseau relative à cette réaction dans un verre type : le Se amorphe.

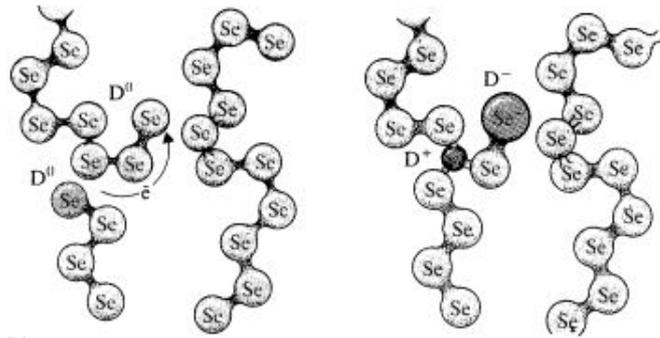


Figure II-8 : Schéma de formation d'une paire de valence alternée dans un verre de sélénium, ici les défauts C_1^0 , C_1^- et C_3^+ sont respectivement dénommés D^0 , D^- et D^+ [84].

Cette particularité des verres chalcogénures est appelée formation de paires de valence alternée (VAP) et est bien reconnue aujourd'hui dans la communauté verrière. Notons que ce processus est favorisé, dans les chalcogènes, par la présence d'orbitales d'états p , non liants et situées au-dessus des états liants, ce qui ne se produit pas dans d'autres systèmes. Par exemple pour des pnictogènes (groupe V), les seuls électrons non liants disponibles sont des états s de plus faible énergie et ne peuvent donc pas être utilisés pour ce processus [66].

Revenons maintenant au schéma de bandes des solides amorphes. Nous avons introduit dans la partie II.1.b des états au niveau de Fermi. Il s'agit des états électroniques introduits par les défauts chargés C_1^- et C_3^+ , qui constituent chacun une bande respectivement au-dessus et en dessous du niveau de Fermi, comme décrit sur la figure II-9. Remarquons que ces bandes de défauts sont considérées comme responsables du « pinning » ou ancrage de E_F (c'est à dire l'impossibilité de E_F de se déplacer lorsqu'on apporte ou retire des électrons) [85]. Autrement dit, la présence de ces défauts empêcherait le dopage des verres de chalcogénure. Dans le cas de ces derniers, ce sont les bandes de paires non liants qui constituent le haut de la bande de valence et le gap électronique est donc l'énergie entre ces états et les états anti-liants.

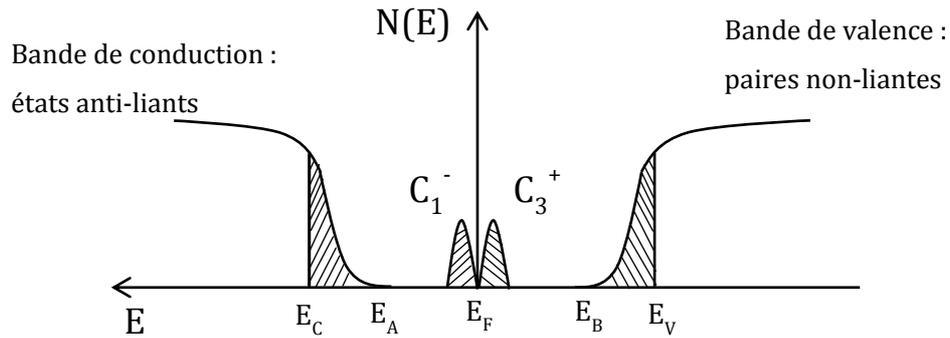


Figure II-9 : Schéma de bande typique des matériaux chalcogénures amorphes : avec des bandes de défauts chargés près du niveau de Fermi et des queues de bandes d'états localisés (les parties hachurées représentent des états localisés).

Intéressons-nous maintenant au signe du pouvoir thermoélectrique dans les verres de chalcogénures. Dans presque tous les cas connus, il est positif, traduisant un transport dominé par les trous et non par les électrons. Plusieurs explications peuvent être avancées pour expliquer ce signe. L'une d'entre elle fait appel aux défauts eux-mêmes. Considérons par exemple une liaison entre un défaut (C_{1^-} ou C_{3^+}) et un autre élément (pour simplifier, prenons un autre chalcogène mais coordonné idéalement) qui subit une excitation thermique. Dans le cas d'un défaut C_{3^+} , les bandes de paires non liantes ne sont plus stables et c'est donc un des électrons de la paire non liante du chalcogène C_2^0 lié au défaut qui va être plus favorablement excité vers un état anti-liant de C_{3^+} . Il y a donc production d'un défaut triplement coordonné C_3^0 ainsi que d'un trou dans la bande de valence. Dans le cas d'un défaut C_{1^-} , un électron d'une paire non liante sera excité vers la bande de conduction.

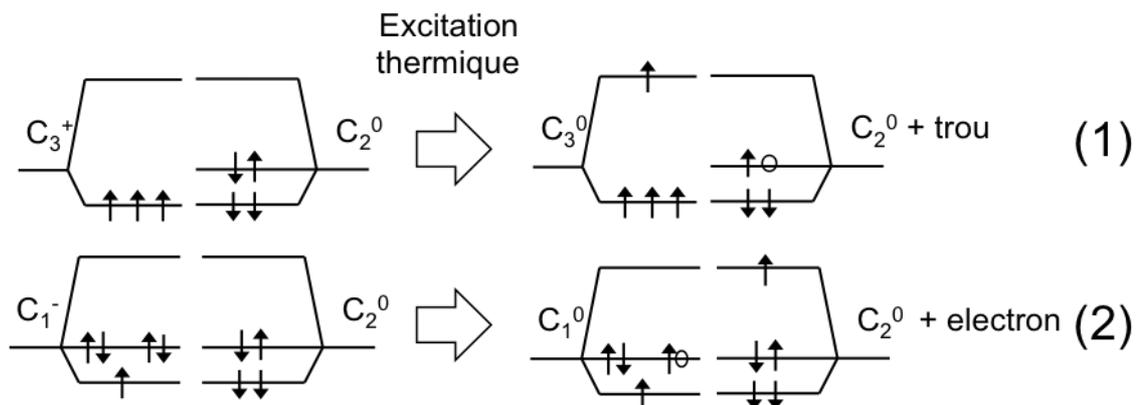


Figure II-10 : Excitations thermiques de liaisons défauts de chalcogène - chalcogène. En haut, l'excitation d'un électron dans une liaison impliquant un défaut positivement chargé et en bas, excitation dans une liaison impliquant un défaut négativement chargé.

Les deux phénomènes sont expliqués schématiquement sur la figure II-10. Ces deux réactions étant réversibles, elles ne devraient pas avoir de conséquence sur le transport du matériau (puisque'elles se compensent en moyenne). Toutefois, les stabilités de chacun des défauts ne sont pas équivalentes : un défaut C_3^0 est instable et se dégrade rapidement en défaut C_1^0 , laissant un trou dans la bande de valence, la réaction (1) est donc une réaction irréversible. La réaction (2) reste parfaitement réversible et un électron produit peut alors être immédiatement réabsorbé lors d'une réaction inverse [86]. On comprend ainsi pourquoi, de manière microscopique, la conduction par trous est favorisée par rapport à la conduction électronique dans ce type de matériaux. En outre, il ne faut pas non plus négliger la contribution des défauts C_1^0 , qui bien qu'instables, existent en nombre suffisant (environ 10^{16} cm^{-3}) pour apporter des trous (étant donné qu'ils possèdent un électron non apparié dans la bande de paires non liantes) [83, 86].

Si nous revenons à la structure de bandes, puisque le niveau de Fermi est ancré au milieu du gap, il ne peut pas bouger et il n'est pas possible de favoriser un type de conduction par rapport à un autre comme on le fait dans un matériau cristallin. Dans ce cas, on pourrait peut-être interpréter ces phénomènes liés aux VAPs comme participant à une extension de la bande de valence (surtout au niveau de la queue de bande) vers des énergies plus proches du niveau de Fermi, au détriment de la bande de conduction. Cela aurait effectivement pour conséquence une conduction de type p .

Il n'est pas pour autant impossible d'obtenir des verres chalcogénures de type n , c'est-à-dire une conduction électrique dominée par les électrons. Ces verres ne sont pas nombreux et ont la particularité de tous contenir du plomb ou du bismuth [87-89]. En l'occurrence, il s'agit de systèmes dans lesquels le type de porteurs est déterminé par la concentration de Bi ou Pb : selon la concentration, on peut obtenir un verre de type p ou n . Il y a donc inversion du type de porteurs dans un même système vitreux [53, 90, 91].

Ce phénomène trouve également une explication dans le comportement des défauts de coordination chargés. Dans ces verres, il apparaît que la coordination octaédrique de Pb et Bi et leurs états d'oxydation positifs associés favorisent grandement la stabilité des défauts C_1^- par rapport aux défauts C_3^+ [53]. Ceci, en

perturbant l'équilibre entre les deux types de défauts, aurait pour conséquence un désancrage du niveau de Fermi et donc un décalage vers la bande de conduction [89]. On remarquera cependant que ces matériaux, contenant du Pb ou du Bi, sont plus difficiles à vitrifier que d'autres verres et sont souvent étudiés sous forme de couches-minces (par des techniques de type évaporation qui permettent des vitesses de trempe supérieures à celles que l'on peut atteindre par solidification).

Dans les matériaux cristallins, deux méthodes fiables peuvent être utilisées pour sonder le type de porteurs de charge : la mesure du pouvoir thermoélectrique et celle de la résistance de Hall (en mesurant la tension transverse résultant de l'effet Hall). Dans les matériaux amorphes, cette dernière mesure n'est pas fiable et peut donner un signal négatif pour un matériau de type p et inversement [92-94]. C'est une anomalie dont on suppose qu'elle se produit lorsque le libre parcours moyen des porteurs de charge approche la distance interatomique. On ne peut donc que se baser sur le coefficient Seebeck pour déterminer le mode de transport électronique du matériau.

Intéressons-nous maintenant aux propriétés électriques et thermoélectriques de quelques systèmes vitreux connus, afin de réfléchir aux améliorations et optimisations nécessaires à la réalisation de matériaux thermoélectriques à proprement parler.

II.2.b Systèmes de verres de chalcogénures et propriétés thermoélectriques

Il existe de nombreux systèmes vitreux chalcogénures connus, notamment certains, très célèbres, comme Ge-Sb-Te, pour ses applications dans les disques de mémoire réinscriptibles. Toutefois, beaucoup de ces systèmes ne peuvent être obtenus que sous forme de couches minces par des techniques d'évaporation qui permettent des vitesses de trempe supérieures à celles que l'on peut atteindre par solidification. Étant donné le sujet de ce travail, il semble raisonnable de se limiter à l'étude de verres synthétisables sous forme massive et donc de ne pas évoquer les propriétés des systèmes de type « couches minces ».

Dans les systèmes massifs, les meilleurs éléments formateurs de réseau sont sans équivoque Ge et As [82] que l'on retrouve associés aux chalcogènes (S, Se et Te) dans un

grand nombre de composés binaires et ternaires [95]. On trouve également d'autres systèmes basés sur des éléments des colonnes III à V parmi lesquels Si ou bien encore Ga, mais dont les domaines vitreux sont relativement étroits (domaine compositionnel dans lequel la vitrification est possible par une méthode de trempe donnée). Il ne faut pas oublier que la taille du domaine vitreux dépend intrinsèquement de la vitesse de la trempe employée et qu'en conséquence, nous ne nous intéresserons ici qu'à des trempes dites « classiques » (c'est-à-dire par trempe du matériau en fusion dans l'eau) ou à d'autres types de trempes plus rapides (trempe sur roue) que nous décrirons dans la partie suivante.

Si on s'intéresse aux propriétés de transport électrique de ces composés (résistivité électrique et pouvoir thermoélectrique) dans une optique d'augmenter le facteur de puissance, il est intéressant de distinguer l'influence de la nature du chalcogène en jeu (S, Se ou Te) sur ces propriétés. Effectivement, les liaisons engendrées par chacun de ces trois éléments ne sont pas de nature équivalente : à mesure que la période de l'élément augmente (que l'on descend dans la table périodique), les liaisons issues d'un chalcogène perdent un peu de leur caractère covalent au profit d'un caractère plutôt métallique comme celui de Te [82]. Les différences de caractère entre les liaisons (plutôt directionnelle pour les liaisons covalentes et plutôt isotrope pour des liaisons métalliques) sont d'importance, puisqu'elles influent à la fois sur la stabilité du verre mais également sur ses propriétés et notamment ses propriétés électriques. Les verres covalents ont tendance à être plus stables et résistifs que les verres plutôt métalliques.

La substitution d'un chalcogène par un autre chalcogène dans un système type permet de donner quelques informations sur l'évolution des propriétés relatives à un chalcogène donné. Prenons l'exemple du système vitreux As_2Ch_3 (où $Ch = S, Se$ ou Te). La figure II-11 montre la variation de résistivité électrique et de l'énergie de gap E_g (pris comme le double de l'énergie d'activation impliquée dans l'équation (II-3)), pour des composés de ce système dans lequel on a progressivement substitué Se à S (partie gauche de la figure) puis Te à Se (partie droite de la figure). Le fait de substituer un élément par un autre permet d'étudier l'influence de l'élément sur la structure électronique du verre.

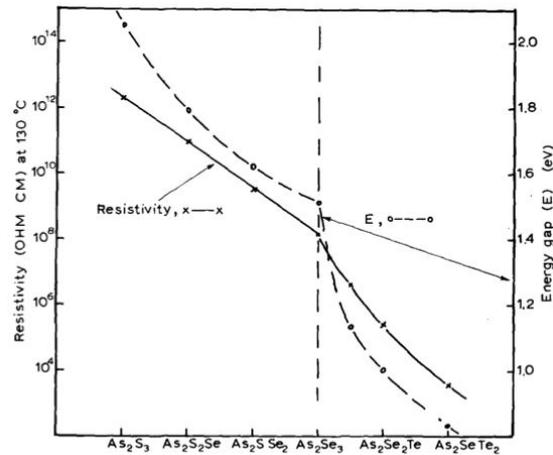


Figure II-11 : Résistivité (logarithmique, à gauche) et énergie de gap électrique (à droite) dans le système As_2Ch_3 où Ch varie progressivement de S à Se puis de Se à Te [96].

On observe une diminution drastique de la résistivité électrique ρ du composé $As_2S_{3-x}Se_x$ à mesure que la teneur en sélénium x augmente, suivie par une diminution encore plus marquée lorsque l'on substitue Te par Se dans $As_2Se_{3-x}Te_x$. On observe similairement une diminution du gap énergétique E_g avec les mêmes substitutions. La décroissance de ρ n'est cependant pas seulement due à une diminution de E_g . Des mesures, cette fois-ci de mobilité (il s'agit ici de la mobilité de dérive* et non pas de la mobilité de Hall, qui n'a pas de sens dans les verres), présentées sur la figure II-12 montrent également une tendance à l'augmentation de S à Se puis de Se à Te. La diminution de E_g , bien qu'influence sur la résistivité électrique n'est donc pas seule responsable de la diminution de ρ .

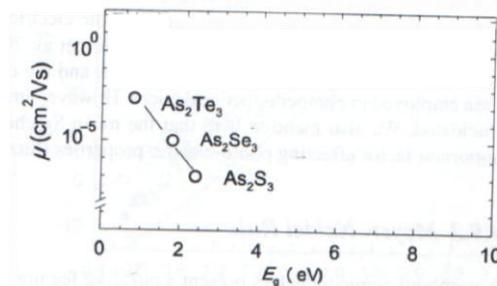


Figure II-12 : Mesure de la mobilité des trous en fonction du gap énergétique pour les trois composés As_2S_3 , As_2Se_3 et As_2Te_3 [82]

* La mobilité de dérive est liée à la vitesse de dérive des porteurs de charge dans un matériau auquel on applique un champ électrique de 1V/m. Elle est définie par le rapport entre la vitesse de dérive et l'amplitude du champ électrique appliqué

Ce comportement est largement confirmé dans d'autres verres ternaires ou quaternaires à base de Ge ou Cu [97-99]. Pour des applications thermoélectriques, où la résistivité électrique est une propriété fondamentale, des verres de tellurures ou de sélénures seront donc bien plus avantageux que des verres de sulfures, puisque plusieurs ordres de grandeurs séparent les résistivités de chacun des composés [96]. Toutefois, on pourra faire la remarque que les verres à base de S ou de Se sont bien plus faciles à obtenir que les verres de Te : les domaines vitreux (que l'on étudiera par la suite) sont bien plus larges dans le premier cas que dans le second. Les gammes compositionnelles sont donc plus limitées pour des verres de Te.

Qu'en est-il alors de l'influence de ces éléments sur le pouvoir thermoélectrique ? Reprenons le système précédent et étudions les composés $As_2Se_{3-x}Te_x$: le coefficient Seebeck et la résistivité sont présentés sur la figure II-13. On y observe une diminution de α (sur la figure), concomitante avec la diminution de la résistivité électrique (ou ici l'augmentation de conductivité électrique σ). C'est un fait général dans ce type de matériaux, mais essayons de comprendre l'origine de ce phénomène.

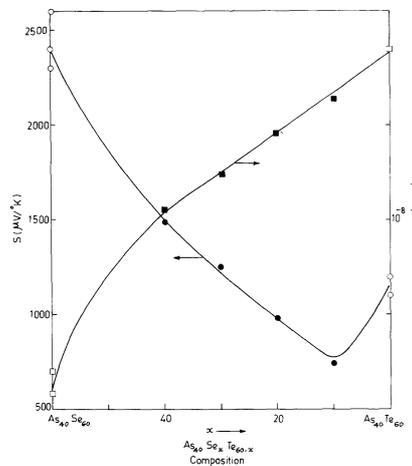


Figure II-13 : Pouvoir thermoélectrique (à gauche) et conductivité électrique (à droite) pour le système $As_{40}Se_{60-x}Te_x$, x variant de 0 à 60.[100]

Dans les matériaux cristallins, l'évolution de la position du niveau de Fermi E_F dans la structure de bandes influence directement les propriétés électriques. Dans notre cas, celui-ci est en revanche bloqué au milieu du gap électrique. En outre, les chalcogénures possèdent des gaps énergétiques voisins de ceux des semi-conducteurs classiques [82], c'est à dire de l'ordre de 1 eV. Il suffit d'essayer de comprendre

comment évolue α en fonction des propriétés électroniques du système pour comprendre pourquoi celui-ci diminue avec ρ . Sur la figure II-14 sont montrées les évolutions de quatre grandeurs participant à α (à travers la formule de Kubo-Greenwood (II-2)), en fonction de E , l'énergie de l'état électronique correspondant. De plus, ces courbes sont représentées pour trois températures différentes, correspondant aux trois régimes de conduction introduits dans la partie II.1.b. On peut se rendre compte des états contribuant le plus à chaque température en regardant l'étalement en énergie de la fonction $-\partial f(E)/\partial E$, qui est en fait le facteur limitant dans la formule intégrale de Kubo-Greenwood.

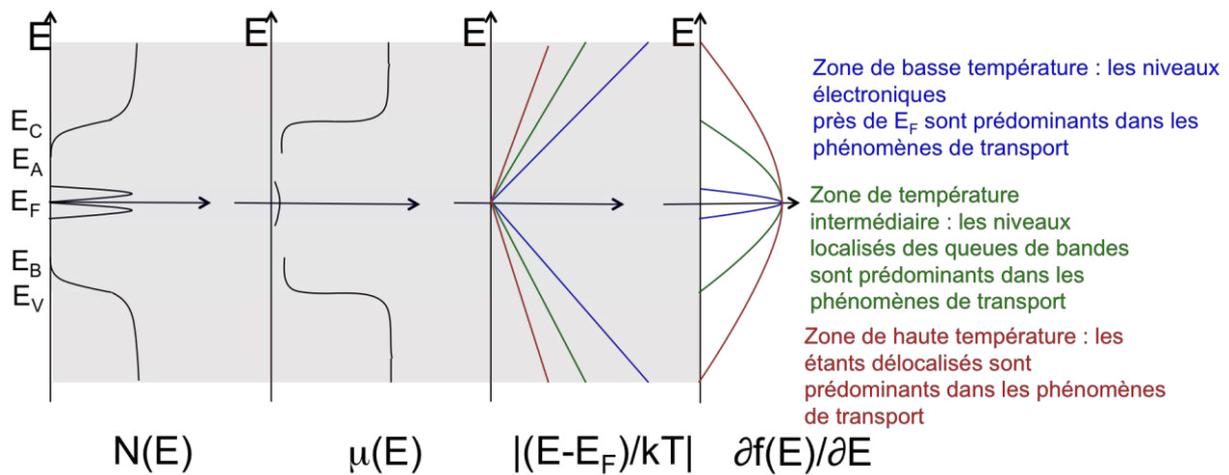


Figure II-14 : Grandeurs impliquées dans le calcul du coefficient Seebeck α en fonction de l'énergie. $N(E)$ correspond à la densité d'état, $\mu(E)$ correspond à la mobilité des porteurs de charge, E_F correspond au niveau de Fermi et $f(E)$ à la fonction de distribution de Fermi-Dirac. L'intégrale de ces quatre grandeurs est proportionnelle au calcul de α selon la formule de Kubo-Greenwood (équation (II-2)). Deux des propriétés ont été tracées pour trois températures différentes mettant en valeur les zones d'intégration pour chacun des types de transport ($-\partial f(E)/\partial E$ déterminant la zone d'intégration). A basse température, c'est la zone bleue qui prédomine. A température intermédiaire, on lui rajoute la zone verte puis à plus haute température, cette zone s'élargit jusqu'à la zone rouge.

A très basse température, seuls les états près du niveau de Fermi, issus des défauts de coordination contribuent : étant très proches de E_F , leur contribution en énergie est faible et leur mobilité l'est également. Le pouvoir thermoélectrique résultant est donc très faible. Aux températures intermédiaires et plus hautes, les états localisés des queues de bandes et les états étendus sont mis à contribution. Même si les mobilités restent faibles dans l'un des deux cas, les deux types d'états sont souvent co-existants aux températures usuelles, car les zones de transition entre les deux régimes sont très

étalées en température. Les gaps énergétiques étant suffisamment larges (comme on l'a vu précédemment), le terme énergétique $(E - E_F)/k_B T$ apporte une contribution majeure à α .

Ceci explique les coefficients Seebeck élevés souvent observés dans les verres chalcogénures. Mais cela explique également leur diminution dans le cas de As_2Ch_3 , gouvernée par une diminution de E_g , et pourtant accompagnée d'une augmentation de la mobilité des trous dans le verre.

Si on revient à la recherche de verres à hauts facteurs de puissance, les systèmes vitreux à base d'éléments provenant des seules colonnes IV à VI ne sont pas capables de fournir des résistivités électriques suffisamment basses (c'est-à-dire inférieures à $10^{-2} \Omega.m$). Cependant, Mott a montré la possibilité de diminuer ces valeurs dans les verres chalcogénures [101] en introduisant des impuretés métalliques, qui influent alors sur la concentration des défauts (à travers une sur- ou sous- coordination). Contrairement à ce qui se passe dans les verres d'éléments covalents, il est possible de désancrer E_F grâce à l'introduction d'éléments métalliques, et à leurs liaisons ioniques. Des substitutions ou inclusions d'éléments métalliques (tels que Cu, Ag, In, ou bien des métaux de transition comme Ni ou Mn) permettent alors de diminuer drastiquement la résistivité dans nombre de systèmes.

Le mécanisme en jeu est en revanche différent de celui d'un dopage au sens où on l'entend dans les matériaux cristallins. En effet, contrairement au dopage cristallin, où quelques dixièmes ou centièmes de pourcents atomiques de l'élément dopant peuvent avoir un effet notable sur les propriétés électriques, le « dopage » des systèmes vitreux nécessite au moins plusieurs pourcents de dopants pour qu'un réel effet puisse se faire ressentir sur les propriétés électriques. La règle de saturation de valence, même si elle n'est pas une règle absolue dans les verres (tellurures en particulier) a tendance à forcer les éléments dans leur coordination optimale

Les effets les plus sensibles (et les plus étudiés) sont rencontrés pour des métaux de la même colonne : Cu et Ag. Voyons les comportements observés lorsque ces éléments sont introduits dans des matrices vitreuses communes comme As-Se, As-Te ou bien encore Ge-Te. Les inclusions de métaux dans ces systèmes se déroulent en

plusieurs étapes, et presque toujours selon un schéma en trois étapes dépendant de la concentration en élément métallique :

- tout d'abord les inclusions métalliques ne s'intègrent pas au réseau de la matrice vitreuse : des clusters métalliques s'intercalent entre les structures préexistantes du réseau atomique vitreux mais dégradent les propriétés électriques de la matrice (en agissant plutôt comme centres de diffusion pour les porteurs de charge [102], ils augmentent la résistivité). C'est notamment le cas pour Ag dans la matrice $As_{40}Te_{60}$ [102] qui ne s'intègre pas avant une concentration de 1% ou bien pour Cu dans une matrice $As_{40}Te_{60}$ pour lequel la limite minimale de solubilité est de 3% [103]. C'est également le cas pour Cu dans une matrice As-Se de même stœchiométrie, mais avec une limite plus basse située vers 1% [97], ou bien pour Mn dans le verre $Te_{48}As_{30}Ge_{10}Si_{12}$, où 0,2% de dopant sont nécessaires avant une intégration au réseau amorphe [104].

- au delà de la concentration limite, l'élément commence à se lier avec le réseau, la résistivité diminue alors progressivement, mais pas de manière spectaculaire : il faut plusieurs pourcents afin de gagner un ordre de grandeur. On retrouve bien ce comportement dans le système $Cu_x(As_{40}Te_{60})_{100-x}$ décrit sur les figure II-15 et 16 : la densité montre une rupture de pente à la limite de solubilité et la conductivité électrique diminue jusqu'à cette concentration puis augmente à nouveau de plusieurs ordres de grandeurs jusqu'à $x = 20$. Le phénomène relatif à la densité s'explique par le plus grand volume relatif occupé par l'atome de Cu intercalé en clusters entre les structures vitreuses que lorsqu'il fait partie du réseau lui-même [105].

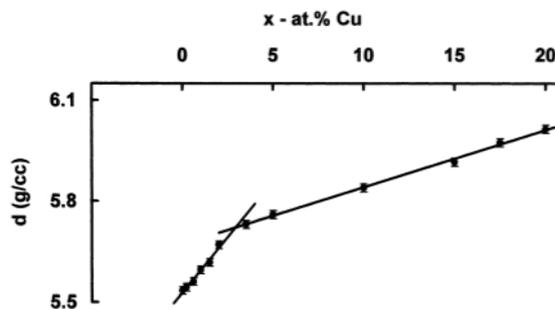


Figure II-15 : Évolution de la densité dans le verre $Cu_x(As_{40}Te_{60})_{100-x}$ en fonction de la concentration atomique en Cu [105].

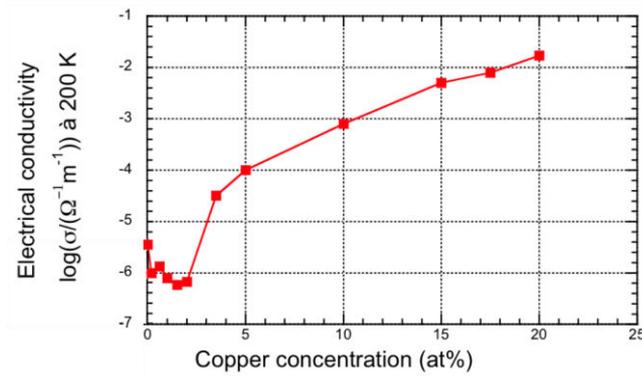


Figure II-16 : Évolution de la conductivité électrique dans le verre $\text{Cu}_x(\text{As}_{40}\text{Te}_{60})_{100-x}$ en fonction de la concentration atomique en Cu, d'après les données de [105].

Le même comportement est observé pour Ag dans les systèmes $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ [106, 107] ou $\text{GeTe}_{4.7}$ [108] dans lesquels plusieurs ordres de grandeurs sont perdus en résistivité.

- dans la dernière étape, du fait de coordinations de moins en moins satisfaites pour les éléments métalliques (car présents en trop grand nombre ; la structure du verre initial ne peut plus être conservée), les verres perdent leur stabilité thermodynamique (sur laquelle on reviendra dans le paragraphe suivant) et deviennent plus difficiles à vitrifier. Cependant, leurs propriétés électriques continuent de s'améliorer : c'est ce qu'on observe pour Cu-Ge-Te [95].

Bien que le pouvoir thermoélectrique ait été largement étudié dans les verres de chalcogénures non dopés, il existe peu d'informations sur l'étude de son évolution lors d'un dopage avec un métal comme Cu ou Ag. On pourrait penser que α diminue de manière monotone avec l'augmentation du dopant (c'est d'ailleurs ce qui se passe dans les systèmes Cu-As-Te ou Cu-Ge-Te [2, 109]). Cela semble logique puisque l'énergie d'activation de la résistivité E_ρ (égale à l'énergie d'activation de la conductivité électrique) diminue. En réalité, il faut également prendre en compte l'évolution de la mobilité car selon (II-7), E_ρ s'exprime comme $E_\rho = E_F - E_B + \Delta\omega$, où $\Delta\omega$ est l'énergie d'activation de la mobilité, dans le cas d'une conduction par trous. La mobilité peut varier par l'intermédiaire de plusieurs facteurs comme son énergie d'activation dans les queues de bandes, ou bien une élévation du bord de mobilité, introduisant plus d'états délocalisés et diminuant de facto la mobilité moyenne. C'est ainsi que dans certains systèmes, il est possible d'observer une diminution de la résistivité électrique (due à des phénomènes relatifs à la mobilité) accompagnée d'une augmentation de α (due cette fois-ci à une augmentation de $E_F - E_B$, dans le cas de trous,

selon la formule (II-8)). C'est le cas dans $Ag_x(As_{40}Se_{60})_{100-x}$ [107]. L'amélioration du facteur de puissance n'est pourtant pas énorme puisque les résistivités restent encore particulièrement élevées (de l'ordre de $10^{10} \Omega.m$ à 300 K). De plus, il existe certains cas où la règle de saturation de valence est mise en défaut.

Pour certains métaux de transition (pour lesquels cette règle est déjà difficile à définir, puisque les orbitales électroniques d entrent en jeu de manière non négligeable) et dans certaines conditions de synthèse, la valence de l'élément n'est pas celle prédite : cela permet alors un dopage similaire à celui observé dans les matériaux cristallins. Ce phénomène a été observé pour Mn dans des verres Te-As-Ge-Si pour lesquels seulement 1% de dopant permet de diminuer ρ d'un facteur 100 [104]. Les impuretés Mn agiraient alors comme des doubles accepteurs et permettraient un décalage de E_F vers des énergies plus basses. En revanche, même s'il est possible d'observer cet effet dans des verres $Pb_{20}Ge_{19}Se_{61}$ bombardés à l'aide d'ions Ni^+ [110], on ne retrouve pas cet effet dopant dans d'autres études où Ni est simplement intégré à la matrice vitreuse par des voies de synthèse classiques [111, 112].

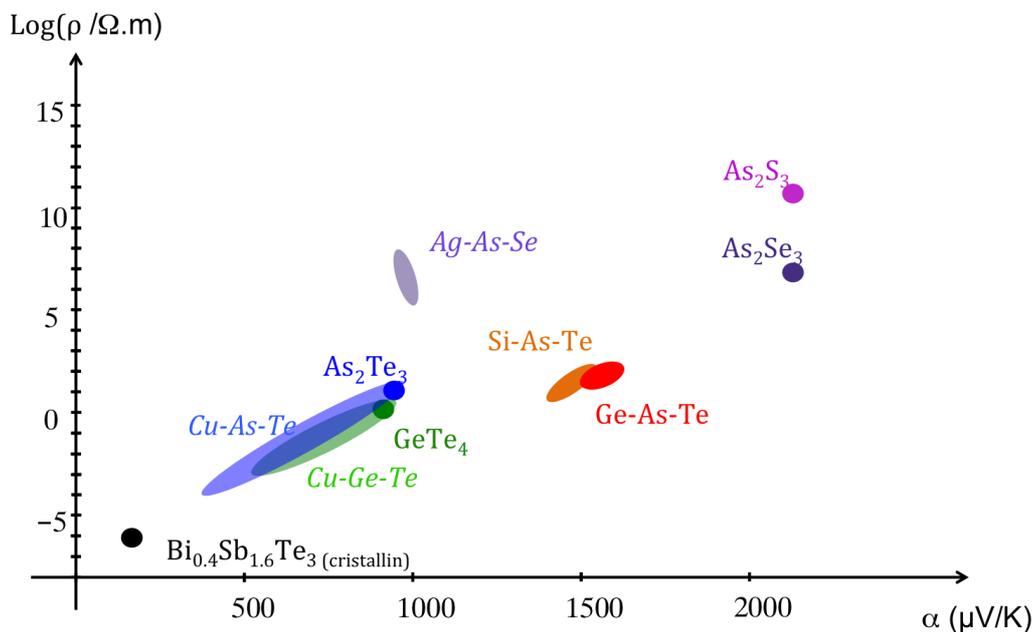


Figure II-17 : Résistivité électrique en fonction du pouvoir thermoélectrique à $T = 300$ K pour la plupart des verres semi-conducteurs de type p de la bibliographie citée jusqu'à présent. Beaucoup d'autres études se sont attachées à la conductivité électrique dans d'autres verres, mais peu ont fait part de α . Le matériau thermoélectrique cristallin de type p le plus efficace à température ambiante est également représenté en noir.

La figure II-17 montre, en résumé, un graphique compilant une partie des résistivités électriques en fonction du coefficient Seebeck des verres de type p de la littérature citée jusque-là ; le meilleur matériau de type p à température ambiante, $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ (ZT d'environ 1), est donné à titre de comparaison.

Tous les matériaux présentés montrent des pouvoirs thermoélectriques très élevés (entre 0,5 et 2 mV/K) ainsi que des conductivités thermiques faibles (en dessous de 0,3 W/m.K) mais leurs résistivités électriques élevées ne permettent pas d'obtenir des performances intéressantes pour des applications thermoélectriques. Le calcul de ZT à $T = 300$ K donne des valeurs inférieures à 10^{-3} .

II.3 Solutions pour l'optimisation des performances, le défi de la diminution de la résistivité électrique

Une résistivité électrique trop élevée est donc l'inconvénient principal des verres chalcogénures pour des applications thermoélectriques. Les deux autres propriétés impliquées dans la performance des matériaux thermoélectriques étant clairement favorables (une conductivité thermique basse et un coefficient Seebeck élevé), le seul levier d'optimisation accessible est donc bien la résistivité électrique (même si nous sommes conscients qu'une diminution de cette propriétés engendrera une diminution du pouvoir thermoélectrique). Dès lors, il existe plusieurs chemins possibles pour améliorer les performances des verres de chalcogénures. Voici ceux que nous avons retenus au cours de ce travail :

- le premier, que nous décrivons dans le paragraphe suivant, est une approche essentiellement compositionnelle du verre, qui consiste à optimiser le facteur de puissance du matériau (puisque le matériau reste vitreux, il doit toujours montrer un transport thermique médiocre) en optimisant la composition et en y ajoutant ou substituant d'autres éléments (métaux, chalcogènes).

- le second consiste en une approche différente, dirigée vers la fabrication d'un matériau multiphasé, composé du verre initial et d'une phase thermoélectrique de résistivité électrique plus basse. Il est en fait possible de faire croître des cristaux au sein du verre par des traitements thermiques (vitro-céramisation) ou bien de produire directement un composite à partir des deux entités séparées.

II.3.a Travail sur la composition de la matrice vitreuse

Comme on l'a présenté dans la partie précédente, l'ajout d'éléments métalliques dans la matrice vitreuse est une bonne solution pour diminuer la résistivité d'un verre de chalcogénure. Ce fut l'objet d'étude de la part de membres du projet dans lequel s'inscrit ce travail : les systèmes $\text{Cu}_{x+y}\text{Ge}_{20-x}\text{Te}_{80-y}$ [1] et $\text{Cu}_x\text{As}_{45-x}\text{Te}_{55}$ [2] ont ainsi été étudiés dans cette optique d'amélioration. Ces études ont révélé que la dégradation du pouvoir thermoélectrique reste modérée en comparaison de la diminution de résistivité. Ceci aboutit finalement à l'amélioration du facteur de puissance de plusieurs ordres de grandeur pour atteindre des valeurs de l'ordre de plusieurs dizaines de $\mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ [2].

La conductivité thermique n'est ici pas un problème puisque, comme le réseau reste vitreux même pour les teneurs les plus élevées en élément métallique, la contribution due au réseau ne varie pas sensiblement et la contribution électronique reste négligeable. Donc, puisqu'il est le seul facteur influant, comment peut-on augmenter encore le facteur de puissance ? Une solution consiste-t-elle à augmenter encore la concentration de dopant ? Et si oui, comment faire ?

La concentration du dopant est limitée par la capacité à vitrifier le composé adéquat. Comme on l'a montré précédemment, une forte concentration en dopant déstabilise le réseau et favorise ainsi la cristallisation pendant la trempe. Il n'est donc pas toujours possible d'obtenir un verre avec une trempe classique (c'est-à-dire une trempe à l'eau). La cause de ce phénomène est l'augmentation du degré de métallisation des liaisons du verre [113]. Pour contourner cet obstacle, certains auteurs ont utilisé des procédés de trempe plus efficaces afin de permettre d'augmenter la concentration en élément métallique [1, 2].

Ainsi, des procédés de trempe sur roue (ou sur plaque) permettent d'obtenir des vitesses de trempe bien supérieures aux simples trempes à l'eau. Les techniques de trempe sur roue (ou melt-spinning) consistent à projeter du matériau en fusion sur une roue métallique en rotation rapide (on y reviendra plus en détail dans la partie expérimentale). Alors qu'une trempe à l'eau produit des vitesses de refroidissement de l'ordre de 100 à 1000 K/s, les techniques de trempe sur roue permettent une vitesse de refroidissement supérieure à 10^6 K/s [66]. Les domaines vitreux sont ainsi considérablement agrandis et on a alors accès à un plus large panel de compositions, notamment avec des concentrations de dopant plus élevées. Le domaine vitreux (par trempe classique) du système Cu-As-Te est ainsi montré sur la figure II-18, accompagné des composés obtenus par trempe sur roue, clairement en dehors du domaine vitreux.

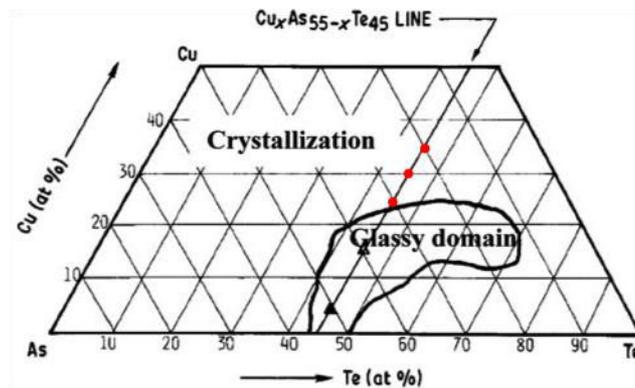


Figure II-18 : Domaine vitreux dans le système Cu-As-Te selon la référence [114]. Les points rouges représentent les composés obtenus vitreux par trempe sur roue dans la référence [2].

L'inconvénient des méthodes de trempe sur roue est la production d'un matériau non massif (on obtient des paillettes fines ou bien des rubans – de l'ordre de 40-80 μ m d'épaisseur). Il faut donc par la suite recourir à une autre étape de consolidation afin d'obtenir un matériau massif dense.

Une autre solution consiste à garder la méthode de synthèse classique, mais à travailler sur le choix de la composition du verre. En effet, certains éléments participent plus que d'autres à la stabilité de la matrice vitreuse. Comme on l'a vu précédemment, cela dépend du degré de covalence et de l'énergie des liaisons chimiques entre les éléments [113]. On peut envisager de substituer certains éléments (comme par exemple un chalcogène permettant une vitrification plus facile qu'un autre, substituer partiellement Se à Te) afin d'étendre le domaine vitreux du composé. La matrice étant

alors plus facilement vitrifiable, il est possible d'y introduire une quantité plus importante de dopant (on reviendra en détail sur ce procédé dans le chapitre IV). En revanche, il ne faut pas oublier que la substitution d'un élément par un autre n'est pas neutre pour les propriétés électriques du composé. Ainsi, une substitution partielle de Te par Se contribuera à détériorer le transport électrique. Mais le fait d'y introduire plus de métal aura un effet opposé. Le tout est de savoir quel mécanisme devient prédominant et de faire le choix qui permettra d'obtenir un composé optimal ayant la résistivité la plus faible possible.

Ces opérations de substitution et de dopage par un élément métallique ne sont pas non plus neutres pour sa stabilité thermique qui dépend fortement de sa composition. Il existe deux paramètres essentiels à la caractérisation de la stabilité et qui doivent être étudiés en même temps que les propriétés thermoélectriques.

Le premier est la température de transition vitreuse T_g , qui représente la température de « relaxation mécanique » du réseau. De manière générale, c'est la température au-dessus de laquelle la viscosité du matériau devient inférieure à 10^{12} Pa.s. Dans notre cas, elle représente surtout la limite du domaine d'application en température de nos matériaux : elle doit être la plus élevée possible.

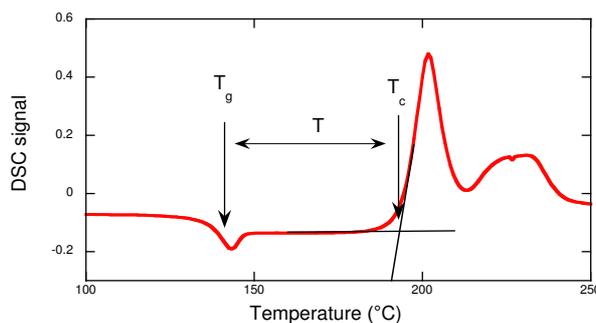


Figure II-19 : Courbe d'analyse calorimétrique différentielle DSC typique d'un verre. On y retrouve les deux transitions principales avant fusion : la température de transition vitreuse (T_g) et la température du début de cristallisation (T_c). La différence de ces deux températures représente ΔT , le critère de stabilité thermique.

Cette température dépend également de manière critique du chalcogène mis en jeu : pour des verres à base de Te, les T_g sont de l'ordre de 100-200°C, alors qu'elles augmentent d'environ 100°C pour des composés à base de Se et augmentent encore

pour des composés sulfurés [95]. C'est donc un paramètre à prendre en compte parallèlement aux critères de résistivité.

Le second paramètre thermique à prendre en compte est la stabilité thermique ΔT . Elle est définie comme la différence entre la température de début de cristallisation T_c et T_g . On peut l'observer clairement sur la courbe d'analyse calorimétrique différentielle présentée sur la figure II-19. Il représente la stabilité du verre envers la cristallisation et donc, son vieillissement. Il ne dépend que de la composition du verre à travers les phases cristallines les plus susceptibles d'y cristalliser (qui dépendent des conformations structurales les plus répandues dans la matrice vitreuse). Le verre est d'autant plus stable thermiquement que ΔT est grand. On a souvent intérêt à avoir un ΔT le plus large possible. Par exemple, s'il n'est pas possible d'obtenir le verre sous forme massive (comme pour des verres produits par trempe sur roue), une étape de densification préalable à son utilisation sera indispensable : le verre ne doit pas cristalliser lors de cette étape qui se réalise souvent par chauffage, sous pression, à des températures supérieures à T_g (afin de profiter du fluage du matériau).

II.3.b Vitrocéramisation et composites

La seconde approche est d'une philosophie assez différente de la première. Ici, il ne s'agit plus de travailler sur les propriétés de la matrice vitreuse seule mais de provoquer une cristallisation partielle du matériau afin de profiter à la fois des propriétés du verre et de celles de la phase cristalline, de manière à améliorer le facteur de performance ZT . Cette technique a déjà montré son efficacité dans des verres d'oxydes de type $SrTiO_3$ qui sont des matériaux récents mais bien connus [115]. Les verres de chalcogénures ne sont pas non plus en reste puisqu'il existe de nombreuses études et applications liées à leur vitrocéramisation (notamment dans le domaine de l'optique ou des mémoires à changement de phase [82]).

Il faut donc choisir habilement les composés vitreux initiaux afin d'y faire croître une phase avantageuse du point de vue thermoélectrique (électriquement très conductrice et avec un coefficient Seebeck le plus élevé possible). Dans ce cas, il faut

éviter d'avoir un verre trop stable envers la cristallisation. Selon le paragraphe précédent, on cherchera à obtenir un critère ΔT intermédiaire : ni trop petit ($< 20-30$ K), de manière à pouvoir contrôler précisément la cristallisation, ni trop grand non plus, sous peine de ne pas pouvoir la déclencher du tout (il existe certains verres si stables qu'ils ne cristallisent pas même avant la fusion).

Les composés biphasés sont susceptibles de montrer une amélioration considérable en comparaison des verres initiaux mais il est difficile de prédire précisément l'évolution de leurs propriétés. Lors d'une cristallisation, si le verre n'est pas dans les proportions stœchiométriques de la phase cristalline ainsi formée, sa composition évolue au fil de la cristallisation. Afin de découpler les deux effets, il est alors plus judicieux de fabriquer des matériaux composites, constitués de deux phases : une amorphe et une cristalline. En outre, cela permet d'avoir accès à une nouvelle classe de matériaux puisqu'on peut alors associer des phases amorphes avec des phases cristallines de compositions totalement différentes. L'étude de ces composites se révèle alors plus aisée, quelques modèles permettant d'évaluer les propriétés résultantes du composite à partir de celles de deux phases initiales.

Chacune de ces deux voies a ses avantages et ses inconvénients, et produit des matériaux de nature totalement différente, notamment sur le plan de la microstructure. Il est donc indispensable de les étudier toutes les deux afin d'en retirer les avantages pour des applications liées à la thermoélectricité.

CHAPITRE III : Méthodologie, Synthèses et Caractérisations

Dans cette partie, nous décrirons dans un premier temps les étapes de synthèse réalisées pour chaque type d'échantillon synthétisé au cours de ce travail. Les caractérisations structurales et physico-chimique (DSC, MEB et DRX) feront l'objet du paragraphe suivant. Les mesures des propriétés électriques et thermiques impliquées dans le facteur ZT seront au cœur du dernier paragraphe.

III.1 Synthèse des matériaux

III.1.a Synthèse par trempe classique

La fabrication d'un verre repose sur un élément essentiel : le refroidissement rapide d'un liquide en fusion, procédé appelé trempe. La voie classique consiste à faire fondre des éléments purs, préalablement pesés en quantité stœchiométrique, en ampoule de quartz scellée sous vide secondaire, puis de tremper cette ampoule dans de l'eau froide ou un liquide plus froid afin de la refroidir brutalement. Cette voie possède plusieurs inconvénients (le diamètre du tube limite la capacité de vitrification) mais a l'avantage de produire un lingot massif. Les synthèses par trempe classique de ce travail ont été réalisées essentiellement à l'Institut Charles Gerhardt à Montpellier. Décrivons à présent plus en détail la procédure qui a été mise en place.

Les matériaux sont fabriqués de manière systématique à partir d'éléments de haute pureté. Pour les éléments utilisés le plus régulièrement, nous avons utilisé : des billes de cuivre d'environ 1 mm de diamètre (99.9995%, Sigma-Aldrich), des billes de tellure (99.995%, 5NPlus), de l'arsenic sous forme de gros morceaux cristallins de forme irrégulière (99.99%, Goodfellow) et des billes de sélénium (99.99%, Sigma-Aldrich). Les éléments (de même que les échantillons de matériau) sont conservés en boîte à gants ou bien dans un dessiccateur sous vide. Après réduction en poudre (sauf pour le Cu dont les

billes sont coupées finement à l'aide d'une pince), les éléments sont ensuite pesés sur une balance Mettler-Toledo, dans les proportions déterminées préliminairement par calcul (pour un total typiquement de quelques g). Les éléments les plus sensibles à l'oxydation sont pesés directement en boîte à gants. Ils sont ensuite introduits dans les tubes qui serviront à la fusion du composé.

Des tubes en quartz à goulot (ce qui permet de sceller plus facilement et de minimiser les risques de rupture du quartz) de trois diamètres internes différents sont ensuite utilisés: 6, 8 et 11 mm et d'épaisseur 1 mm, comme montré sur la figure III-1 (à gauche). Les tubes sont d'abord nettoyés 1h dans un mélange acide HF-HNO₃-H₂O puis rincés et conservés dans une étuve. Ils sont ensuite chauffés au chalumeau, sous vide, pour dégazer et évaporer les dépôts de la surface intérieure. Le mélange de poudre est ensuite introduit dans un tube qui est monté sur la rampe à vide montrée dans la figure III-1 (à droite). Lorsqu'un vide secondaire est établi (environ 10⁻⁵ mbar), le goulot est chauffé à l'aide d'un chalumeau (butane/O₂) et est rétréci jusqu'à scellage complet.



Figure III-1 : A gauche, les différents tubes utilisés (de gauche à droite, le diamètre interne varie de 6 à 11 mm). A droite, le système de rampe à vide utilisé pour le scellage des tubes. La pompe secondaire associée fonctionne à la manière d'un piège froid et doit donc être régulièrement remplie d'azote liquide.

Les ampoules sont ensuite placées dans un four pour subir un programme thermique. Dans le cas des composés Cu-As-Te ou de verres proches, le programme en température utilisé, qui s'apparente au programme établi par Giridhar et al. [105], est resté approximativement le même et est décrit sur la figure III-2. La première étape consiste en une lente montée à 10K/h jusqu'à la température de palier. Elle est nécessaire pour deux raisons : tout d'abord, As ne fond pas mais se sublime à pression faible, entraînant une pression de vapeur pouvant faire éclater l'ampoule, et ensuite, une montée lente assure une meilleure homogénéité du verre (et donc une meilleure vitrification) grâce à une meilleure dissolution du Cu dans les autres éléments en fusion. Cette étape est suivie d'un palier d'une heure à 850°C durant laquelle les ampoules sont régulièrement agitées et retournées afin d'assurer l'homogénéité du liquide. La température redescend ensuite à environ 650°C, ce qui permet d'éviter la formation de bulles dans le liquide au moment de la trempe.

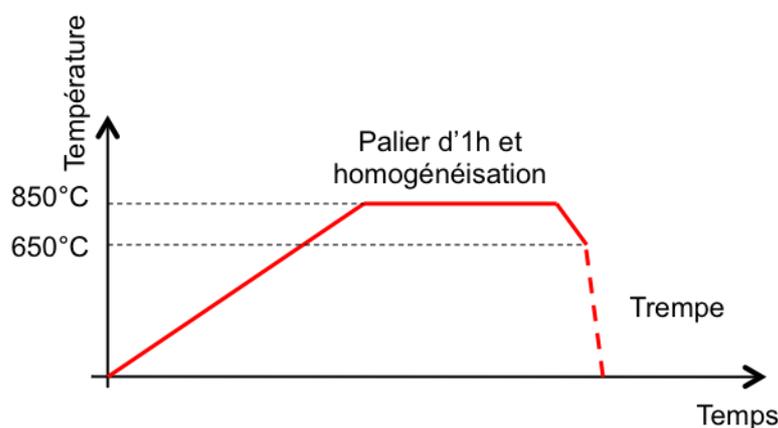


Figure III-2 : Programme thermique précédant la trempe pour des verres de type Cu-As-Te.

La dernière étape consiste à tremper l'ampoule dans un bac rempli d'eau glacée et salée (le sel en solution permet une meilleure dissipation de la chaleur). Cette dernière étape est critique et nécessite d'être réalisée de manière la plus reproductible possible. Il faut bien avoir conscience que la vitrification dépend de nombreux paramètres : non seulement la taille du tube (diamètre + épaisseur) mais également la masse de matériau à vitrifier. Il est préférable de minimiser la quantité de chaleur à évacuer. C'est pourquoi nous avons utilisé de faible masse de matière et un tube de faible diamètre afin de maximiser le rapport surface d'échange thermique/masse. Dans la pratique, pour les verres les plus difficiles à vitrifier, un tube de diamètre interne 6 mm a été utilisé pour des masses inférieures à 3g. On obtient alors un petit lingot

cylindrique tel que celui de la figure III-3 à gauche. Dans le cas contraire, même si une certaine épaisseur de matériau est vitrifiée, le cœur du lingot peut présenter des cristallites, comme le montre la figure III-3.

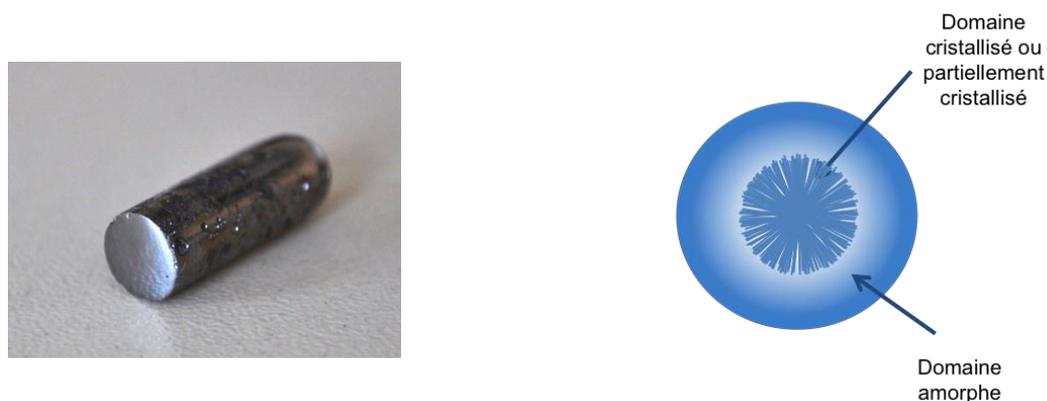


Figure III-3 : Image d'un lingot vitreux fini et coupé dans la tranche (à gauche) et représentation schématique en coupe d'un lingot trempé mais vitrifié de façon incomplète (à droite).

La dernière étape de fabrication d'un verre est un recuit consécutif à la trempe. En effet, à cause du refroidissement brutal lié à la trempe, le verre ainsi formé est fortement contraint mécaniquement. Ces contraintes sont responsables de la relative fragilité du matériau. Afin de s'en affranchir, on recuit l'ampoule contenant le verre à la température de transition vitreuse moins 10°C pendant 20 min et ceci, directement après la trempe.

III.1.b Synthèse par trempe rapide et densification

La seconde voie de synthèse est moins directe que la première : elle se déroule en deux étapes distinctes et ne s'avère utile que pour certains matériaux difficilement vitrifiables par trempe classique. Elle consiste dans un premier temps à réaliser une trempe rapide du matériau en le projetant en petite quantité sur une surface qui dissipe très rapidement la chaleur. En revanche, cette technique ne permet d'obtenir que des paillettes ou des rubans inutilisables pour caractériser leurs propriétés de transport, du fait de leur épaisseur bien trop faible. Afin d'obtenir un matériau massif, une étape supplémentaire de densification par Spark Plasma Sintering (SPS), une technique avancée similaire au pressage à chaud, s'avère nécessaire.

III.1.b.1 Les dispositifs de trempe sur roue

Dans ce projet, deux techniques de trempe rapide sur roue ont été à notre disposition : une technique « classique », simple roue et une technique plus élaborée à deux roues, chacune ayant ses avantages et ses inconvénients.

- Trempe sur roue ou melt-spinning

Le « melt-spinning » est une technique de trempe sur une roue métallique en rotation rapide. Un filet de matériau en fusion est envoyé sur la roue, ce qui permet d'atteindre des vitesses de trempe de l'ordre de 10^6 K/s (environ 1000 fois plus rapide qu'une trempe classique). Elle a été développée entre 1958 et 1961 par Robert Pond [116] et a fait l'objet d'une série de brevets, même si le concept actuel n'a été dégagé par Pond et Maddin qu'en 1969. Liebermann et Graham ont ensuite contribué à l'amélioration du procédé [117] en projetant le matériau liquide sur l'extérieur de la roue et non plus sur l'intérieur. Aujourd'hui, il est possible de fabriquer plusieurs types de matériaux commerciaux à l'aide de cette technique : alliages métalliques, magnétiques [118], ou encore de nombreux types de polymères comme le polyéthylène ou des polymères conducteurs plus avancés [119, 120] .



Figure III-4 : Dispositif de trempe sur roue présent à Nancy.

Le premier dispositif utilisé est le dispositif de l'Institut Jean Lamour (Nancy), présenté sur les figures III-4 et III-5. Le dispositif est situé dans une enceinte spécifique

préalablement mise sous vide puis remplie d'un gaz neutre (de l'argon dans notre cas) à une pression ajustable.

Le matériau – préalablement synthétisé par trempe classique – est disposé dans un creuset en quartz, percé en son extrémité, puis chauffé à l'aide d'un four à induction. Une surpression de gaz, déclenchée à la main avec une valve, peut ensuite éjecter un filet de liquide en fusion sur une roue en cuivre, d'un diamètre d'environ 20 cm, et dont on peut faire varier la vitesse radiale entre 10 et 50 m/s (ce qui correspond à une vitesse de rotation comprise entre 1000 et 6000 rpm). Les paillettes ou le ruban sont ensuite propulsés par la rotation de la roue jusqu'au récupérateur tubulaire que l'on aperçoit à gauche sur la figure III-4. Le four à induction est limité en courant et par conséquent, il est difficile de chauffer certains matériaux vitreux très résistifs. Pour pallier à ce problème, on choisit de recristalliser les matériaux afin qu'ils conduisent mieux le courant et s'échauffent donc plus rapidement. Dans ce dispositif, il est possible d'utiliser une quantité importante (plus de 10 g) de matériau vitreux. Il est important de bien choisir les paramètres expérimentaux afin d'éviter l'éjection de trop grosses gouttes de liquide qui conduisent à des paillettes qui ne sont pas correctement vitrifiées. Les creusets sont en quartz de diamètre intérieur 12 mm et d'épaisseur 2 mm. Le trou de sortie est percé à l'aide d'une perceuse à ultrason et fait 0,5 ; 0,8 ou 1 mm de diamètre. Afin d'optimiser la trempe, on place la sortie du creuset à la même distance de la roue que la taille du trou elle-même.

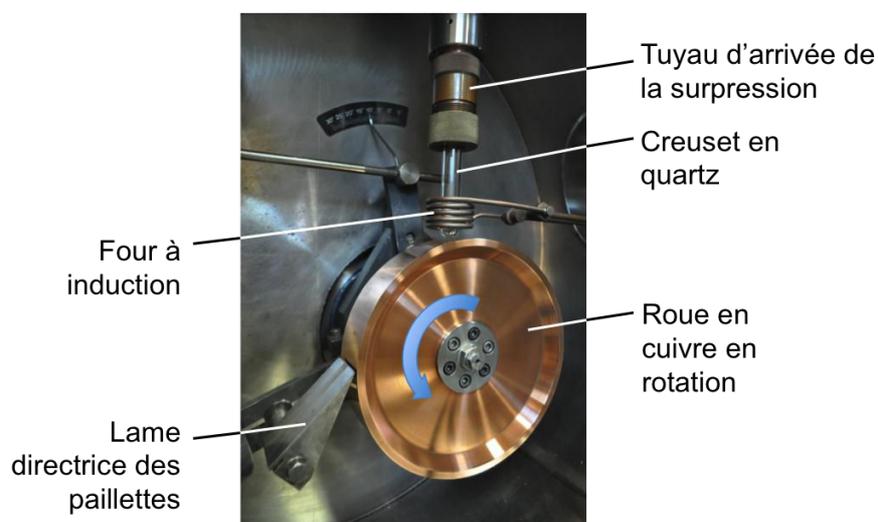


Figure III-5 : Fonctionnement du dispositif de trempe sur la roue de l'Institut Jean Lamour de Nancy.

Dans le melt-spinning classique, il est important d'insister sur le fait que seule une face des rubans/paquettes est en contact avec la roue. Donc une des deux faces est refroidie plus vite que l'autre. Pour des verres très proches de la limite du domaine vitreux, il est de ce fait possible de ne pas obtenir de paquettes complètement vitrifiées. Dans ce cas, nous avons recouru à la seconde méthode.

- Ultra-trempe : laminage à l'aide de deux roues

Le second dispositif, utilisé à Montpellier, est constitué de deux roues en cuivre de plus faible diamètre (environ 10 cm) que dans le premier cas et d'un système de chauffage du matériau dans un creuset, comme présenté sur la figure III-6. Il est disposé dans une boîte à gants sous une atmosphère inerte d'argon. En revanche, le matériau n'est plus propulsé sur la face d'une des roues mais entre ces deux roues, espacées de moins d'un millimètre. Cela permet, même si les vitesses des roues sont plus faibles (on passe de la dizaine de m/s à quelques m/s, du fait du plus petit diamètre), de refroidir efficacement le liquide en le laminant. Le four à induction est ici plus adapté aux verres résistifs car, entre la spire et le creuset se trouve un sur-creuset en graphite qui va chauffer très rapidement et transmettre la chaleur au creuset en quartz. La surpression est faite manuellement en appliquant un tuyau d'argon sur le haut du creuset. Une fois que le matériau est éjecté puis laminé, on le récupère en dessous des roues à l'aide d'un réceptacle en aluminium. Les paquettes finales ont une épaisseur comprise entre 45 et 80 μm .

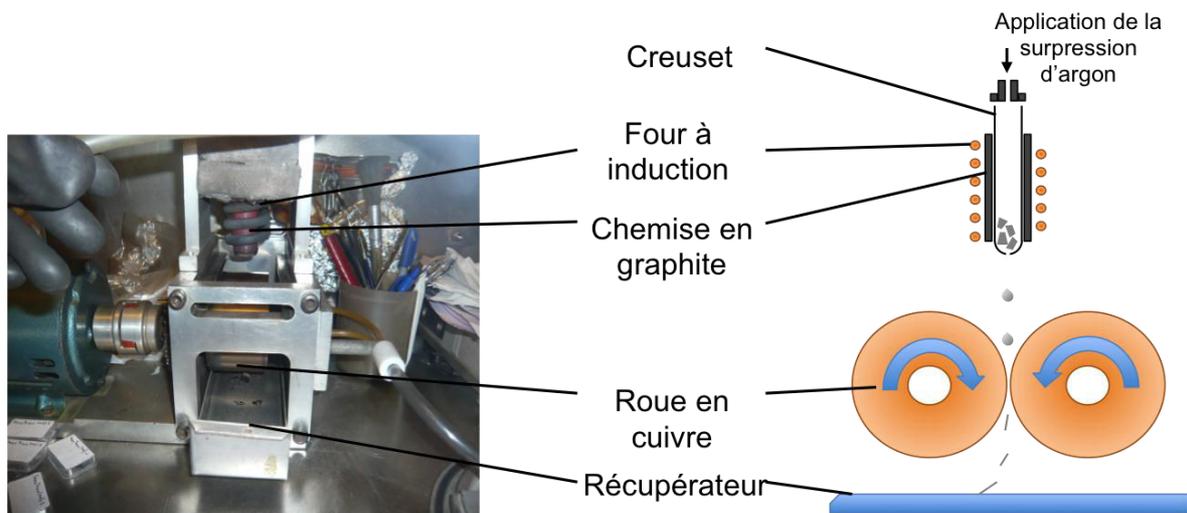


Figure III-6 : Dispositif d'ultra-trempe d'ICG Montpellier (à gauche) et son fonctionnement (à droite).

Le principal désavantage de cette méthode est qu'il n'est pas possible d'obtenir rapidement de grandes quantités de matériau vitrifié. Il est en effet nécessaire de faire tomber le liquide presque goutte à goutte afin que le laminage soit propre et éviter d'enrayer le mécanisme. Il est toutefois possible d'obtenir quelques grammes de matériau à l'aide de l'ultra-trempe en répétant plusieurs fois le procédé. La reproductibilité de l'opération est assurée tant que le matériau est expulsé goutte à goutte et non pas par jet.

III.1.b.2 La densification par Spark Plasma Sintering

- Principe

A la différence du pressage à chaud où l'énergie nécessaire à la densification est apportée thermiquement par chauffage d'une matrice (convection et rayonnement), le procédé SPS (spark plasma sintering) permet de chauffer directement la poudre par effet Joule pour densifier un matériau. Le frittage de poudre au moyen d'un courant électrique n'est pas une technique récente puisque les premières études sur le sujet datent des années 1930 (concept initié par Taylor [121]). En revanche, le procédé SPS n'a réellement été développé qu'à partir de 1960 par le groupe de Inoue [122]. L'intérêt majeur de cette technique est son extrême rapidité. En effet, grâce à l'action conjointe d'une pression uniaxiale et d'un courant électrique intense pulsé, le processus se déroule en quelques minutes alors que plusieurs heures sont nécessaires avec un pressage à chaud, pour obtenir un matériau de même densité. Dans le cas des matériaux cristallins, ces temps très courts permettent de conserver des microstructures très fines, ce qui rend cette technique incontournable pour la réalisation de composés nano-structurés [123-128]. Dans notre cas précis, elle s'avère également avantageuse puisque le temps de chauffage relativement court permet de s'affranchir d'une partie des phénomènes de cristallisation du verre.

Le procédé de frittage SPS est basé sur l'ensemble des phénomènes inhérents à l'utilisation de décharges électriques, c'est-à-dire la création de plasmas autour des particules [129]. Selon cette théorie, le plasma créé au niveau du contact de deux particules conduirait à la formation de ponts améliorant ainsi les phénomènes de

diffusion. En effet, ces plasmas contribueraient à porter localement à hautes températures les zones où ils se situent provoquant la vaporisation et la fusion de la surface des grains d'où la formation des jonctions intergranulaires nécessaires au frittage. Ce processus est expliqué sur la figure III-7. D'autres auteurs supposent également que ces plasmas élimineraient les impuretés de surface ce qui favoriserait la densification [130, 131]. Cependant, la formation des microplasmas n'a pas encore été clairement démontrée et fait encore à l'heure actuelle l'objet de nombreux débats.

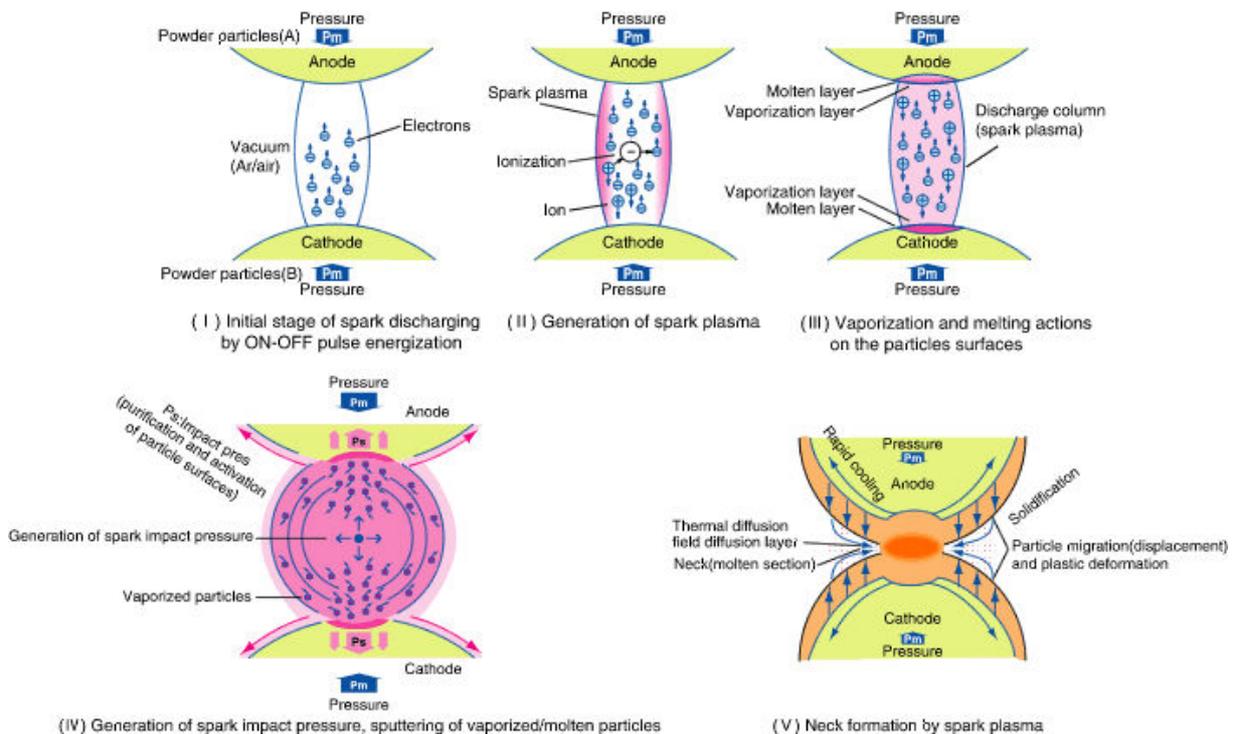


Figure III-7 : Création d'un plasma au niveau du contact entre deux particules d'après Tokita [132].

Dans le cas des verres, le processus de densification se déroule un peu différemment. Dès que la température approche la température de transition vitreuse T_g , le verre peut fluier sous pression : ce processus se déroule alors dans tout le matériau. Le verre peut alors se densifier sous l'effet de la pression. Il est nécessaire de rappeler que certains verres peuvent être particulièrement résistifs. Dans ce cas, le chauffage se fait par l'intermédiaire de l'échauffement de la matrice en graphite et on retrouve un procédé similaire à celui du pressage à chaud mais tout de même bien plus rapide.

La machine utilisée à IJL est un modèle Dr Sinter 515S, commercialisé par la société SPS Syntex Inc. (Figure III-8). Elle délivre un courant maximum de 1500 A et une

force maximale de 50 kN. Les expériences peuvent être conduites sous vide primaire, secondaire ou sous atmosphère d'argon.



Figure III-8 : SPS Dr Sinter 515S de SPS Syntex Inc. installé à l'IJL.

La densification de nos matériaux s'opère dans des matrices en graphite (Figure III-9-(a)) selon un protocole expérimental bien établi. Ces matrices supportent une pression maximale de 100 MPa. Le trou de la matrice ($\varnothing = 10,4$ mm pour donner des lingots frittés de 10 mm de diamètre) est chemisé d'un papier de graphite découpé aux dimensions exactes pour couvrir l'intérieur, le but étant de faciliter le démoulage. Le piston inférieur, une rondelle de graphite, le mélange des poudres micrométriques, une rondelle de graphite et le piston supérieur y sont ensuite successivement introduits.

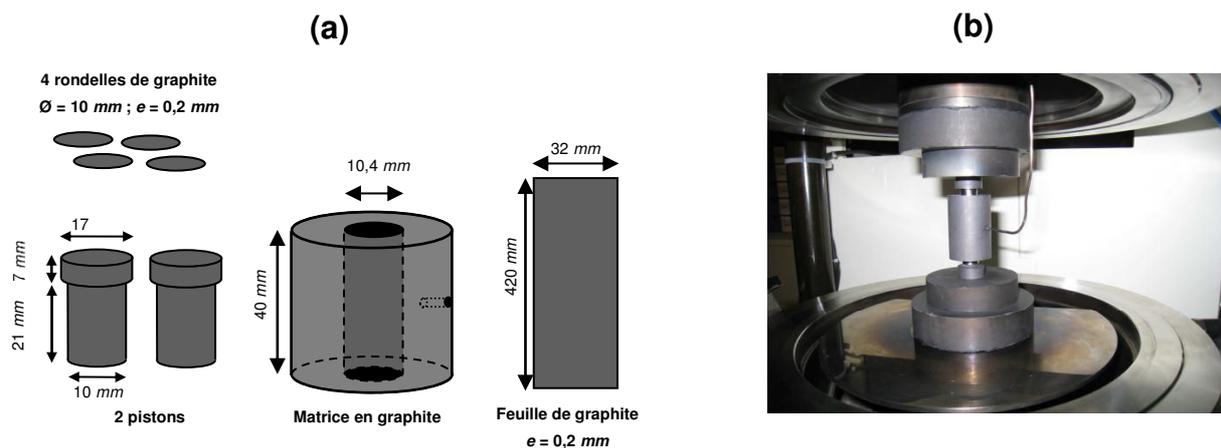


Figure III-9 : (a) Schéma des matrices, des pistons et des feuilles de graphite utilisés ainsi que leurs cotes (b) photographie de la matrice installée dans la chambre de frittage. Le thermocouple est inséré dans le trou latéral pour contrôler la température au plus près de la poudre.

L'ensemble est placé dans la chambre du SPS comme indiqué sur la figure III-9-(b) et le thermocouple servant à la régulation de la température est positionné dans le trou latéral percé dans la matrice. Un vide primaire est ensuite fait dans l'enceinte, suivi du processus de densification. Un seul type de programme en température a été utilisé pour la densification des poudres de verres. Il consiste en une montée en deux étapes : une partie rapide à environ 100 K/min puis une seconde partie d'une minute à 50 K/min pour arriver jusqu'à la température de frittage. Pour déterminer cette dernière, plusieurs essais ont été nécessaires car une température trop basse entraîne une mauvaise densification des poudres (la pastille résultante se « délamine », c'est à dire que des couches successives de matériau, perpendiculaires à la direction de pressage, ne présentent aucune cohésion) et une température trop haute risque de faire cristalliser le verre. Dans la pratique nous avons utilisé des températures autour de $T_g + 10$ ou 15°C (il ne faut toutefois pas oublier qu'on est alors sous pression et que T_g varie avec la pression) avec des paliers relativement courts (1 ou 2') pour les verres, très sensibles à la cristallisation. La dernière étape du frittage est une isotherme à plus basse température pour faire office de « recuit » comme dans le cas de la synthèse par voie classique. Le programme type est résumé sur la figure III-10.

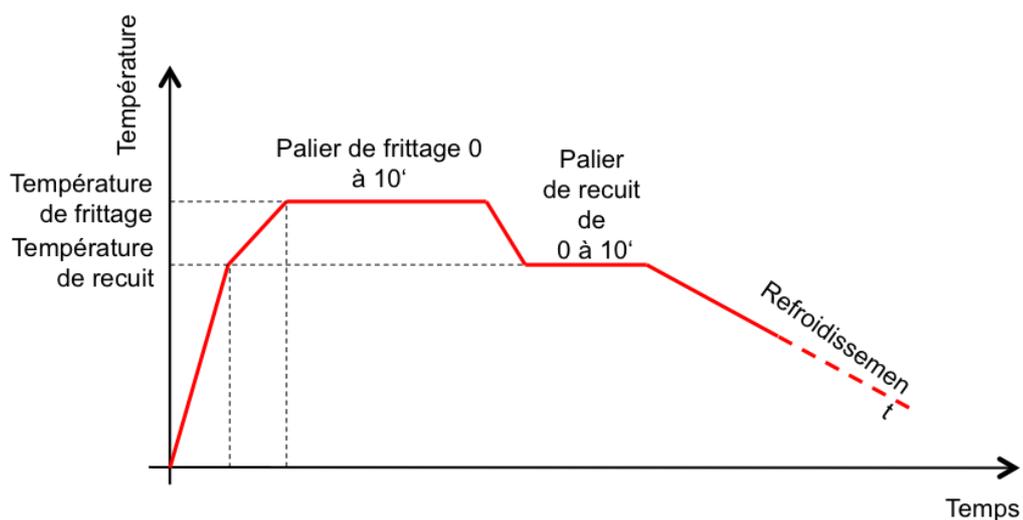


Figure III-10 : Programme en température type pour le frittage d'un verre de chalcogénure.

III.1.c Fabrication des vitrocéramiques et composites

La fabrication de vitrocéramiques et de composites est relativement semblable au frittage d'un verre simple. Seules les températures de palier diffèrent et l'étape de recuit

est volontairement omise car dans les deux cas, la microstructure biphasée permet d'obtenir des propriétés mécaniques améliorées, du fait d'une meilleure cohésion du matériau. Le nouveau programme de température est décrit sur la figure III-11.

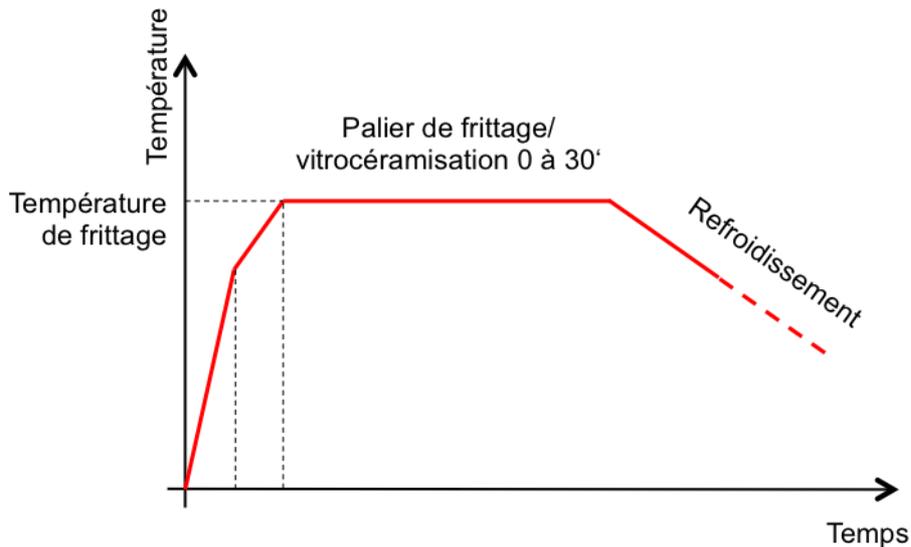


Figure III-11 : Programme en température dans le cas d'une vitrocéramique ou d'un composite.

Dans le cas des vitrocéramiques, on fera particulièrement attention à l'utilisation de poudres parfaitement vitreuses : le but est de ne pas avoir de germes cristallins afin de ne pas perturber la cinétique de cristallisation du verre. Dans ce cas, la température de frittage et le temps de palier à cette température sont des paramètres particulièrement importants. Ce sont eux qui déterminent la fraction cristalline finale. Il est donc avantageux de choisir une température suffisamment haute pour déclencher la cristallisation mais suffisamment basse pour pouvoir contrôler la fraction cristalline avec la durée de l'isotherme. En général, on choisit cette température plus haute que T_g d'une valeur dépendant fortement du critère de stabilité thermique ΔT , avec des temps de palier qui peuvent varier de 0' à 30'. Par exemple, dans le cas d'un verre Cu-As-Te avec un ΔT de 40°C, un palier à $T_g+15^\circ\text{C}$ suffit, tandis que pour un verre Si-As-Te avec un ΔT de plus de 60°C, il est nécessaire de vitrocéramiser à $T_g+50^\circ\text{C}$. Dans la pratique, il est préférable d'utiliser des verres avec des critères ΔT peu élevés, car dans le cas contraire, le verre devient très fluide avant cristallisation et coule sur les pistons en graphite du fait de la pression appliquée.

Dans le cas des composites, une température inférieure (ou un palier plus court) peut convenir. Comme le verre doit fluer pour englober les cristaux, selon le processus

décrit sur la figure III-12, les paramètres optimaux peuvent dépendre de la fraction volumique. Si la fraction volumique de verre est élevée, des paramètres similaires à ceux de la densification d'un verre seul peuvent suffire. En revanche, lorsque la fraction volumique cristalline est élevée, il est indispensable d'allonger la durée du palier pour laisser le temps au matériau vitreux de bien enrober les cristaux de l'autre phase. Dans la pratique, il est difficile de densifier un composite au dessus de la fraction 50:50 sans attenter à la cohésion mécanique de la pastille.

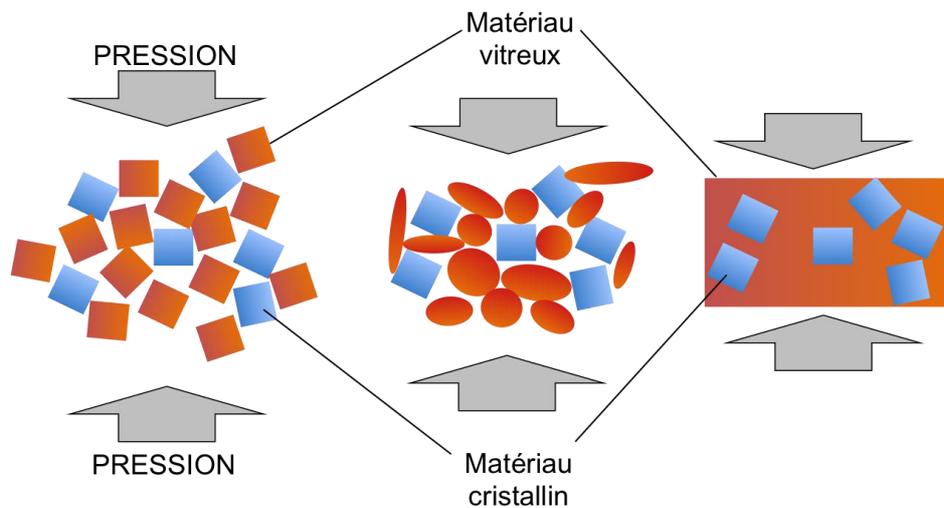


Figure III-12 : Étapes de formation d'un composite (matériau vitreux-matériau cristallin) par SPS. De gauche à droite, la température augmente, puis au palier de température, le verre flue jusqu'à enrober les cristaux.

III.2 Caractérisations structurales, physico-chimiques et thermiques des matériaux

III.2.a Diffraction par les rayons X (et neutrons)

Les échantillons et les poudres produits dans le cadre de ce travail ont tous été analysés par diffraction des rayons X sur poudre (DRX). Il s'agit d'étudier les angles de diffusion en réflexion des rayons X par le nuage électronique de la structure des composés. Pour les matériaux vitreux, puisqu'il n'y a pas de diffraction des rayons à

proprement parler (comme pour un matériau cristallin), on devrait donc plutôt parler de diffusion de rayons X.

Grâce à cette différence de comportement, vis à vis des rayons X, entre les deux types de matériaux, il est possible d'utiliser la DRX afin de vérifier l'état vitreux des composés. Dans le cas d'un cristal, on obtient un diffractogramme caractérisé par une distribution de pics fins et caractéristiques de la structure cristallographique du composé (le premier diffractogramme de la figure III-13). Dans le cas d'un matériau vitreux, le diffractogramme résultant présente des formes aplaties et très peu marquées, comme sur la figure III-13. Et dans le cas d'un matériau intermédiaire (un verre partiellement cristallisé par exemple), on observe des pics de taille modérée superposés à un diffractogramme de matériau amorphe. Ces caractéristiques constituent par conséquent un critère qui permet d'évaluer la nature vitreuse ou cristalline du matériau étudié. En revanche, il ne faut pas omettre le fait que ce critère n'est pas absolu : il ne permet ni de mettre en évidence de très petites quantités de phase cristalline dont les pics sont noyés dans le signal, ni de considérer les domaines nanométriques dont la largeur de pic est très grande. Ainsi, lorsque nous parlerons de matériau amorphe dans la suite, cela signifiera amorphe au sens de la DRX.

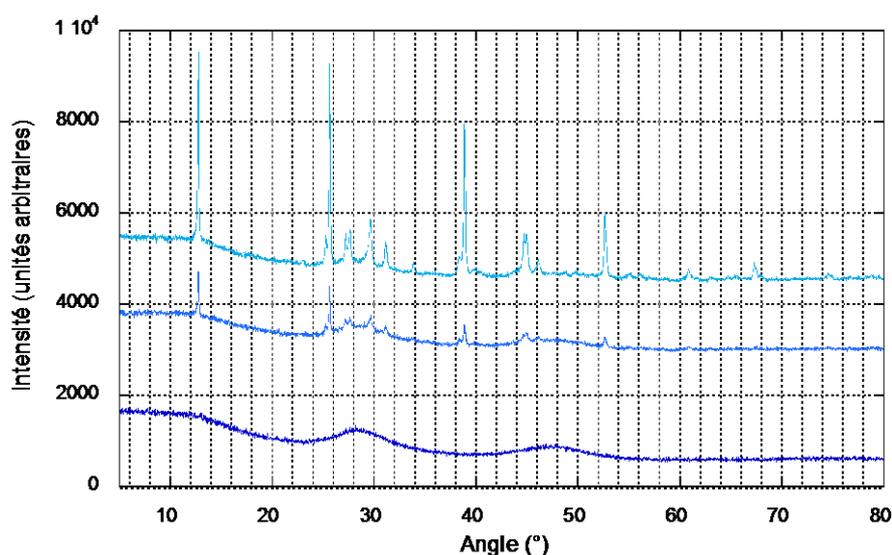


Figure III-13 : Diffractogrammes X obtenus pour (de haut en bas) un matériau cristallin, un verre partiellement cristallisé et un verre vitreux au sens de la DRX.

Le premier diffractomètre, utilisé à Montpellier, est un X-PERT PRO II de Philips, en configuration $\theta/2\theta$. L'anode de travail en cuivre génère une longueur d'onde typique $\lambda_{K\alpha 1} = 1,540560 \text{ \AA}$, équipé d'un monochromateur et travaillant avec un tension

d'accélération de 40kV pour un courant de 30 mA. Le second diffractomètre, utilisé à Nancy, est un modèle D8 Advance de Philips de géométrie Bragg-Brentano en configuration $\theta/2\theta$. L'anode est également une céramique de cuivre. Le monochromateur primaire (Vario 1) est un cristal de germanium orienté (111) permettant de discriminer la raie $K_{\alpha 1}$ de la raie $K_{\alpha 2}$.

Pour l'analyse, l'échantillon peut être préparé de deux manières : soit en fixant le solide plan et poli sur le support échantillon avec une pâte adhésive, soit à partir de poudre broyée finement et dispersée de façon uniforme sur un support en silicium cristallin orienté avec quelques gouttes de cyclohexane. L'échantillon plan est installé directement sur le porte-échantillon (à Montpellier) ou bien dans un magasin 15 positions (à Nancy) puis placé automatiquement par un passeur d'échantillon au centre du cercle goniométrique, de façon univoque. Dans le second cas, il peut être animé d'un mouvement de rotation perpendiculaire au plan de diffusion, afin de moyenniser le signal en cas d'inhomogénéité de répartition. La source est fixe, l'échantillon est animé d'une rotation θ , tandis que le détecteur est animé d'une rotation de 2θ .

Certaines études de diffraction (particulièrement en termes de cristallisation des verres) ont également été réalisées sur le diffractomètre à neutrons D1B (à l'Institut Laue-Langevin de Grenoble). Dans ce cas, les neutrons sont diffusés non plus par les nuages électroniques mais par les noyaux du composé. En outre, l'étude se fait en transmission des neutrons et non plus en réflexion. La puissance de la source permet alors d'enregistrer des spectres en une minute environ et il est alors possible de faire de la thermo-diffraction ou diffraction en température (cf. annexe A-2 pour plus de détail).

III.2.b Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique d'analyse thermique qui mesure les différences d'échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence (souvent un creuset vide). Elle permet de déterminer les transitions de phase d'un matériau et par conséquent est indispensable pour l'étude des verres de

chalcogénures. Elle donne notamment accès aux températures caractéristiques suivantes :

- la température de transition vitreuse T_g , qui est une transition de second ordre (c'est-à-dire sans chaleur latente à la transition). Elle se traduit par un décalage du signal dans le sens endothermique, comme montré sur la figure III-14. Comme nous l'avons dit précédemment, c'est une transition associée au passage de l'état de verre à l'état de liquide surfondu : c'est la température à partir de laquelle le verre devient facilement déformable et gagne en fluidité jusqu'à l'étape suivante.

- la cristallisation (qui peut se dérouler en plusieurs étapes). La cristallisation, correspondant à un réarrangement de la structure atomique vers une configuration plus stable, est exothermique.

- la température de fusion, qui peut également se dérouler en plusieurs étapes selon les cristallisations ayant eu lieu. Ce paramètre n'est pas d'un grand intérêt dans le cadre de ce travail. Cette transformation est, elle, endothermique.

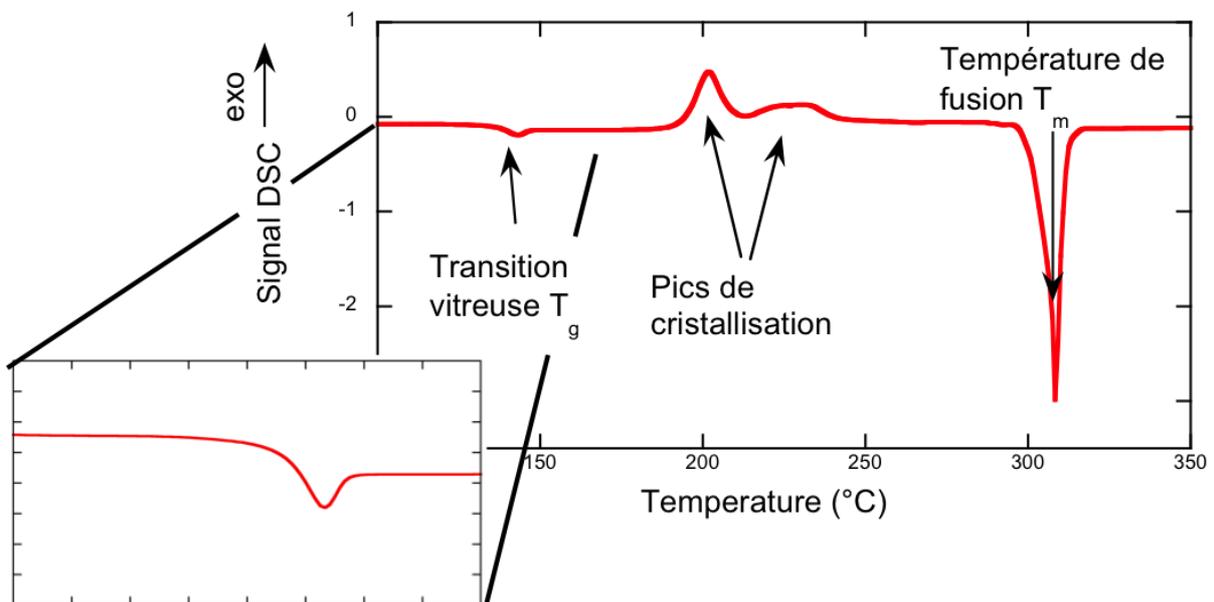


Figure III-14 : Signal obtenu pour un verre de chalcogénure, montrant les transformations caractéristiques (la transition vitreuse, les étapes de cristallisation et la fusion).

En faisant varier les vitesses de chauffe pour un même échantillon, il est également possible d'accéder aux énergies d'activation de certaines transformations.

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un dispositif Mettler Toledo DSC-1, sur des échantillons réduits en poudre pour une masse d'environ 6 à 9 mg, dans des creusets en aluminium scellés et sous atmosphère inerte. Dans la pratique, nous avons utilisé une vitesse de chauffe standard de 10 K/min, parmi une gamme disponible de 5, 10, 20 et 40 K/min.

III.2.c Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe du microscope électronique à balayage est basé sur les interactions électrons-matière. Un canon à électrons bombarde le matériau à observer et l'échantillon va ainsi émettre plusieurs types de rayonnement. Citons parmi les plus couramment exploités : les rayons X pour l'analyse chimique, les électrons rétrodiffusés (entre 1 et 200 nm de profondeur) pour le contraste chimique et les électrons secondaires (entre 1 et 10 nm de profondeur) pour la topographie de surface.

L'interaction du faisceau primaire avec des atomes de l'échantillon cause aussi des transitions dans les couches électroniques (K, L, M) et entraîne l'émission de rayons X dont l'énergie est caractéristique de l'élément parent. La détection et la mesure de l'énergie permettent une analyse élémentaire des éléments en présence (EDS : spectroscopie des rayons X en dispersion d'énergie). L'EDS peut fournir une analyse qualitative rapide ou, en employant des échantillons standards de référence, une analyse quantitative de la composition élémentaire sur une profondeur de l'ordre de 1 à 2 microns.

Les électrons rétrodiffusés (BSE pour Back-Scattered Electrons) sont des électrons du faisceau primaire qui sont «réfléchis» par les atomes dans le solide. Le contraste dans l'image produite est déterminé par le numéro atomique Z des éléments dans l'échantillon. L'image montrera donc la distribution des différentes phases chimiques présentes dans l'échantillon. Puisque ces électrons sont émis à partir d'une poire d'interaction plus large que le faisceau, la résolution de l'image ne peut pas être aussi bonne que pour les électrons secondaires. A partir de l'analyse de ce signal, il est également possible d'effectuer une cartographie élémentaire qualitative d'une partie de la surface.

Les électrons secondaires (SE) sont émis des atomes situés à la surface supérieure de l'échantillon et reproduisent une image aisément interprétable de la surface. Le contraste dans l'image résulte d'une modification de la luminosité du tube cathodique en fonction de l'angle d'incidence des électrons, conduisant à l'obtention d'une image topographique de la surface. Une forte résolution de l'image peut être obtenue en raison du petit diamètre du faisceau d'électrons primaires.

Nos analyses ont été très majoritairement réalisées sur un MEB équipé d'un canon à émission de champ de marque Philips (MEB-FEG XL30), muni d'un système EDS, installé à l'Institut Jean Lamour à Nancy. L'observation des matériaux massifs a été réalisée soit sur un petit morceau fracturé du lingot, soit sur une pièce polie avec, généralement, des tensions de 5 keV en SE, 20 à 25 keV en BSE et une distance de travail de 5.3 mm (qui est la distance de travail optimale pour le détecteur EDS de ce dispositif).

III.3 Mesure des propriétés thermoélectriques des matériaux

III.3.a Conductivité thermique par la méthode LASER Flash

- Principe de mesure

Pour des températures supérieures à la température ambiante, les pertes thermiques par radiation (qui varient en T^3) deviennent dominantes, rendant les méthodes de type stationnaires pour déterminer la conductivité thermique inutilisables. Parmi les méthodes alternatives, la méthode flash, initialement développée par Parker [133], constitue la méthode indirecte de mesure la plus utilisée. C'est une méthode dynamique qui permet de déterminer la diffusivité thermique $a(T)$, d'échantillons solides, pulvérulents ou liquides. La conductivité thermique du matériau est alors déterminée via la relation :

$$\lambda(T) = a(T) \cdot \rho(T) \cdot C_p(T) \quad (\text{III.1})$$

où $C_p(T)$ est la chaleur spécifique massique à pression constante et $\rho(T)$ la masse volumique. Cette dernière est calculée suivant la relation bien connue :

$$\rho(T) = \frac{m}{V(T)} \quad \text{(III.2)}$$

où m est la masse sèche du solide et $V(T)$ son volume.

Le principe de la méthode flash consiste à exciter thermiquement, à l'aide d'un laser ou d'une lampe flash (lampe au néon par exemple), la face avant d'un échantillon solide cylindrique (en général) d'épaisseur faible e et de rayon r_e . Celui-ci doit être opaque à la longueur d'onde du laser, homogène, isotrope et de propriétés thermophysiques constantes. Placé initialement en conditions isothermes, l'excitation se fait au moyen d'une impulsion de chaleur de densité d'énergie uniforme. La partie irradiée forme un disque de rayon $r > r_e$. Suite à son échauffement, l'échantillon est soumis à des pertes thermiques sur ses trois faces. Ces dernières sont caractérisées par trois coefficients d'échange (h_1 sur la face avant, h_2 sur la face arrière et h_3 sur la face latérale), chacun étant supposé constant dans le temps et uniforme sur la face où il s'applique.

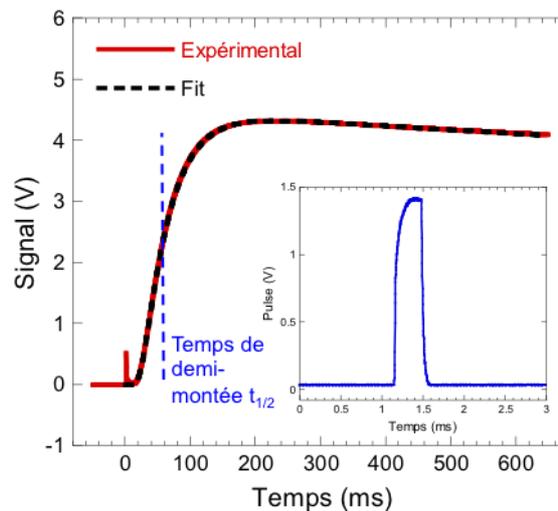


Figure III-15 : Thermogramme type obtenu lors d'une mesure de diffusivité thermique. Le signal est proportionnel à la température de la face arrière. Le pic qui apparaît à $t=0$ est un artéfact électronique dû à l'impact laser sur le couvercle. Le signal généré par le pulse laser est présenté en insert.

La détermination de la diffusivité est faite à partir de l'évolution temporelle de la température de la face arrière du matériau, appelé thermogramme (Figure III-15). Plusieurs modèles thermiques ont été proposés pour décrire le thermogramme issu d'une expérience flash.

Dans le cas idéal où il n'y a aucune perte thermique (cas adiabatique) et où l'impulsion laser est instantanée (distribution temporelle de Dirac), Parker [133] a montré que la diffusivité thermique s'exprime par :

$$a = 0.139 \frac{e}{t_{1/2}} \quad (\text{III.3})$$

où $t_{1/2}$ représente le temps de demi-montée en température du thermogramme (temps nécessaire pour atteindre la moitié de la température maximale) et e l'épaisseur de l'échantillon.

L'influence des pertes radiatives ou convectives et de la largeur de l'impulsion d'énergie sur la détermination de la diffusivité a été étudiée par plusieurs auteurs (Cowan [134, 135], Cape et Lehman [136], Josell et al [137], Faure [138], Jamet et al. [139], Clark et Taylor [140], Blumm et Opfermann [141]). Des méthodes d'identification plus élaborées, utilisant exclusivement la partie ascendante du thermogramme, ont été développées par Degiovanni [142] (méthode des temps partiels), Maillet et al. [143], Balageas [144] ou encore Degiovanni et Laurent [145] (méthode des moments temporels partiels). Dans la liste des modèles implémentés sur le dispositif utilisé, nous avons retenus principalement deux modèles : le modèle de Cowan [134, 135] et le modèle de Cape-Lehman révisé [136, 141], tous les deux incluant une correction de la forme du pulse d'énergie. Le premier considère un transfert thermique unidirectionnel et prend en compte les pertes radiatives sur les faces avant et arrière ($h_1 = h_2$ et $h_3 = 0$). Le second considère un écoulement bidimensionnel et des pertes radiatives sur les trois faces ($h_1 = h_2 = h_3$). Ces deux modèles intègrent aussi des corrections à la largeur finie et à la forme de l'impulsion laser. Le modèle de Cowan a été utilisé dans la majorité des cas, nos échantillons ayant en général des épaisseurs inférieures à 2 mm (les pertes de

chaleur au niveau de la tranche restent alors négligeables). Pour des échantillons plus épais, le modèle de Cape-Lehmann est plus approprié. Nous n'avons pas souhaité détailler ici ces modèles mais le lecteur désirant avoir une vision plus complète peut se référer aux articles cités.

- Protocole expérimental

Les mesures présentées dans les chapitres suivants (IV et V) ont été réalisées sur un laser flash LFA 427 commercialisé par Netzsch (Figure III-17). Le schéma du dispositif de mesure est reproduit sur la figure III-17. Le pulse thermique est délivré par un laser solide Nd:GGG (néodyme : gallium-gadolinium-garnet) de longueur d'onde $\lambda = 1064$ nm et de puissance maximale 20 J/impulsion, connecté au système par une fibre optique. L'élévation de la température de la face arrière du composé est relevée par un détecteur infrarouge (InSb à filtre Ge) refroidi à l'azote liquide. Le porte-échantillon en alumine soutenant le matériau par trois ergots est introduit dans un support tubulaire également en alumine qui, une fois la chambre fermée, est centré dans le four.

L'ensemble est conçu pour minimiser le contact porte-échantillon/matière et ainsi réduire les pertes thermiques par conduction, mais aussi pour assurer une irradiation laser uniforme et totale de la face avant de l'échantillon. Le diamètre du faisceau laser utilisé est, en effet, supérieur au diamètre interne du porte-échantillon. Pour ne pas endommager le détecteur ou perturber le signal, la partie du faisceau laser non absorbée par le composé et non masquée par le porte-échantillon est bloquée par un capot en SiC recouvrant l'assemblage en alumine (Figure III-16). Un premier thermocouple, placé au niveau des éléments chauffants, permet de réguler la température du four. Un second, fixé au plus proche de l'échantillon, assure une mesure précise de la température du matériau. Une circulation d'eau (1 L/min) tempérée imposée à la base du four permet de prévenir tout risque de surchauffe. Une interface de contrôle dans laquelle sont entrés les paramètres laser et échantillon, permet de gérer la mesure selon deux modes : manuel ou automatique. Nous avons généralement travaillé en mode automatique en renseignant les conditions dans un programme (dimensions - pas de température 15 ou 25°C - rampe de chauffe 5 K/min - largeur de pulse 0,3 ms - durée entre chaque pulse 1 min - tension du laser 430 V). Le logiciel gère

automatiquement les différents paramètres relatifs à la qualité des enregistrements (gain, diaphragme, durée d'acquisition) et assure une bonne reproductibilité des mesures en répondant à de nombreux critères (écart à la température de consigne $T < 0.5 \text{ K}$ stabilité en $T < 0,3 \text{ K}/30\text{s}$ – stabilité de la ligne de base $< 1 \text{ V}/10\text{s}$). Les mesures ont été conduites sous une atmosphère protectrice d'argon (flux 75 ml/min) après trois cycles de pompage-remplissage successifs pour limiter au maximum la teneur en oxygène.

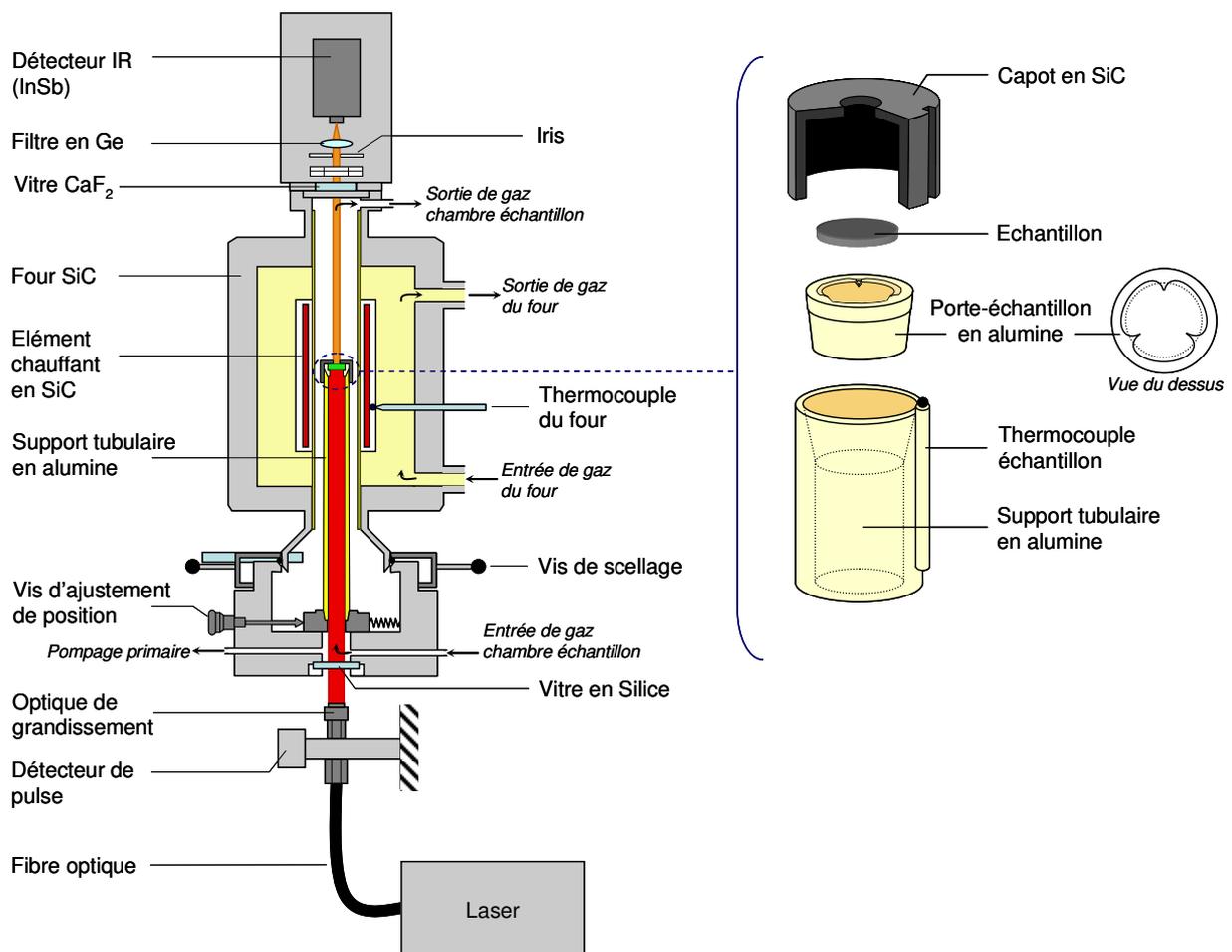


Figure III-16 : Schéma du dispositif de mesure de la diffusivité thermique (LFA 427 Netzsch).

Compte tenu de la précision apportée par cet appareillage, la préparation des échantillons doit évidemment être menée de manière rigoureuse afin de minimiser les incertitudes de mesure dues à l'opérateur. Les pastilles, d'épaisseur e , ont été découpées avec une scie à fil diamanté dans les lingots issus de la trempe ou du frittage ($0,8 < e < 1.2 \text{ mm}$ et $\varnothing \sim 10 \text{ mm}$ ou bien des carrés $6 \times 6 \text{ mm}^2$).



III-17 : Photographie du dispositif LFA 427 (Netzsch) utilisé à l'IJL-Nancy.

Parmi les différents porte-échantillons dont nous disposons, nous avons opté pour celui de $\varnothing=10$ mm afin d'éviter des étapes supplémentaires d'usinage des pièces. Les surfaces ont été polies avec une grande précision ($\Delta e \leq 0,02$ mm) et les dimensions vérifiées au pied à coulisse en 5 points minimum. Pour limiter les effets de réflexion dus à l'éclat métallique de nos composés, les deux faces ont été recouvertes d'une couche de graphite fine et homogène (épaisseur idéale : 5-10 μm) à l'aide d'un spray. La technique du sablage peut aussi être utilisée si le matériau est opaque et non fragile. Dans le cas où il serait transparent à la longueur d'onde du laser, divers types de revêtement constituent une alternative au spray graphite (or, platine...) mais il est impératif que la couche déposée adhère parfaitement au substrat et tienne en température. Lors de la mise sous atmosphère protectrice, il est primordial d'insérer doucement le gaz dans la chambre échantillon pour ne pas déloger la pastille de son emplacement. Il existe néanmoins un risque imprévisible qu'une légère surpression contenue dans les tuyaux déplace l'échantillon voire même le fasse tomber du porte-échantillon. En outre, une vérification de l'alignement du faisceau laser mais surtout un nettoyage régulier des vitres de protection (CaF_2 et silice) doivent être assurés.

L'estimation de la conductivité thermique nécessite, en outre, la connaissance de l'évolution en température de la chaleur spécifique et de la masse volumique. Cette dernière a été déterminée suivant l'équation (III-2). Le volume a été estimé à partir des

dimensions géométriques de la pièce densifiée à température ambiante. Nous avons négligé toute dépendance en température du volume ($V = \text{constante}$).

-Mesure de la chaleur spécifique C_p :

Les mesures de chaleur spécifique ont été réalisées sur un système commercial Netzsch (DSC 404 F3 Pegasus). Ce système étant à proprement parler une ATD plus qu'une DSC (on mesure précisément la différence de température entre les creusets échantillon et référence afin d'en déduire le flux thermique), la mesure de C_p requiert des précautions drastiques si on cherche à obtenir une mesure fiable. En effet, pour ce type de dispositif le calcul de C_p est permis, à condition de remplir les hypothèses de géométrie qui permettent de simplifier les équations pour aboutir à la chaleur spécifique.

Une analyse requiert un minimum de trois expériences réalisées dans les mêmes conditions (même programme de température, même débit de gaz, mêmes creusets). On procède tout d'abord à l'enregistrement du signal pour des creusets vides afin de corriger la ligne de base des signaux DSC suivants. Cette expérience est réalisée au moins deux fois pour vérifier la stabilité de la ligne de base. Un standard (Al_2O_3 cristallin = saphir) puis l'échantillon sont ensuite mesurés. Il est important de choisir les masses de la référence de l'échantillon afin de respecter du mieux possible un produit mC_p le plus proche possible entre les deux analyses. Cette précaution permet d'assurer un signal équivalent entre les deux mesures et ainsi d'assurer une meilleure fiabilité du calcul de C_p . Nous avons utilisé des creusets en platine contenant un sous-creuset en alumine et un débit d'argon de 70 ml/min. La méthode ASTM E 1269 a été retenue pour extraire les valeurs de C_p . Elle nécessite la présence d'une isotherme en début et en fin de mesure et assure une meilleure précision grâce à un terme de correction de dérive de la ligne de base. Cette dérive peut en effet intervenir dès lors que le système de mesure s'écarte des conditions de départ (mesure en fin de journée, position du creuset).

Souvent, pour les matériaux cristallins, on se sert de la loi de Dulong-Petit pour évaluer grossièrement la chaleur spécifique massique à haute température, C_p , du composé. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$C_p = \frac{3n \cdot N_a \cdot k}{M} \quad (\text{III.4})$$

où n est le nombre d'atome par formule chimique, N_a le nombre d'Avogadro (mol^{-1}), k la constante de Boltzmann (J/K) et M la masse molaire (g/mol) par formule chimique. Cette loi ne dépend donc que de la composition du matériau. Dans le cas des verres et des vitrocéramiques, il est impératif de mesurer directement C_p , puisque l'on s'écarte notablement de la loi de Dulong et Petit, du fait de la relative anharmonicité du réseau vitreux comme le montre la figure III-8. La figure III-18 présente les chaleurs spécifiques d'un verre et d'une vitrocéramique de même composition : les courbes présentent un écart non négligeable. Ici en principe, Dulong-Petit donne C_v et non C_p . Les deux diffèrent d'une certaine quantité dans les solides qui dépend de B (module de compression) et du coefficient de dilatation thermique. Cela peut (en partie seulement) expliquer l'écart observé. On observe également la transition vitreuse aux alentours de 130°C . Les points en dessous de 50°C ne sont pas parfaitement fiables du fait du dispositif expérimental lui-même.

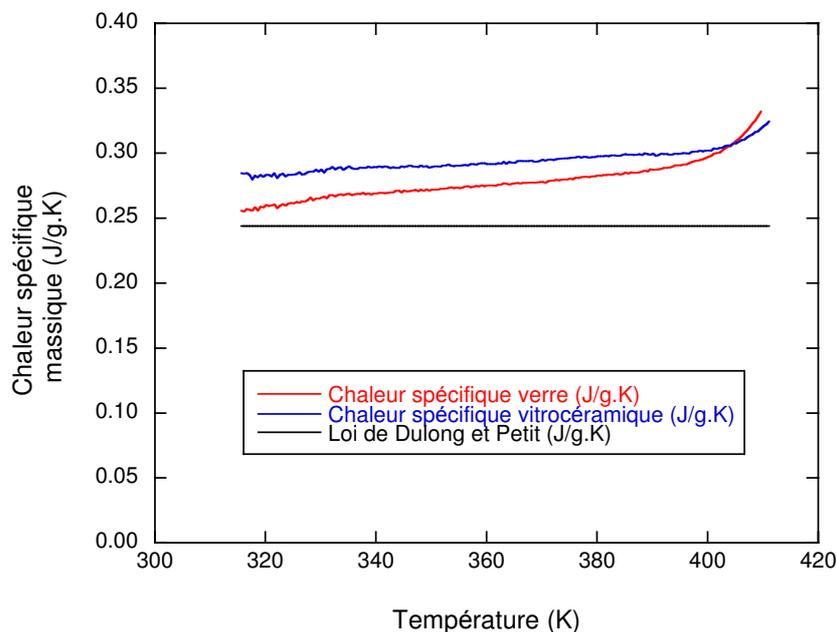


Figure III-18 : Mesures de chaleur spécifique pour une verre (en rouge) et une vitrocéramique (en bleu).

L'erreur de la mesure totale de la conductivité thermique est d'environ 10 %, répartie entre les trois propriétés. La chaleur spécifique C_p donne une précision d'environ 5 % (c'est la plus élevée du fait des précautions à respecter dans le protocole de mesure). Le reste de l'incertitude est réparti entre la densité et la diffusivité

thermique et provient principalement de l'erreur sur la mesure des dimensions de l'échantillon.

III.3.b Résistivité et pouvoir thermoélectrique

- Principes de mesures

La meilleure méthode pour mesurer la résistivité électrique dans un matériau massif à faible résistivité électrique (métal ou semi-conducteur dégénéré) est une méthode quatre pointes colinéaires (à ne pas confondre avec la méthode quatre pointes de Van der Pauw). Deux sondes aux extrémités du matériau servent à faire traverser un courant I et deux autres sondes situées entre les deux premières permettent de mesurer la différence de potentiel électrique résultante ΔV . On travaille sur un cylindre à base rectangulaire ou circulaire sur lequel les électrodes sont placées comme présenté sur la figure III-19. Cette méthode à quatre contacts permet de s'affranchir des résistances de contact. La résistivité électrique ρ peut alors se calculer de la manière suivante à partir des mesures obtenues sur ΔV et I :

$$\rho = \frac{\Delta V S}{I l} \quad (\text{III.5})$$

où S et l sont respectivement la surface de la section et la longueur du barreau. Il faut également faire attention au fait que lorsqu'un courant traverse le barreau, le matériau thermoélectrique développe à ces extrémités un gradient de température consécutif à l'effet Peltier. Il en résulte alors une tension électrique parasite développée par l'effet Seebeck. Pour s'en affranchir, il est nécessaire d'utiliser des courants faibles ou bien de faire une mesure à l'aide d'un courant alternatif.

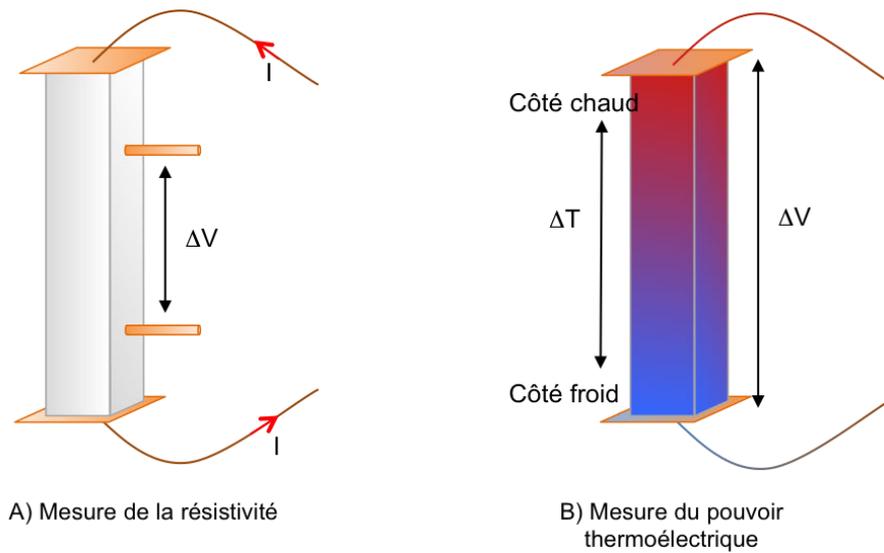


Figure III-19 : Dispositifs théoriques de mesure de la résistivité électrique (A) et du pouvoir thermoélectrique (B).

La mesure du pouvoir thermoélectrique peut être réalisée sur le même barreau. En appliquant une différence de température ΔT entre les extrémités du barreau, une tension électrique ΔV directement mesurable est développée et il serait presque possible de revenir au calcul de α selon la formule explicitée en (I.1). Il ne faut toutefois pas oublier que les fils de mesure sont aussi soumis à un gradient thermique et que par conséquent, il faut prendre en compte le coefficient Seebeck des fils α_{fil} qui contribue au coefficient Seebeck total α . Ainsi, si la borne positive du voltmètre est connectée au côté chaud, on peut calculer α selon la formule suivante :

$$\alpha = \alpha_{\text{fil}} - \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{III.6})$$

Afin d'obtenir une mesure du coefficient Seebeck la plus fiable possible à une température donnée, il est nécessaire de mesurer ΔV pour différents gradients de température (en gardant le côté froid à une température fixe) et de faire une régression linéaire pour obtenir un pouvoir thermoélectrique local, avec un ΔT tendant vers 0.

- Dispositif expérimental

Le pouvoir thermoélectrique ainsi que la résistivité électrique des verres et vitrocéramiques ont été caractérisés à l'aide d'un dispositif ZEM-3 (Figure III-20) de l'Institut Jean Lamour (Nancy).



Figure III-20 : Dispositif de mesure ZEM-3 de l'Institut Jean Lamour à Nancy.

Cet équipement, développé par l'entreprise japonaise ULVAC-RIKO, permet de mesurer simultanément ces deux propriétés sous atmosphère contrôlée, de la température ambiante jusqu'à 1373 K. Le dispositif est configuré pour accueillir deux géométries d'échantillon différentes, soit parallélépipédique (4 à 16 mm² de section), soit cylindrique ($2 < \varnothing < 4$ mm). Leur longueur peut également varier de 5 à 22 mm. Dans la pratique, le matériau à caractériser est enserré par un système d'étau composé, à chaque extrémité, d'un bloc d'alumine et d'une électrode en platine (Figure III-21). Les deux sections de l'échantillon doivent donc être planes et parallèles pour assurer un bon contact thermique. Le dispositif contient un four à lampe dont la température est réglée par des contrôleurs (Yamatate SDC30). Ces derniers servent également à la mesure du ΔT .

Une pression réduite d'hélium est introduite dans l'enceinte pour favoriser les échanges thermiques. Les mesures sont gérées par un programme informatique propriétaire dans lequel sont définis les paliers de température (pas de 15 ou 25 K) ainsi que le nombre de gradients appliqués. Typiquement, quatre gradients de température sont imposés entre les électrodes de platine (10, 15, 20 et 30K). Ceux-ci sont générés de la façon suivante : le bloc d'alumine inférieur est chauffé par un ensemble de fils de Pt/Rh contenus en son centre et leur température est contrôlée par un thermocouple

situé au cœur même des fils. Le bloc supérieur joue le rôle de puits thermique. Les différences de température relevées entre les thermocouples (de type K ou R) sont de 1-6 K pour nos échantillons (ces valeurs dépendent de la nature des contacts échantillon-électrodes). Le coefficient Seebeck est évalué en régime stationnaire à partir du ΔT et ΔV relevé par les thermocouples en contact avec le barreau et une méthode à 4 contacts est utilisée pour déterminer la résistivité électrique.

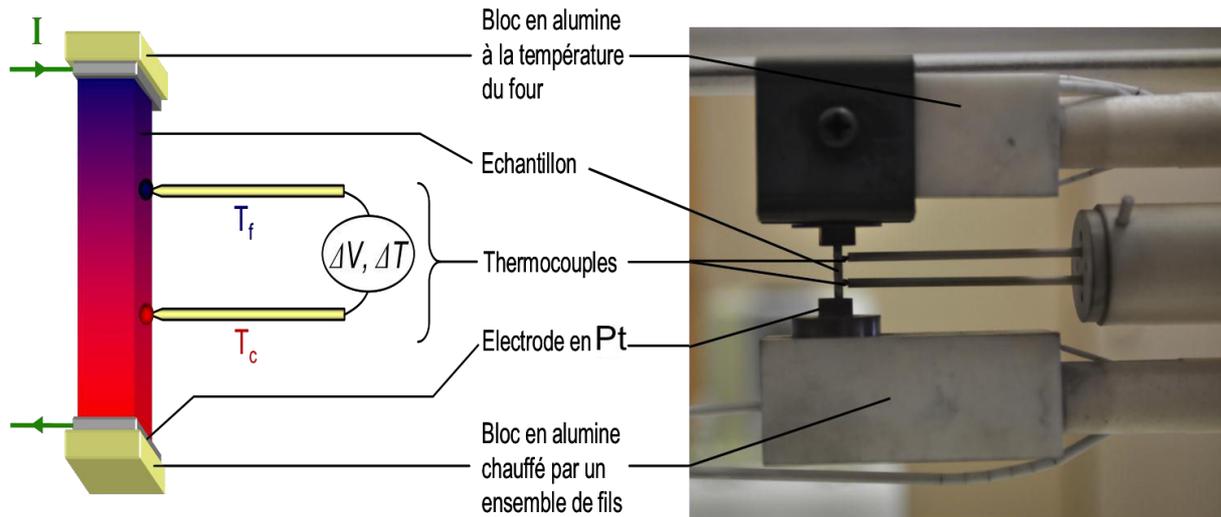


Figure III-21 : (a) Schéma d'un échantillon enserré dans l'étau en alumine du ZEM 3. Les thermocouples sont en contact avec l'une des faces du barreau par simple pression, (b) photographie de la chambre de mesure.

Outre la rapidité d'acquisition et la facilité de mise en œuvre de ce dispositif, il existe cependant quelques limites et des difficultés peuvent être rencontrées avec un échantillon possédant une résistivité supérieure à $1 \Omega.m$ ou un pouvoir thermoélectrique de l'ordre de $20 \mu V/K$ (qui est l'ordre de grandeur du pouvoir thermoélectrique du fil de mesure).

Les erreurs de mesures dans ce dispositif sont d'environ 7 % pour le pouvoir thermoélectrique et de 7 % également pour la résistivité électrique d'après Ulvac-Riko. Le cumul des toutes les incertitudes donne environ 20% d'erreur pour le facteur ZT. Il est à noter que le Round Robin réalisé sur des matériaux tests en France par le GDR thermoélectricité en 2013 place nos mesures parmi les plus fidèles dans les groupes de recherche français.

CHAPITRE IV : Étude des propriétés thermiques et thermoélectriques de verres de tellures

Ce chapitre traite de la première des deux voies d'amélioration des performances thermoélectriques dans les verres de chalcogènes, à savoir l'identification de systèmes vitreux prometteurs. L'accent portera plus précisément sur l'étude et l'analyse de leurs propriétés structurales, thermiques et thermoélectriques. Au départ du projet dans lequel s'inscrit cette thèse, nous avons décidé de nous attacher à caractériser et à comprendre en profondeur le système qui nous a semblé le plus prometteur disponible. Il s'agit du ternaire Cu-As-Te, qui fait l'objet d'une partie importante de ce chapitre. Après avoir exploré ce ternaire en détail, la substitution partielle de certains éléments s'est imposée comme une méthode encourageante dans l'optique d'améliorer l'une ou l'autre de ses propriétés de transport. Notamment, nous avons partiellement remplacé le cuivre par d'autres métaux tels que Ag, ou bien le tellure par un autre chalcogène, le sélénium. Nous avons également exploré d'autres systèmes qui pouvaient présenter des propriétés intéressantes. Ces systèmes, qui n'ont néanmoins pas montré de propriétés aussi intéressantes que le ternaire initial, seront rapidement décrits dans la dernière partie du chapitre.

IV.1 Le système ternaire Cu-As-Te

Les études préliminaires de Gonçalves et al. [2, 109], à la base de ce projet, ont suggéré que les ternaires vitreux, tels que Cu-Ge-Te et Cu-As-Te, possèdent des propriétés thermoélectrique attractives au voisinage de la température ambiante, notamment le système Cu-As-Te. C'est donc vers ce dernier que nous nous sommes naturellement dirigés pour une caractérisation plus approfondie. Le domaine vitreux de ce système, obtenu à partir de trempe classique (cf. chapitre III) a été largement étudié [95, 146, 147]. Il est présenté sur la figure IV-1 avec les lignes de composition que nous avons étudiées dans ce travail :

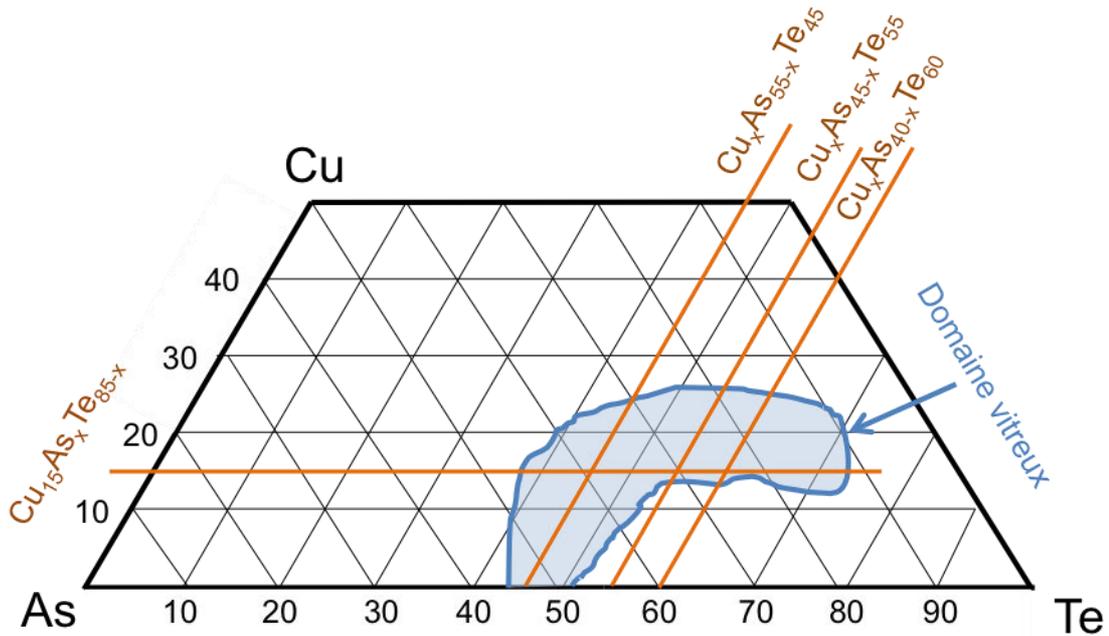


Figure IV-1 : Domaine vitreux du système ternaire Cu-As-Te d'après Borisova [95]. Les lignes de composition qui ont servi à l'étude du système sont indiquées.

Dans un verre, la composition élémentaire est un paramètre essentiel lorsque l'on cherche à modifier et optimiser certaines propriétés. Cependant, ce paramètre ne se limite pas à la simple influence des éléments chimiques, il recouvre également d'autres aspects. Parmi ceux-ci, le plus influent (et le plus caractéristique aux solides amorphes) est la structure du verre. En effet, la structure d'un verre est fixée par sa composition. On a vu dans le chapitre I, la subtilité de ces structures : elle ne sont pas du tout aléatoires et sont constituées par des motifs à différentes échelles (comme l'environnement immédiat d'un élément ou bien celui de ses plus proches voisins). Cette morphologie du verre influe fortement sur certaines propriétés comme sa stabilité thermique (sa capacité à résister à la cristallisation) ou bien à sa capacité de vitrification. Elle joue également un rôle direct sur ses propriétés électriques et thermiques, mais probablement moindre que celui de la composition élémentaire elle-même. Après avoir explicité le domaine vitreux sur quelques lignes de composition, on détaillera les caractéristiques structurales et thermiques du verre ternaire Cu-As-Te, en fonction de la composition. Dans un second temps, on s'intéressera plutôt aux propriétés de transport qui règnent dans ce système, en s'appuyant sur la théorie introduite au chapitre II.

IV.1.a Propriétés structurales et thermiques

IV.1.a.1 Étude du domaine vitreux en trempe classique et par ultra-trempe

Afin de confirmer le domaine vitreux établi par Borisova [95] en trempe classique, nous avons testé plusieurs compositions sur trois lignes de composition différentes, pour des concentrations en Te constantes de 45, 55 et 60 %. Cherchant à augmenter autant que possible la concentration en Cu dans le but de favoriser la conduction électrique, nous avons plus mis l'accent sur l'étude de compositions riches en Cu que sur celles à faible teneur en Cu. Les spectres de diffraction X des compositions de la ligne $\text{Cu}_x\text{As}_{45-x}\text{Te}_{55}$, utilisée pour la publication originale [2] sont présentés dans la figure IV-2. Ils montrent, conformément à l'étude de Borisova [95], une cristallisation partielle des matériaux au dessus de $x = 25$. De plus cette cristallisation apparaît comme violente au delà de $x = 25$, le signal de diffraction dû à l'amorphe étant trop faible pour ressortir du fond continu. Quatre phases différentes peuvent être identifiées : les deux phases allotropiques du composé As_2Te_3 (la phase α monoclinique et la phase métastable β rhomboédrique) et deux tellures de cuivre, une phase orthorhombique CuTe et une phase hexagonale Cu_7Te_5 . L'évolution des proportions de phases cristallisées traduit une évolution des environnements de conformation des éléments, qui sera analysée dans la partie suivante.

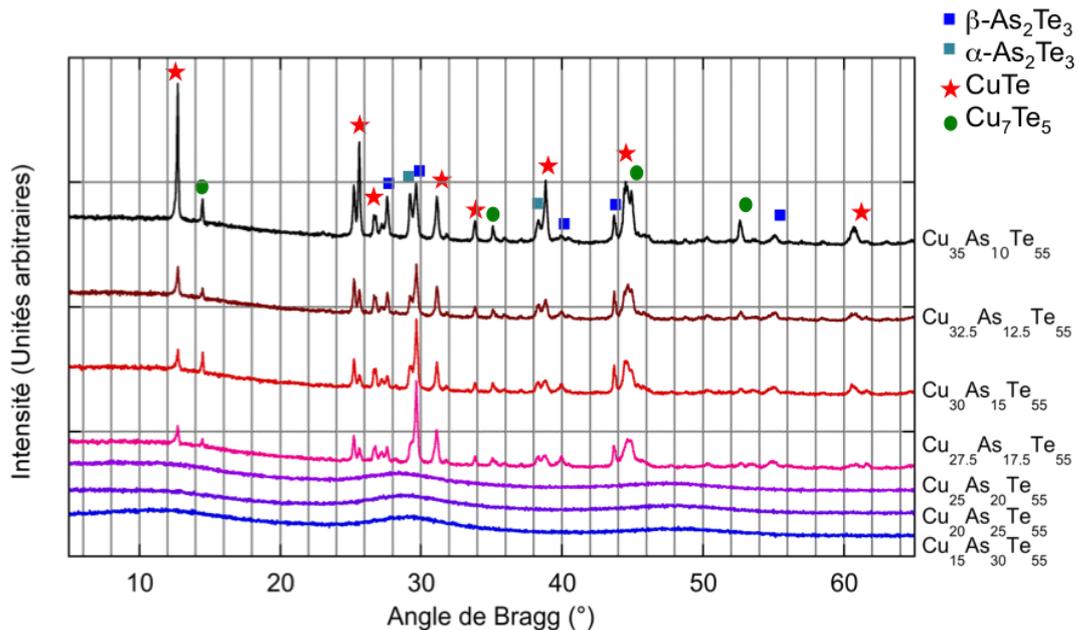


Figure IV-2 : Diffractogrammes X sur poudres des composés de la ligne $\text{Cu}_x\text{As}_{45-x}\text{Te}_{55}$ pour x variant de 15 à 35 %. Les pics des phases cristallisées sont indexés.

Les mêmes études ont été réalisées pour les deux autres lignes compositionnelles, ainsi que pour un composé additionnel ($\text{Cu}_{15}\text{As}_{35}\text{Te}_{50}$), complétant la ligne $\text{Cu}_{15}\text{As}_x\text{Te}_{85-x}$. Les résultats concernant la nature vitreuse de ces échantillons sont rassemblés sur la figure IV-3 et sont cohérents avec le domaine vitreux annoncé. [95]

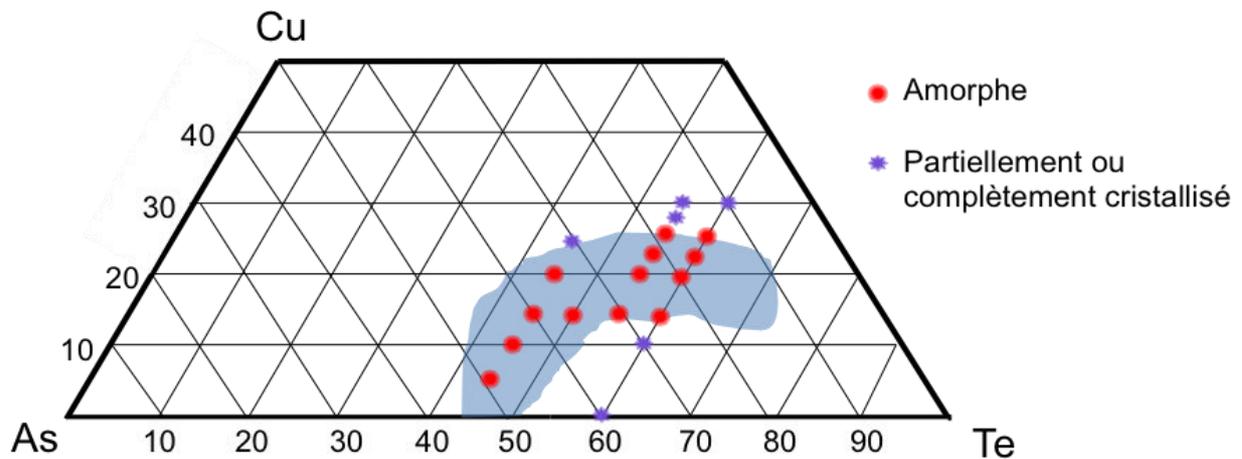


Figure IV-3 : Compositions réalisées en trempe classique, par rapport au domaine vitreux de la référence [95].

Dans l'optique d'augmenter la concentration d'atomes de Cu dans la phase vitreuse, nous avons poursuivi l'étude du domaine vitreux par ultra-trempe cette fois. Notre attention a été principalement portée sur les deux lignes de composition $\text{Cu}_x\text{As}_{45-x}\text{Te}_{55}$ et $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{60}$, qui sont les plus intéressantes en terme de propriétés électriques au vu de notre expérience (un système moins chargé en Te deviendrait trop résistif mais un système plus chargé verrait une diminution de son pouvoir thermoélectrique). La diffraction des rayons X a été effectuée sur des paillettes (prises au hasard) réduites en poudre après trempe. Les diffractogrammes sont présentées pour $x > 25$, sur les figures IV-4-A et -B.

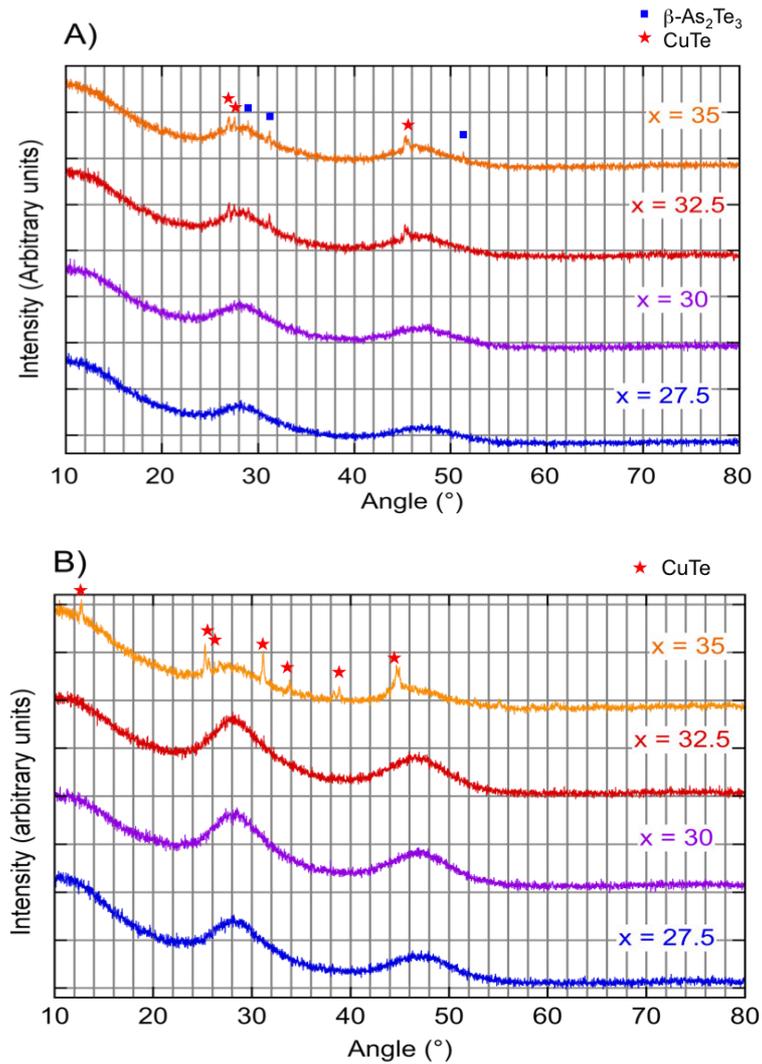


Figure IV-4 : Diffractogrammes des composés produits par ultra-trempe issus des lignes de compositions $\text{Cu}_x\text{As}_{45-x}\text{Te}_{55}$ (A) et $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{60}$ (B), pour $x = 27,5, 30, 32,5$ et 35 .

Cette étude montre une nette augmentation de la teneur en Cu « intégrable » dans la matrice vitreuse. On passe ainsi de 25 % pour les deux lignes de composition à 30 et 32,5% respectivement pour $\text{Cu}_x\text{As}_{45-x}\text{Te}_{55}$ et $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{60}$. A nouveau, on peut comparer les phases cristallisant dans les composés les plus chargés. Alors qu'un mélange de phases As_2Te_3 et de CuTe cristallise pour la première ligne, seule la phase CuTe apparaît dans la ligne la plus chargée en Te. En observant les diffractogrammes X de ces composés cristallisés, il semble également que la cristallisation soit moins rapide que dans le cas de la trempe classique seule. En ajoutant plus de Cu, une transition nette entre la phase vitreuse et la phase poly-cristalline n'est pas visible, bien qu'un domaine de coexistence entre les deux, nettement visible pour les paillettes ultra-trempées, apparaît. Ce phénomène est dû à une vitesse de trempe beaucoup plus rapide lors de

l'ultra-trempe. La chaleur est en effet évacuée beaucoup plus rapidement du fait de la très faible épaisseur des paillettes (quelques centaines de microns), les cristaux n'ont pas le temps de croître et restent de petites tailles et confinés dans la matrice vitreuse ainsi stabilisée.

La figure IV-5 présente l'évolution du domaine vitreux en passant de la trempe classique à l'ultra-trempe, ainsi qu'une extrapolation en pointillés sur les zones non testées. On constate un élargissement notable vers les grandes concentrations de Cu, ce qui permet d'envisager plus de flexibilité pour le contrôle des propriétés électriques.

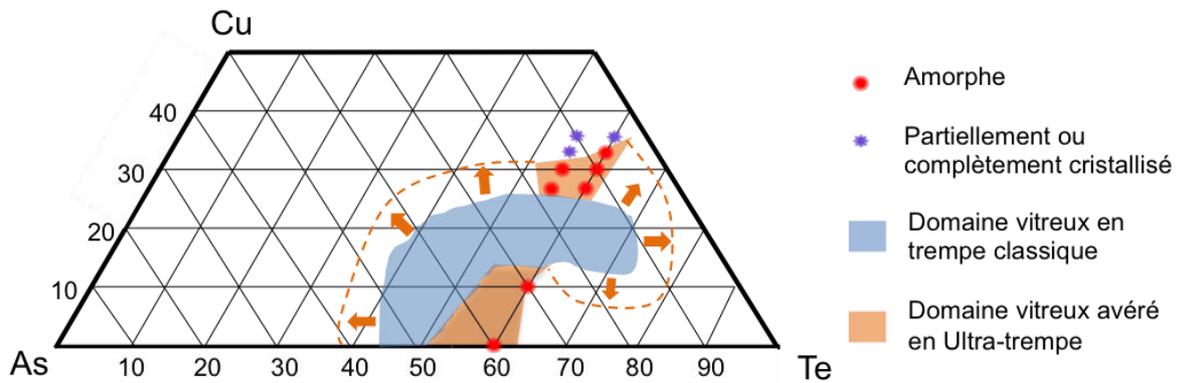


Figure IV-5 : Extension du domaine vitreux du système ternaire Cu-As-Te en ultra-trempe (dispositif de Montpellier).

Le domaine vitreux de ce ternaire est assez large en comparaison avec d'autres systèmes comme Cu-Ge-Te par exemple [52]. Cette plus grande latitude induit des modifications de la structure du réseau vitreux assez marquées à mesure que l'on y ajoute plus de cuivre comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

IV.1.a.2 Caractéristiques structurales des verres Cu-As-Te

La structure des verres ternaires Cu-As-Te est assez bien connue, du fait de nombreuses études structurales réalisées dans les années 1980 et 1990 [97, 103, 146, 148-152]. Pour en avoir une bonne description, il est d'abord nécessaire de comprendre la structure du verre binaire As-Te, dans lequel on introduit ensuite des atomes de Cu.

Dans le binaire As-Te, un système covalent qui suit la règle de l'octet (bien que de manière imparfaite) l'atome d'arsenic devrait être considéré comme un élément trivalent (de coordination triple) et l'atome de tellure comme un élément bivalent (de

coordination double). La réalité est plus complexe car ces éléments peuvent être sur- ou sous-coordinés. C'est notamment le cas pour le tellure dont les liaisons présentent un certain caractère métallique au détriment de la iono-covalence. Ce qui est remarquable est, qu'ici, on n'a que des liaisons planaires (car As est coordonné de manière trigonale). Ainsi, les atomes de Te et As ne peuvent que former des feuillets bidimensionnels, à partir d'unités triangulaires centrées sur un atome de As et connectées directement à d'autres unités triangulaire ou bien à des chaînes d'atomes de). Ce verre est donc un amalgame de plans distordus, reliés entre eux par des liaisons de van der Waals [82]. Sa topologie, ou connectivité du réseau, peut-être qualifiée de bidimensionnelle (2D). En comparaison, un verre de Se pur, composé uniquement d'atome bivalents, aurait une structure en chaînes qui pourrait être qualifié d'unidimensionnelle (1D), tandis qu'un autre contenant des éléments tétravalents ou plus, coordonnés de manière tétraédrique deviendrait structurellement tridimensionnelle (3D). Cette propriété de connectivité est particulièrement importante, puisque, comme nous le verrons clairement par la suite, elle influe sur plusieurs propriétés des matériaux vitreux, comme la température de transition vitreuse par exemple.

Lorsque l'on ajoute du cuivre à la composition du verre (ou bien que l'on substitue As par Cu), la structure covalente initiale s'en trouve affectée. La nature métallique de Cu ne permet pas l'application de la règle de l'octet. Ce fait a été mis en évidence par Wasse et al. [103] : la coordination de Cu dans le réseau As-Te à tendance à être au moins tétraédrique. Le cuivre permet alors la réticulation du réseau 2D initial qui devient alors 3D. Ce changement de structure impacte bien évidemment les propriétés intimes de la matière et donc ses propriétés physiques. En outre, l'introduction d'un élément métallique modifie également les coordinences des autres éléments (notamment Te) qui ont tendance à augmenter de manière significative [146]. Le réseau vitreux devient sur-contraint, au sens de Phillips et al. [153], c'est-à-dire que la coordination moyenne des éléments constituant du verre devient largement supérieure à 2,4.

A travers une collaboration avec le Dr P. Jóvári du Centre de recherche Wigner pour la physique, en Hongrie, nous avons effectué des mesures de structure (diffraction des neutrons et des rayons X, EXAFS, combinées à des simulations Monte-Carlo

inversées) sur une série d'échantillons de la ligne $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{60}$, afin d'obtenir des informations sur l'évolution du réseau vitreux dans ce système. L'intérêt de cette ligne est que le composé initial As_2Te_3 ($x = 0$) est un verre stœchiométrique bien connu, et qui, idéalement, ne possède pas de liaisons homopolaires. Les échantillons mesurés ont été réalisés en trempe classique pour la partie contenue dans le domaine vitreux ($15 < x < 25$) et en ultra-trempe à Montpellier pour la partie restante. L'étude a porté sur quatre composés : $\text{As}_{40}\text{Te}_{60}$, $\text{Cu}_{10}\text{As}_{30}\text{Te}_{60}$ (échantillon dont la structure n'a pas été simulée), $\text{Cu}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$ et $\text{Cu}_{25}\text{As}_{15}\text{Te}_{60}$. Le détail des conditions expérimentales de mesures et des simulations est décrit en annexe A.

Plusieurs simulations structurales différentes ont été réalisées, mettant en jeu différentes liaisons atomiques possibles. Parmi elles, dans le ternaire Cu-As-Te, la liaison As-Cu est celle dont l'existence est la moins probable (de manière idéale, il devrait y avoir des unités trigonales centrées sur As connectées à des unités tétraédriques centrées sur Cu). La figure IV-6 montre deux courbes de simulation d'EXAFS obtenues pour la composition $\text{Cu}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$, comparées à la courbe expérimentale.

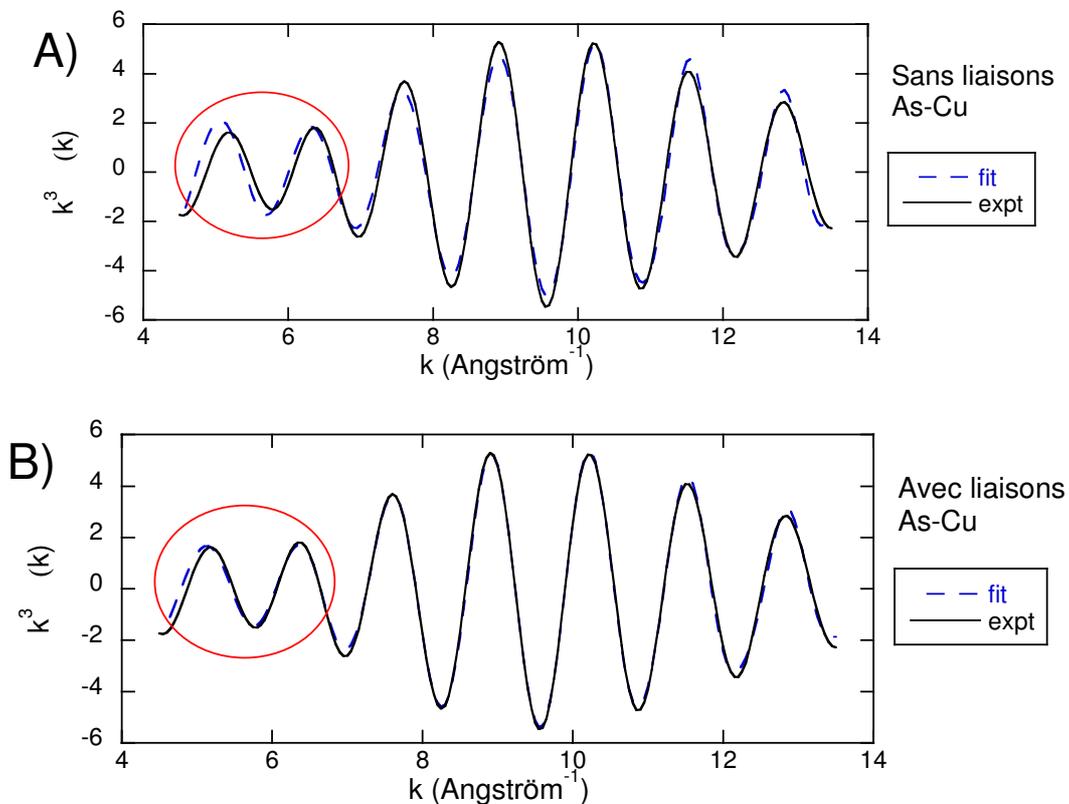


Figure IV-6 : Courbe EXAFS au seuil K d'As obtenue sur le verre $\text{Cu}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$, comparée aux simulations par Monte-Carlo inverse dans le cas où les liaisons As-Cu sont interdites (A) et dans le cas où elles sont autorisées (B). Les simulations sont en bien meilleur accord avec les données expérimentales dans le second cas.

Les courbes EXAFS ont été obtenues en imposant des contraintes différentes, c'est à dire en acceptant ou non la présence de liaisons As-Cu dans le verre. L'accord entre courbes expérimentale et simulée est bien meilleur lorsque l'on prend en compte les liaisons As-Cu. Comme on peut le voir sur la figure IV-7, on retrouve ce très bon accord pour toutes les données acquises sur le verre $\text{Cu}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$ (facteurs de structure obtenus pour la diffraction par les rayons X et les neutrons, ainsi que les données d'EXAFS obtenues aux seuils K d'As et Cu).

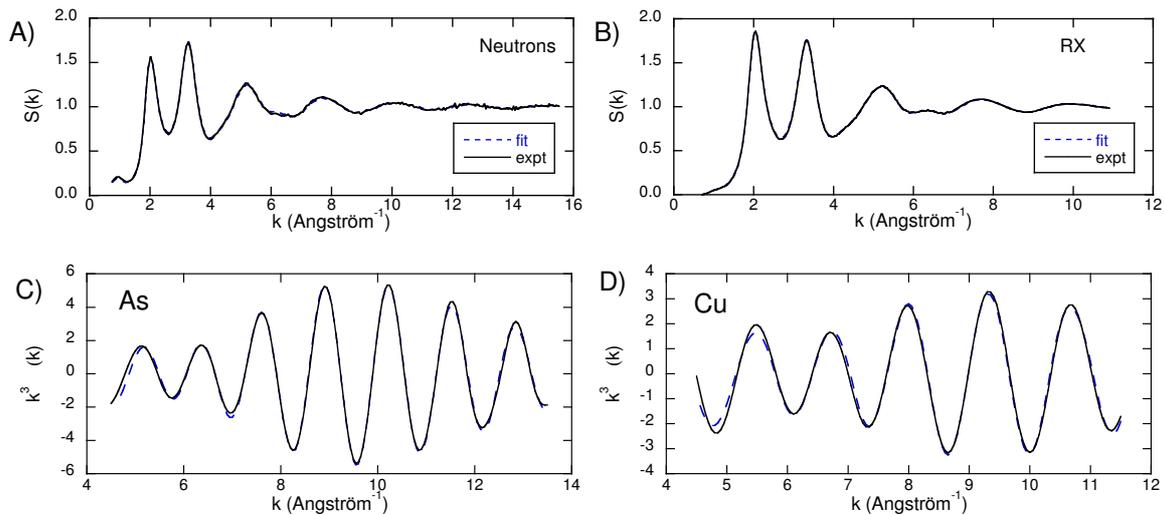


Figure IV-7 : Données structurales expérimentales et simulées du verre $\text{Cu}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$. En (A), le facteur de structure $S(k)$ obtenu par la diffraction des neutrons et en (B), celui obtenu par la diffraction des rayons X. Les courbes (C) et (D) représentent les données d'EXAFS, respectivement au seuil K d'As et de Cu.

Les simulations étant en bon accord avec l'expérience, il est possible d'en extraire des informations sur la structure des trois verres. Tout d'abord, le facteur de structure $S(k)$, exprimé dans l'espace réciproque, nous permet de remonter aux tendances de l'ordre à courte portée (première et deuxième sphères de coordination) puis de l'ordre à moyenne portée (distance d'environ 5 - 6 Å), en fonction de la teneur en Cu. Le pré-pic (ou FSDP) du facteur de structure (pour $k \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$) donne une information sur l'ordre à moyenne portée. Les positions des pics (en \AA^{-1}) donnent une indication sur la longueur moyenne des liaisons : plus les pics se décalent vers la gauche, plus dans l'espace réel (en Å) les liaisons s'allongent et inversement. Sur la figure IV-8, on a tracé les facteurs de structure expérimentaux $S(k)$ obtenus par neutrons et rayons X, en fonction de la teneur en Cu.

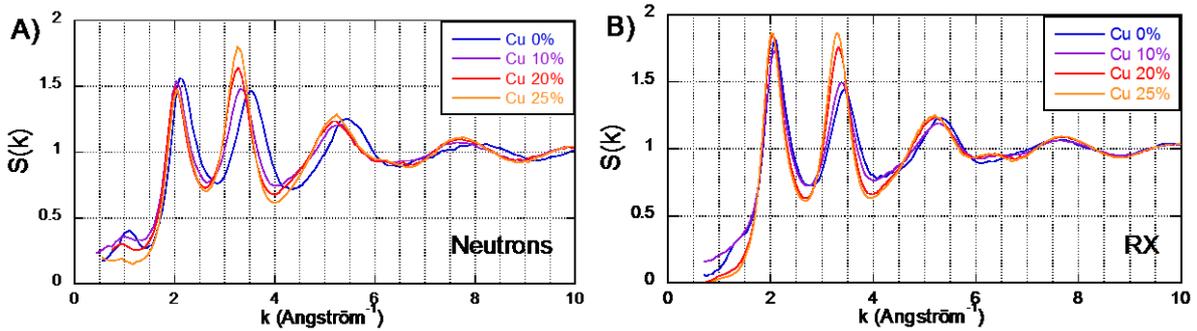


Figure IV-8 : Facteurs de structure des verres de la ligne $Cu_xAs_{40-x}Te_{60}$ obtenus par diffraction des neutrons (à gauche) et des rayons X (à droite), pour $x = 0, 10, 20$ et 25 .

On remarque déjà l'absence de pré-pic sur les courbes obtenus par diffraction des rayons X (les sections efficaces de diffusions des atomes – noyaux ou bien couches électroniques ne sont pas les mêmes pour les deux rayonnements, il en découle donc une différence nette dans le facteur de structure). L'évolution du pré-pic observé sur les courbes obtenues par diffraction des neutrons est tracée sur la figure IV-9. La diminution du vecteur d'onde du pré-pic avec l'augmentation de la teneur en Cu est significative d'une perte d'ordre structural à portée moyenne.

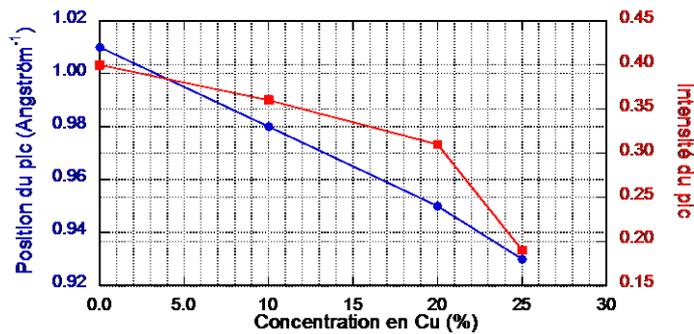


Figure IV-9 : Évolution de l'intensité et de la position, dans l'espace réciproque, du pré-pic dans le facteur de structure obtenu par diffraction de neutrons.

La figure IV-10 montre ensuite l'évolution des intensités et positions mais pour les deux premiers pics principaux des courbes de diffraction X et neutrons.

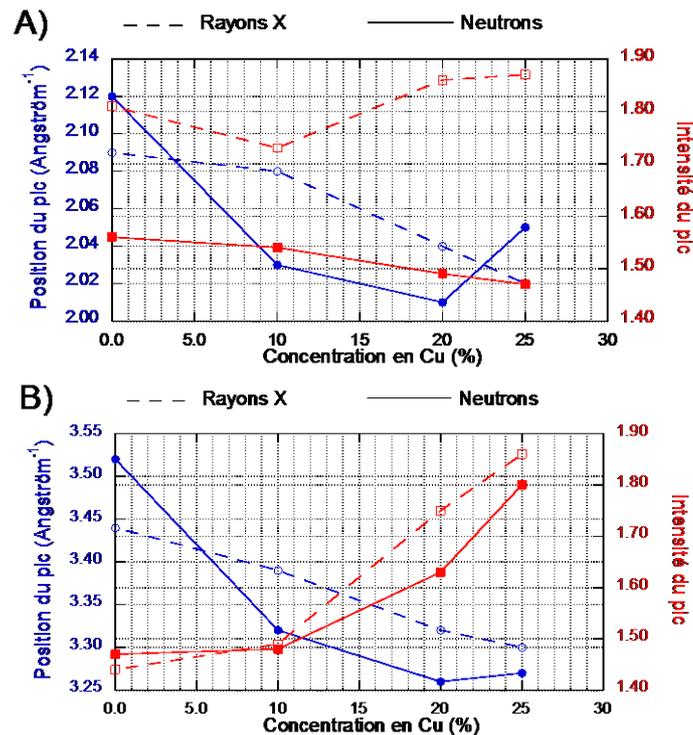


Figure IV-10 : Évolution de l'intensité et de la position, dans l'espace réciproque, des premier (A) et second (B) pics principaux dans le facteur de structure obtenu par diffraction de neutrons et de rayons X.

Si les tendances ne sont pas vraiment claires pour le premier pic du facteur de structure (sinon un décalage de la position vers les plus bas vecteur d'onde), le second pic principal montre des tendances communes pour les deux types de diffraction. On observe un décalage du pic vers les plus bas vecteurs d'onde. Ces données montrent une orientation claire de l'ordre structural avec l'augmentation de la concentration en Cu dans ces verres :

- une nette diminution du vecteur d'onde au maximum de chaque pic, traduisant un allongement moyen des liaisons atomique dans le verre,
- à courte portée, le désordre devrait devenir moins important tandis qu'à moyenne portée, celui-ci serait accru par l'introduction de Cu.

A partir des données simulées, il est possible d'obtenir les distributions de paires partielles pour chacun des composés vitreux en question. Les distributions pour chaque liaison et chaque composé sont tracées sur la figure IV-11.

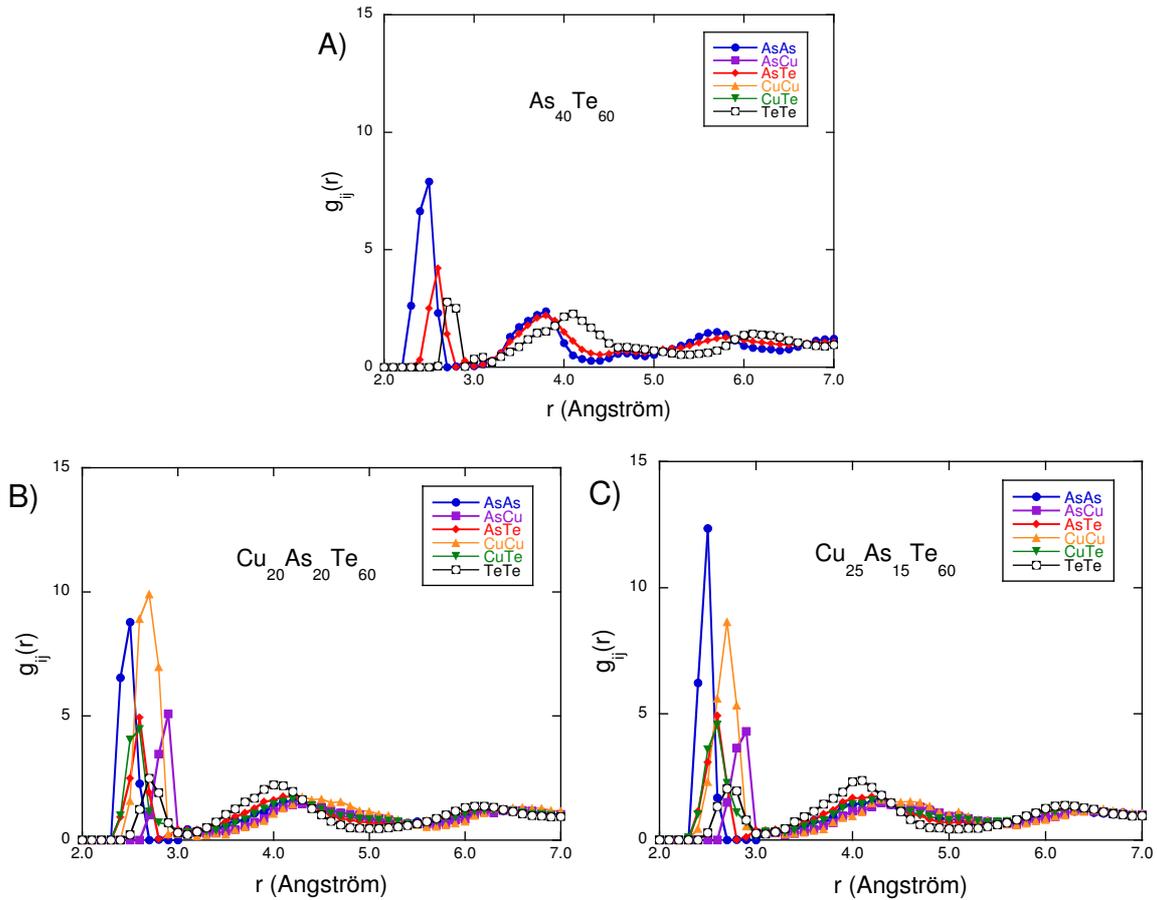


Figure IV-11 : Fonction de distribution de paires partielles $g_{ij}(r)$ pour les trois composés vitreux simulés $As_{40}Te_{60}$, $Cu_{20}As_{20}Te_{60}$ et $Cu_{25}As_{15}Te_{60}$.

Le tableau IV-1 résume les longueurs de chaque liaison atomique en jeu, obtenues à partir des distributions de paires partielles. Le tableau IV-2 quant à lui rassemble les nombres de liaisons moyennes que Cu, As et Te ont entre eux.

Tableau IV-1 : Longueur des liaisons atomiques (en Å) en fonction de la teneur en Cu. L'erreur est de plus ou moins 0.05 Å, du fait du faible échantillonnage des fonctions de distribution des paires.

| Concentration en Cu (%) | As-As | As-Cu | As-Te | Cu-Cu | Cu-Te | Te-Te |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0 | 2.45 | / | 2.58 | / | / | 2.75 |
| 20 | 2.45 | 2.84 | 2.60 | 2.66 | 2.55 | 2.71 |
| 25 | 2.47 | 2.84 | 2.58 | 2.7 | 2.55 | 2.72 |

A l'erreur expérimentale près, on peut affirmer que la longueur des liaisons atomiques n'évolue pas significativement lorsqu'on ajoute Cu dans la matrice vitreuse. Le déplacement des pics des facteurs de structure totaux (figures IV-8) interprété

comme rendant compte d'un allongement moyen des liaisons dans le verre est principalement dû à l'apparition puis à l'augmentation du nombre de liaisons impliquant Cu, en moyenne plus longues que celles n'impliquant que As ou Te. Les données obtenues sur les longueurs ne sont pas en très bon accord avec celles que rapporte Vasquez dans la littérature [148]. Hormis As-Te et Cu-Te qui présentent un bon accord, les longueurs de liaisons sont surestimées pour As-Cu, Cu-Cu et Te-Te tandis qu'elles sont sous-estimées pour As-As. Les longueurs des liaisons Cu-Cu sont voisines des valeurs observées dans le cuivre métallique (2.70 Å)

Tableau IV-II : Nombre moyen de liaisons pour chaque atome Cu, As et Te dans les compositions As₄₀Te₆₀ (en rouge), Cu₂₀As₂₀Te₆₀ (en bleu) et Cu₂₅As₁₅Te₆₀ (en noir), calculés à partir des données structurales. Dans la dernière colonne, entre parenthèse sont exprimés, pour As : le nombre de liaisons As-As + As-Te et pour Te, le nombre de liaisons As-Te + Te-Te.

| Élément | Nombre moyen de liaisons avec Cu | Nombre moyen de liaisons avec As | Nombre moyen de liaisons avec Te | Nombre total de liaisons en moyenne |
|---------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| Cu | / | / | / | / |
| | 1.77 | 0.73 | 2.26 | 4.76 |
| | 1.97 | 0.54 | 2.5 | 5.06 |
| As | / | 1.62 | 1.37 | 2.99 (2.99) |
| | 0.73 | 0.97 | 1.83 | 3.53 (2.90) |
| | 0.90 | 0.87 | 2.09 | 3.86 (2.96) |
| Te | / | 0.90 | 1.03 | 1.93 (1.93) |
| | 0.75 | 0.61 | 1.41 | 2.77 (2.02) |
| | 1.06 | 0.52 | 1.43 | 3.01 (1.95) |

Un examen attentif des données de ce tableau permet de déduire deux phénomènes principaux :

- la coordination moyenne de chaque élément augmente avec la concentration en Cu. Il en résulte un réseau plus contraint au sens topologique du terme. Le cuivre montre même une coordination maximale de 5 voisins.

- si on observe la somme des liaisons As/Te pour les éléments As et Te, on retrouve respectivement des valeurs de 3 et 2 qui sont les coordinations moyennes dans le verre non dopé. Le réseau initial covalent reste donc intact du point de vue de la connectivité.

IV.1.a.3 Critères de stabilité thermique des verres ternaires Cu-As-Te

Les propriétés thermiques (au sens de la stabilité en température) sont essentielles car elles déterminent le domaine d'utilisation en température des composés. Nous avons donc étudié l'évolution de ces propriétés avec la composition, et plus particulièrement avec la quantité de Cu intégré au réseau vitreux. Pour cela, nous avons retenu deux facteurs essentiels : la température de transition vitreuse T_g , qui constitue la limite supérieure d'utilisation en température du matériau (au delà de laquelle la tenue mécanique du matériau n'est plus assurée puisqu'il se déforme plastiquement) et le critère de stabilité thermique ΔT . Ce critère, défini comme la différence entre la température de début de cristallisation T_c et la température de transition vitreuse T_g , a été introduit par Hrubý [154] comme représentatif de la tendance d'un verre à cristalliser. Il permet de considérer comme stables les verres dont le ΔT dépasse 100 K. Intéressons-nous à l'influence de Cu sur ces propriétés thermiques, pour les compositions vitreuses appartenant à la ligne de composition $Cu_xAs_{40-x}Te_{60}$. Les courbes de DSC de six compositions ($x= 20 ; 22,5 ; 25 ; 27,5 ; 30$ et $32,5$) sont présentées sur la figure IV-12. Les trois premières ont été obtenues par mesure DSC de verres trempés à l'eau tandis que les trois suivantes ont été obtenues par mesure DSC de verres produits par ultra-trempe.

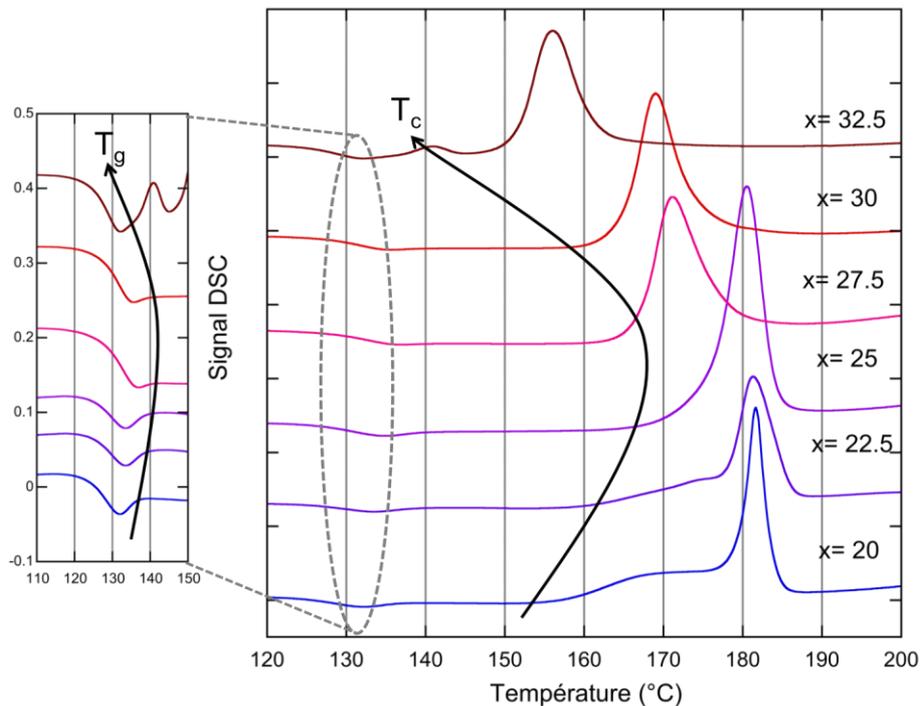


Figure IV-12 : Courbes DSC de verres de la ligne compositionnelle $Cu_xAs_{40-x}Te_{60}$ pour x variant de 20 à 32,5. Les mesures ont été faites à 10 K/min. Les évolutions de T_g et T_c ont été ajoutées.

Ces courbes montrent l'évolution de T_g , l'évolution de T_c (et donc de ΔT) et également l'évolution de l'apparition des phases cristallisés. Avec l'augmentation de la concentration en Cu, on observe deux étapes différentes dans l'évolution de T_g : T_g augmente d'abord puis, à partir d'une teneur en Cu de 25 %, T_g se met à diminuer. La variation de T_g est particulièrement faible, comme on peut le voir dans le tableau IV-III. Pour autant, elle est significative puisque l'erreur expérimentale lors de mesures par DSC est d'environ 1°C. A partir des résultats obtenus dans la partie précédente sur la structure du ternaire, ces résultats semblent être dû à une augmentation de la coordination moyenne des atomes qui augmente de manière notable de 3,2 à environ 3,6 lorsque la concentration de Cu augmente de $x = 20$ à $x = 25$. Cette augmentation traduit une plus forte réticulation du réseau, responsable d'une plus grande rigidité structurale, augmentant alors la viscosité du solide. Par définition, T_g doit donc augmenter.

Tableau IV-III : Évolution des paramètres thermiques des verres de la ligne compositionnelle $Cu_xAs_{40-x}Te_{60}$ pour une vitesse de balayage de 10°C/min.

| Composition | Température de transition vitreuse T_g (°C) | Température de cristallisation T_c (°C) | $\Delta T = T_c - T_g$ (°C) |
|-----------------------------|---|---|-----------------------------|
| $As_{40}Te_{60}$ [105] | 113.5 | / | / |
| $Cu_{20}As_{20}Te_{60}$ | 122.5 | 157 | 34.5 |
| $Cu_{22.5}As_{17.5}Te_{60}$ | 123.5 | 160 | 36.5 |
| $Cu_{25}As_{15}Te_{60}$ | 125.0 | 170 | 45.0 |
| $Cu_{27.5}As_{12.5}Te_{60}$ | 124.5 | 167 | 42.5 |
| $Cu_{30}As_{10}Te_{60}$ | 123.5 | 164 | 40.5 |
| $Cu_{32.5}As_{7.5}Te_{60}$ | 121.0 | 137 | 16.0 |

En revanche, il ne faut pas occulter le rôle des énergies de liaison $E(AB)$ des différents éléments A et B entre eux. A partir des énergies de liaisons homopolaires $E(AA)$ et $E(BB)$ et de la formule de Pauling [155], $E(AB)$ est donnée par :

$$E(AB) = \sqrt{E(AA) \cdot E(BB)} + 30 \cdot (\chi_A - \chi_B)^2 \text{ kcal/mol} \quad (IV.1)$$

où χ_i est l'électronégativité de l'élément i ($i = A$ ou B). Nous avons calculé les différentes énergies de liaison dans le ternaire Cu-As-Te. Elles sont reportées dans le tableau IV-IV.

Tableau IV-IV : Énergies de liaison du ternaire Cu-As-Te, calculées à l'aide de la formule de Pauling.

| Énergies de liaison (kcal/mol) | -Cu | -As | -Te |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
| Cu- | 116.8 | 127.5 | 128.3 |
| As- | | 134.2 | 136.4 |
| Te- | | | 138.2 |

On observe que les énergies de liaison impliquant le cuivre (Cu-Cu, Cu-As et Cu-Te), sont significativement plus basses que les énergies des liaisons As-As, As-Te et Te-Te. On pourrait donc supposer que l'évolution de T_g se passe en deux étapes :

- jusqu'à 25% de Cu, l'introduction de liaisons de plus faible énergie au dépend des autres est surpassée par l'augmentation de la coordination moyenne et le réseau devient donc plus rigide, ce qui se traduit par une légère augmentation de T_g .

- au-delà de 25% de Cu, la coordination moyenne commence à stagner et l'effet du remplacement des liaisons covalentes (As-As, As-Te et Te-Te) par des liaisons de plus faible énergie impliquant le cuivre devient prépondérant sur la rigidité du réseau vitreux. Il en découle une diminution progressive de T_g .

L'évolution du critère ΔT est bien plus sensible que celle de T_g , comme on l'observe dans le tableau IV-1. Elle est principalement due à la variation de T_c . Au vu des courbes DSC, on se rend compte que les verres recristallisent en plusieurs étapes (2 ou 3 étapes, notons que le dernier pic de cristallisation n'apparaît pas sur le graphique dont la partie haute température n'est pas présentée sur la figure IV-12). Les phases cristallisant dans ces verres évoluent selon la composition et ont été identifiées à l'aide de diffractogrammes X réalisés sur certaines compositions après que des recuits aient été effectués à des températures supérieures aux pics de cristallisation. Les phases qui précipitent sont indiquées sur la figure IV-13.

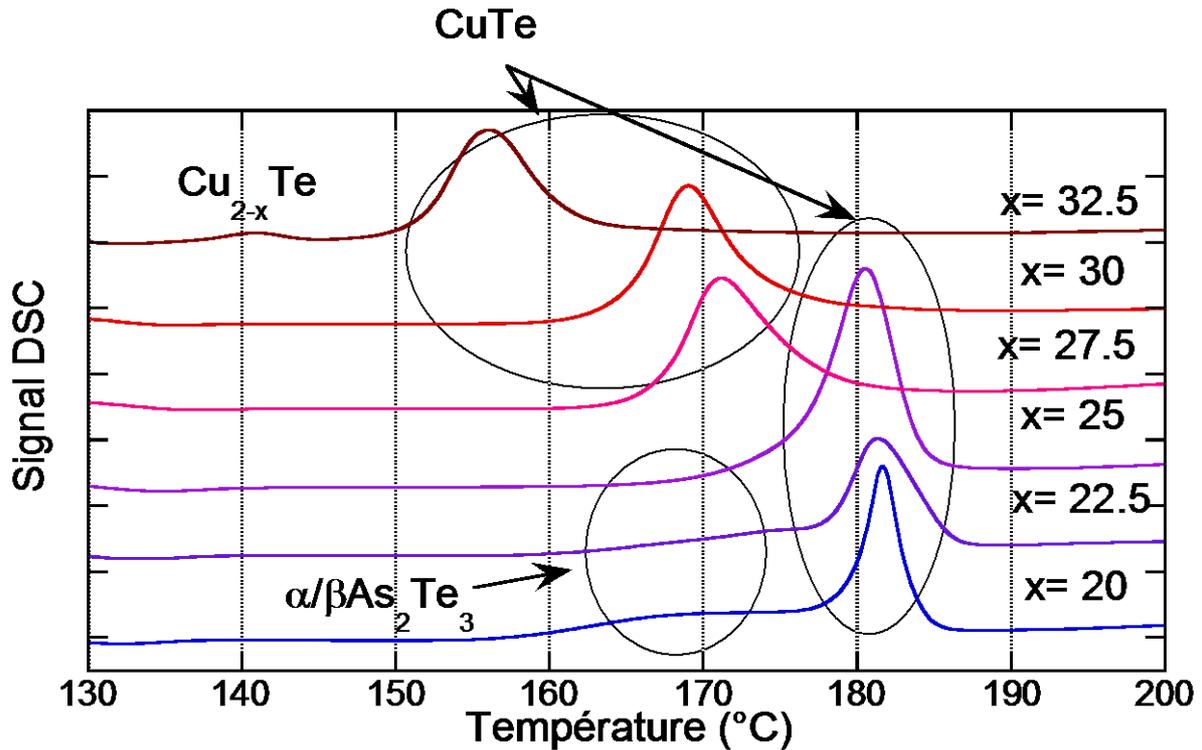


Figure IV-13 : Identification des pics de cristallisation sur les courbes DSC de la ligne de composition $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{60}$.

La phase cristalline apparaissant pour toutes les compositions reste la phase CuTe, dont l'apparition se décale nettement vers de plus basses températures pour les verres les plus riches en Cu (au-delà de $x = 25$). Toutefois, la variation de T_c semble plutôt due aux apparitions et disparitions successives des pics de cristallisation d'autres phases, qu'au décalage des pics eux-mêmes. Jusqu'à $x = 25$, on peut observer la présence de pics de cristallisation associés aux phases allotropiques α et β de As_2Te_3 , et plus précisément à l'apparition de la phase β , qui transite ensuite vers la phase α . On reviendra plus en détail sur ces deux phases et leurs propriétés dans le chapitre V. Ces phases, qui commencent à cristalliser aux alentours de 160°C , se décalent petit à petit (elles sont toujours présentes mais à des températures plus élevées) au profit de CuTe quand la teneur en Cu augmente, augmentant ainsi ΔT de plusieurs degrés jusqu'à $x = 25$. Ensuite, le pic de cristallisation de la phase CuTe se décale vers les basses températures jusqu'à $x = 32,5$. La concentration de Cu augmentant sensiblement, les liaisons Cu-Te deviennent prépondérantes. Cela mène à des configurations où la barrière énergétique de réorganisation du réseau de manière ordonnée diminue de plus en plus, favorisant la cristallisation à de plus basses températures. ΔT diminue donc d'autant plus. En outre, à $x = 32,5$, un autre pic, attribuable à une phase de type Cu_{2-x}Te ,

mais difficilement identifiable (plusieurs phases Cu-Te possèdent un pic principal à la même position angulaire), apparaît à environ 140°C, provoquant une forte dégradation de ΔT , jusqu'à des valeurs en dessous de 20 °C.

Sur certaines compositions, des mesures de diffraction des neutrons en température ont été réalisées à l'Institut Laue Langevin de Grenoble (voir la légende de la figure IV-14). Ces données permettent une analyse fine de l'évolution de la stabilité thermique entre les différentes compositions. Si on compare les deux compositions de la ligne $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{60}$ pour $x = 20$ et 24, on constate visuellement une meilleure stabilité thermique du verre le plus chargé en Cu. La cristallisation se déroule en deux étapes : l'apparition d'une phase (ici $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$, dont le pic principal est nettement visible à 47°) qui croît dans la matrice vitreuse, suivie d'une cristallisation bien plus rapide quelques degrés plus tard. Pour le verre de composition $x = 24$, les deux étapes de cristallisation se produisent quelques degrés plus haut que pour le verre de teneur en Cu $x = 20$.

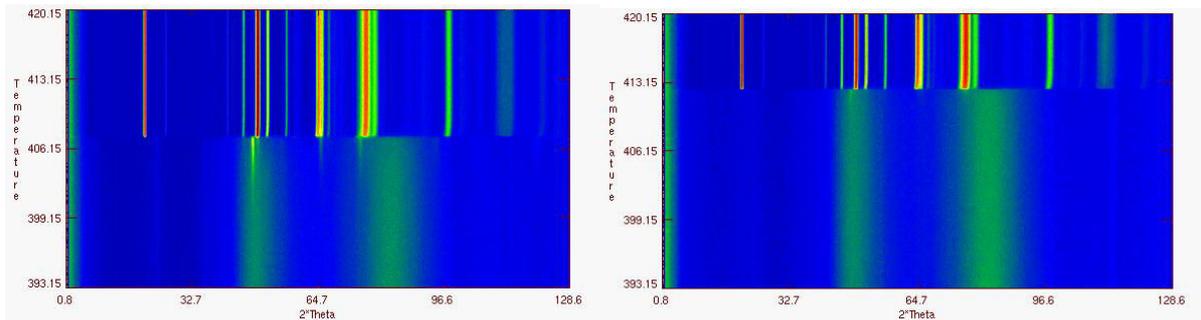


Figure IV-14 : Figures de diffraction des neutrons en température (en ordonnée) sur les deux compositions $\text{Cu}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$ (à gauche) et $\text{Cu}_{24}\text{As}_{16}\text{Te}_{60}$ (à droite). Les mesures ont été réalisées à l'Institut Laue-Langevin de Grenoble, sur l'instrument D1B, avec une vitesse de chauffe de 0.1°C/min. Un spectre a été acquis toutes les minutes. Les couleurs « plus chaudes » représentent une intensité plus forte. Le second verre présente une meilleure stabilité thermique d'environ 5°C.

Cette ligne de composition, dont nous étudierons les propriétés thermoélectriques en détail par la suite, contient des verres de stabilité thermique relativement limitée. La température de transition vitreuse située autour de 120°C et un paramètre de stabilité thermique ΔT ne dépassant pas 50°C suggèrent une utilisation du matériau limitée au maximum à 100°C. Pour autant, on constate que l'intégration de Cu dans les verres du binaire As-Te peut également être bénéfique vis-à-vis de la stabilité

thermique du matériau (en plus de renforcer les propriétés électriques), puisque l'optimum de T_g et de ΔT est atteint pour $x = 25$.

IV.1.b Propriétés de transport électronique et propriétés thermoélectriques

Nous avons sondé les propriétés de transport électrique des verres du ternaire Cu-As-Te, en nous focalisant principalement sur l'effet du cuivre à haute concentration. Dans ce travail, les deux lignes de composition $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{60}$ et $\text{Cu}_x\text{As}_{55-x}\text{Te}_{45}$ ont été explorées, afin de comparer les résultats avec les conclusions obtenues dans le travail préliminaire [2] sur la ligne $\text{Cu}_x\text{As}_{45}\text{Te}_{55}$. Nous avons également étudié une ligne correspondant à des compositions de teneur en Cu fixée à 15%, afin d'observer l'influence du ratio As/Te sur les propriétés électriques et thermiques. Pour chaque composition, les trois propriétés thermoélectriques (ρ résistivité électrique, α pouvoir thermoélectrique et λ conductivité thermique) ont été mesurées et comparées le long de la ligne compositionnelle.

IV.1.b.1 Influence de Cu sur les propriétés de transport électrique

La résistivité ρ , le pouvoir thermoélectrique α et le facteur de puissance α^2/ρ de la série $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{60}$ ($15 < x < 30$) sont présentés sur les figures IV-15, respectivement A, B et C. On observe les mêmes tendances que celles dégagées par A.Goncalves et al. [2] pour la ligne $\text{Cu}_x\text{As}_{45-x}\text{Te}_{55}$: une diminution drastique de la résistivité électrique avec l'augmentation de la teneur en Cu pour une température donnée, concomitante avec une nette dégradation du pouvoir thermoélectrique.

Avec l'augmentation de la concentration en Cu jusqu'à 25% (c'est-à-dire pour les échantillons à l'intérieur du domaine vitreux et donc produits par trempe classique), on observe une diminution de ρ de plusieurs ordres de grandeur, sans toutefois atteindre les valeurs des matériaux thermoélectriques les plus performants ($\ll 10^{-3} \Omega.m$). L'évolution en température des propriétés électriques est typique de semi-conducteurs faiblement dopés. Le pouvoir thermoélectrique montre une diminution nette mais pas aussi marquée que ρ , résultant en une amélioration notable du facteur de puissance, qui

passé de 10^{-5} W/m.K^2 à 300 K, à plus de $4.10^{-5} \text{ W/m.K}^2$ à 375 K (100°C). Ces valeurs sont particulièrement élevées pour des matériaux vitreux.

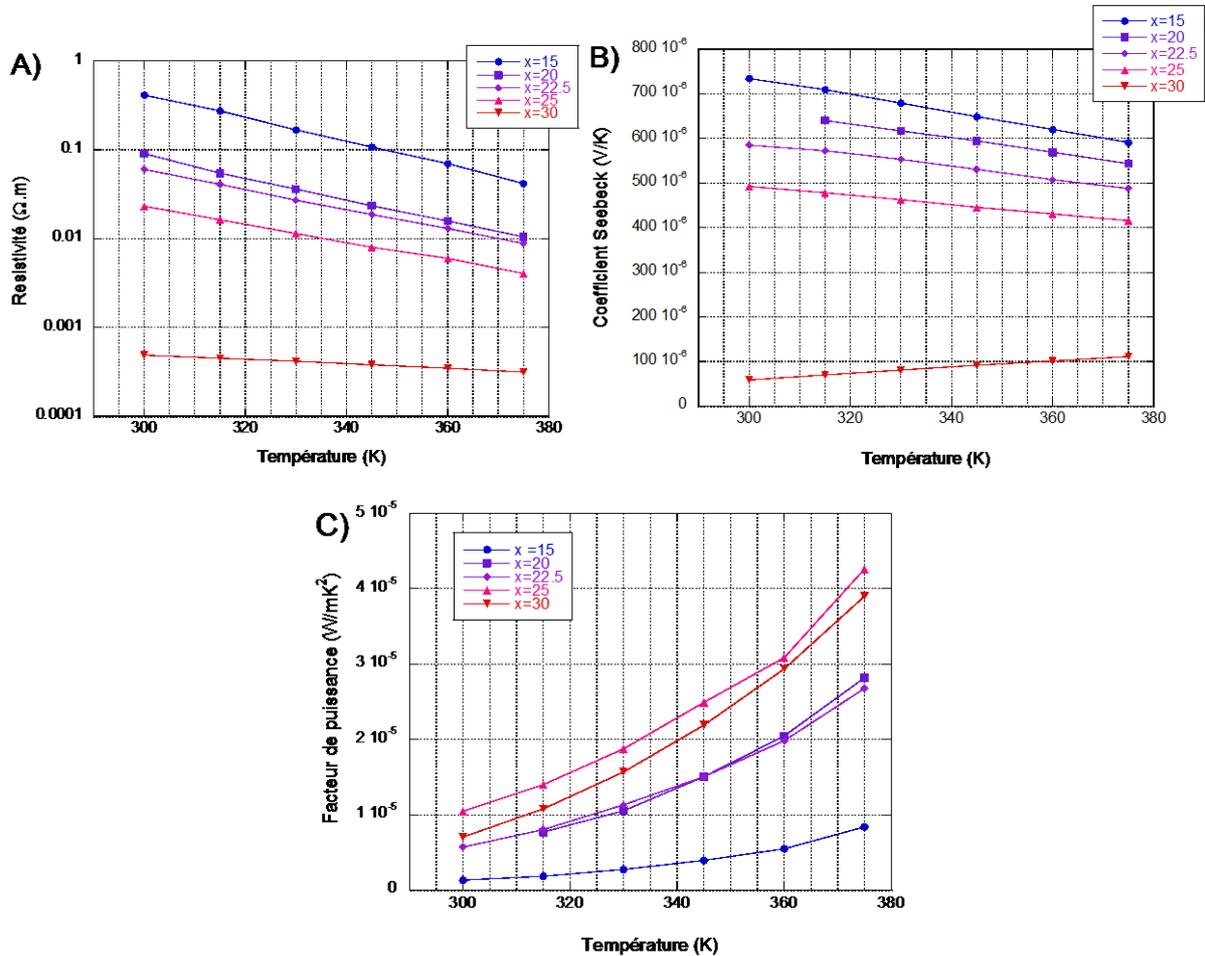


Figure IV-15 : Propriétés de transport électrique (résistivité électrique (A), coefficient Seebeck (B) et facteur de puissance (C) pour les verres de la ligne de composition $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{60}$, pour $x = 15, 20, 22.5, 25$ et 30 .

Pour le verre contenant 30% de Cu (échantillon préparé par melt-spinning, puis densifié par SPS), les diminutions de α et de ρ sont bien plus marquées, mais α perd sa décroissance en T . On peut envisager deux explications à ces observations :

- la « métallisation » progressive du réseau covalent avec l'intégration de Cu pourrait créer une contribution non négligeable des électrons (en réduisant la taille du gap électronique), qui résulterait (en tenant compte des mobilités électroniques, différentes pour chaque porteur) en une diminution drastique à la fois de ρ et de α ,

- bien qu'issu de melt-spinning, il n'est pas inenvisageable que le verre soit partiellement cristallisé (malgré l'absence de pics de cristallisation en DRX) et que la contribution de la seconde phase soit responsable de ces effets. C'est une explication probable, puisque l'on observera des conséquences similaires dans la vitro-céramisation de composés $\text{Cu}_{30}\text{As}_{10}\text{Te}_{60-y}\text{Se}_y$, dans le chapitre V.

Hormis ce dernier échantillon, les tendances se poursuivent pour $15 < x < 25$. Les courbes $\log(T)$ - $\log(\rho)$ et $1/T$ - α (non présentées ici) permettent de calculer les énergies d'activation de ρ et α . Elles permettent, selon les formules (II.7) et (II.8) du chapitre II, valables pour les modes de conduction par états localisés dans les queues de bandes, de remonter à $E_F - E_B$ et $\Delta W_1 = E_{hop}$, l'énergie d'activation de la mobilité par saut. Ces énergies d'activation ont été calculées pour les composés précédents et sont tracées en fonction de la teneur en Cu sur la figure IV-16.

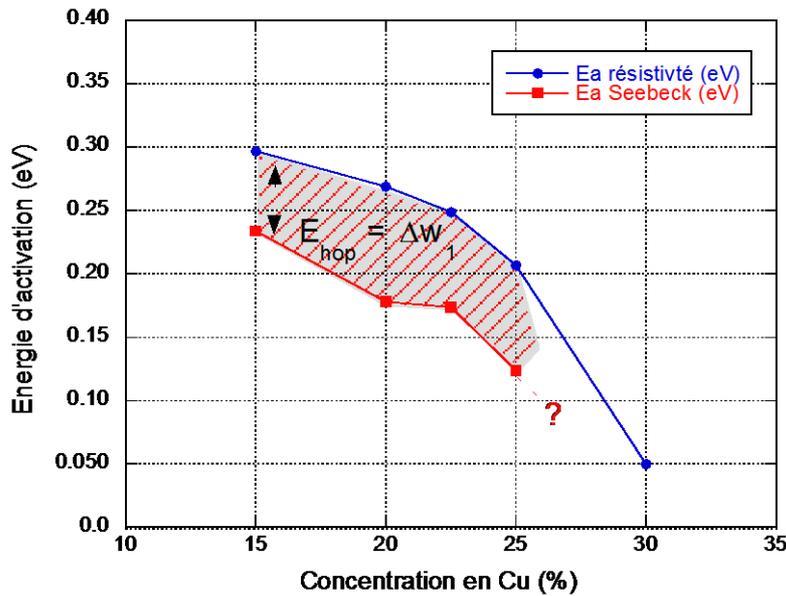


Figure IV-16 : Énergies d'activation $E_{a, \rho}$ et $E_{a, \alpha}$ pour la résistivité électrique et le pouvoir thermoélectrique des verres de la ligne $Cu_xAs_{40-x}Te_{60}$. La zone grisée représente la différence des deux énergies, censée représenter l'énergie d'activation de la mobilité par saut dans les états localisés, E_{hop} , introduite au chapitre II.1.b. On peut ici considérer une erreur d'environ ± 0.01 eV.

Selon le chapitre II, $E_{a, \rho}$ (l'énergie d'activation de la résistivité électrique) vaut $E_F - E_B + \Delta W_1$ et $E_{a, \alpha}$ (l'énergie d'activation relative au pouvoir thermoélectrique) vaut $E_F - E_B$. Les ordres de grandeur de $E_F - E_B$ (< 0.3 eV) traduisent une largeur de gap similaire aux autres matériaux thermoélectriques semi-conducteurs conventionnels, et donc une concentration de porteurs qui devrait être du même ordre de grandeur (même si l'on doit tenir compte du piégeage et de la localisation qui jouent un rôle important). On retrouve bien le fait que c'est la mobilité électronique qui handicape la résistivité dans ces matériaux. La diminution concomitante des deux énergies d'activation $E_{a, \rho}$ et $E_{a, \alpha}$ démontre un effet principalement dû à la diminution de $E_F - E_B$. Un resserrement du gap électronique n'est pas impossible mais, plus vraisemblablement, on observe ici les effets

du dopage par Cu à travers un ajustement de E_F vers de plus basses énergies. Des mesures de XPS (X-Ray Photon Spectroscopy) ont également été réalisées sur les deux composés vitreux $\text{Cu}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$ et $\text{Cu}_{25}\text{As}_{15}\text{Te}_{60}$. Les résultats obtenus pour la densité d'états dans la bande de valence sont présentés sur la figure IV-17.

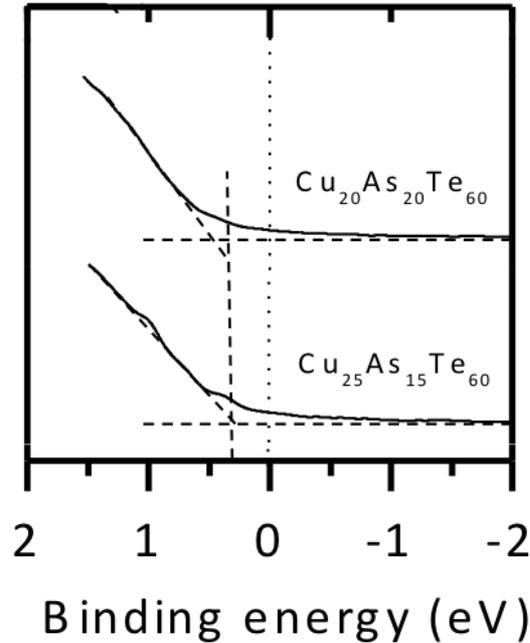


Figure IV-17 : Résultats de sondage de la bande de valence par XPS pour les compositions $\text{Cu}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$ et $\text{Cu}_{25}\text{As}_{15}\text{Te}_{60}$. L'énergie à 0eV représente le niveau de Fermi E_F .

Même si la différence entre les deux courbes de densité d'états ne semble pas très significative, il ne faut pas oublier l'ordre de grandeur de la variation des énergies d'activation obtenue précédemment (0.05-0.07 eV). Avec un peu plus d'attention, nous retrouvons bien un décalage du niveau de Fermi vers de plus basses énergies, d'environ 0.05 à 0.1 eV, ce qui semble en bon accord avec la valeur obtenue numériquement grâce aux variations en température de ρ et de α .

Les propriétés thermoélectriques de trois composés de la ligne $\text{Cu}_x\text{As}_{55-x}\text{Te}_{45}$ ont également été sondées et sont présentées sur la figure IV-18. La série a été réalisée entièrement par SPS (trempe classique puis réduction en poudre et densification par SPS, comme décrit au chapitre III) et ne montre aucun signe de cristallisation. On y retrouve les mêmes tendances que dans le cas précédent, autrement dit : une augmentation de la concentration de Cu provoque une diminution simultanée de ρ et de

α , menant à une augmentation importante du facteur de puissance. Sur cette ligne toutefois, les valeurs de résistivité et de coefficient Seebeck sont plus élevées que sur la première ligne, se traduisant par des facteurs de puissance plus faibles d'un ordre de grandeur environ. La concentration en Te plus faible est la principale responsable de cette diminution, qui sera analysée en partie IV.1.b.3.

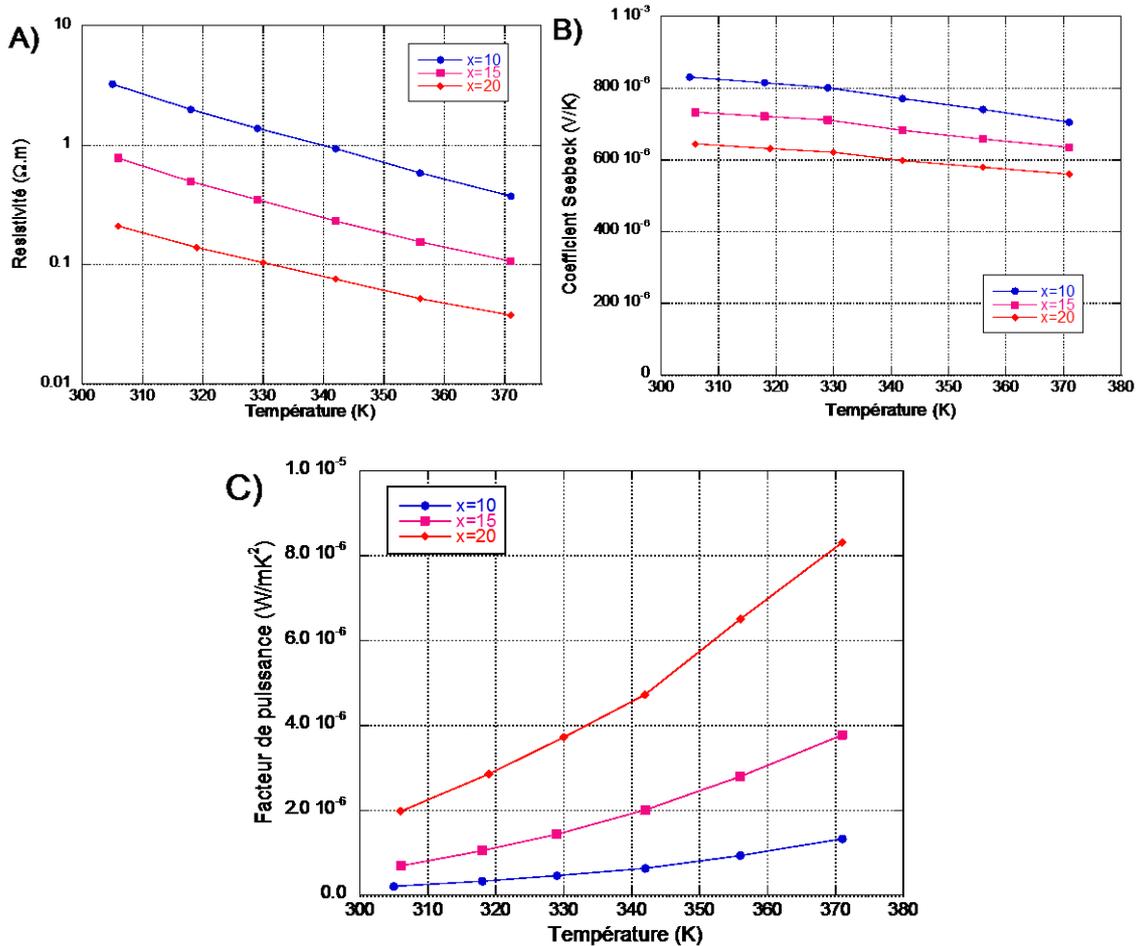


Figure IV-18 : Propriétés de transport électrique (résistivité électrique (A), coefficient Seebeck (B) et facteur de puissance (C)) sur la ligne de composition $\text{Cu}_x\text{As}_{55-x}\text{Te}_{45}$, pour $x = 10 ; 15$ et 20 .

L'analyse des énergies d'activation de ρ et de α (figure IV-19) suggère les mêmes conclusions que dans le premier cas. Toutefois, pour 10% de Cu (concentration en dehors du domaine vitreux pour $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{60}$), on note une énergie de sauts activés thermiquement deux fois inférieure à celle des autres concentrations.

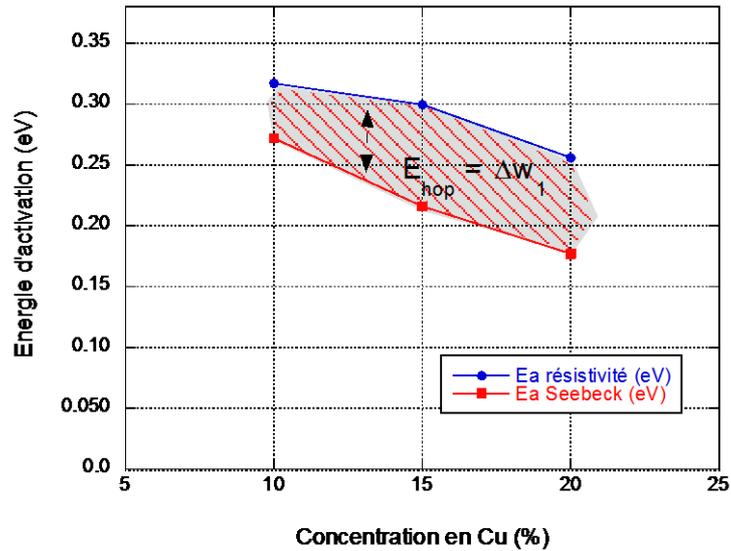


Figure IV-19 : Énergies d'activation de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique pour les verres de la ligne $\text{Cu}_x\text{As}_{55-x}\text{Te}_{45}$. La zone grisée représente la différence des deux énergies, censée représenter l'énergie d'activation de la mobilité par saut dans les états localisés introduite au chapitre II.1.b.

Comme dans le cas précédent, on peut légitimement supposer que le niveau de Fermi descend vers de plus basses énergies sous l'effet du Cu. Toutefois, il n'est pas possible d'exclure que la largeur du gap électronique pourrait diminuer, produisant des effets similaires. Seules des mesures de gap optiques permettraient de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse comme nous l'avons déjà dit.

D'autre part, une faible énergie d'activation de la mobilité E_{hop} suggère une faible localisation spatiale des porteurs de charge tandis qu'une valeur élevée suggèrerait une localisation forte. Au vu des tendances observées (qui nécessiteraient probablement une plus large extension des concentrations en Cu, hors du domaine vitreux), il est difficile de juger de l'effet du cuivre sur la localisation des porteurs de charges.

Les tendances observées pour la structure fournissent néanmoins quelques indices. Le cuivre s'intègre dans un premier temps au réseau sans perturber fortement les environnements de coordination, mais son apport d'états d plus localisés spatialement augmente la localisation moyenne des porteurs de charge. Puis, en permettant une multiplication des chemins de percolation des porteurs via une augmentation de la coordination moyenne des éléments, on devrait logiquement aboutir à une légère retombée de l'énergie d'activation de la mobilité (elle n'est pas observée ici, du fait des concentrations encore trop basse de Cu).

L'effet du cuivre sur les propriétés de transport électrique des verres Cu-As-Te est particulièrement significatif. La conductivité thermique de ces matériaux vitreux, en revanche, ne devrait pas évoluer de manière significative, car la présence d'une structure vitreuse annihile la propagation des ondes thermiques au sein du matériau, comme nous allons le voir dans la suite.

IV.1.b.2 Influence de Cu sur la conductivité thermique et facteur ZT

Afin d'accéder à la conductivité thermique λ , la masse volumique, la chaleur spécifique massique et la diffusivité thermique ont été mesurées selon le protocole décrit dans le chapitre III. Les résultats obtenus séparément pour chacune des propriétés des verres de la ligne $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{60}$ sont reportés sur la figure IV-20.

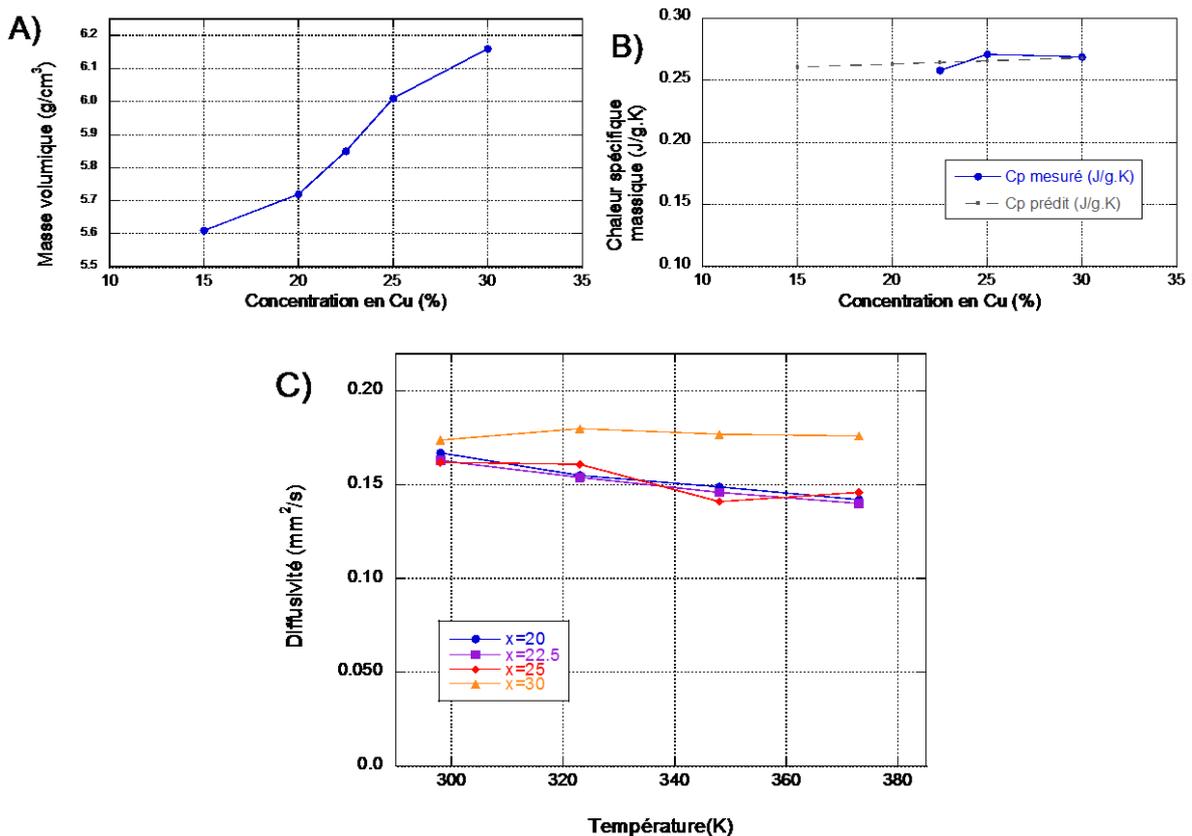


Figure IV-20: Masse volumique (A) et chaleur spécifique mesurées, accompagnée de la prédiction faite par une simple loi de mélange (B) pour des composés de la ligne de composition $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{60}$. L'évolution de la diffusivité thermique en température pour chacun des échantillons mesurés est représentée en (C).

La mesure de densité montre une nette augmentation lors de l'ajout de Cu, comme observé dans la littérature [105, 146]. L'atome de Cu associé à des liaisons atomiques plus longues, dilate le réseau atomique donnant lieu à une élévation de densité. La chaleur spécifique massique C_p n'a pas été mesurée sur tous les échantillons par manque de matière mais les valeurs mesurées montrent un bon accord avec une loi de mélange des C_p des éléments simples selon la relation :

$$C_{p\ tot} = \sum_i \chi_i \cdot C_{p\ i} \quad (IV.2)$$

où χ_i représente la concentration de l'élément i et C_{pi} sa chaleur spécifique.

Les diffusivités thermiques diminuent lorsque la température augmente mais ne montrent pas d'évolution sensible en composition, en dehors de l'échantillon le plus chargé en cuivre. On explique cette variation par la contribution électronique à la conductivité thermique, due à la faible résistivité électrique de ce dernier composé. Les conductivités thermiques de ces échantillons sont tracées sur la figure IV.14-A, où les différentes contributions à λ (électronique λ_e et due au réseau λ_r) ont été calculées, à l'aide de la loi de Wiedemann-Franz :

$$\lambda_e = \frac{L \cdot T}{\rho} \quad (IV.3)$$

où L représente le facteur de Lorenz (nous avons supposé que $L = 2.44 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega / \text{K}^2$), T la température, et ρ la résistivité électrique. Elles sont présentées sur la figure IV.21-B.

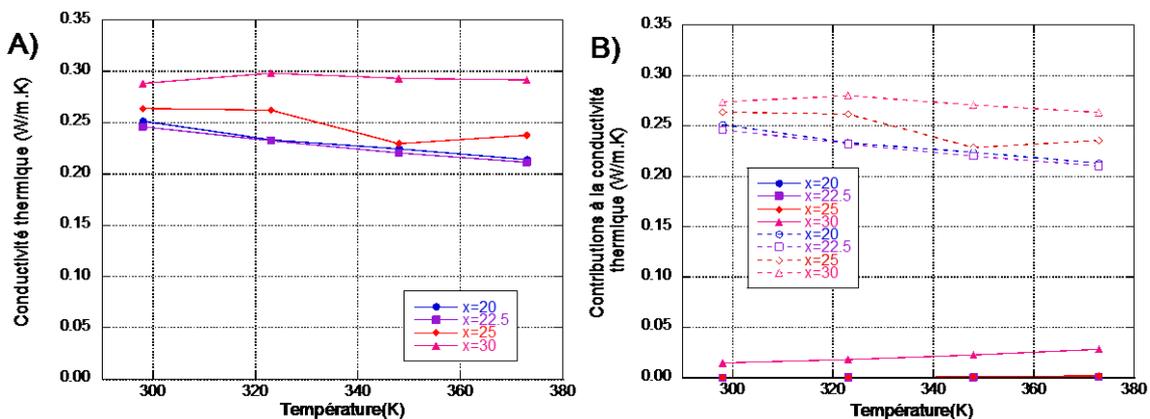


Figure IV-21 : Conductivité thermique des composés vitreux du système $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{60}$ (A) et séparation des contributions électronique (trait plein) et de réseau (trait pointillé) (B).

Ces résultats montrent une faible évolution de la conductivité thermique, due principalement à l'augmentation de la densité et de la diffusivité thermique pour l'échantillon $x = 30$. Ce dernier échantillon est également le seul à montrer une contribution électronique à λ non négligeable, du fait de sa basse résistivité électrique.

Le même travail a été réalisé pour les composés vitreux de la ligne $\text{Cu}_x\text{As}_{55-x}\text{Te}_{45}$ et les résultats sont présentés sur la figure IV-22. On y retrouve les mêmes évolutions de chacune des propriétés avec l'augmentation de la teneur en Cu. On retiendra donc que, contrairement au transport électronique, le transport thermique est très peu affecté par la substitution de As par Cu. Les valeurs de conductivité thermique restent confinées entre 0,2 et 0,3 W/m.K, comme on peut l'attendre pour des matériaux vitreux.

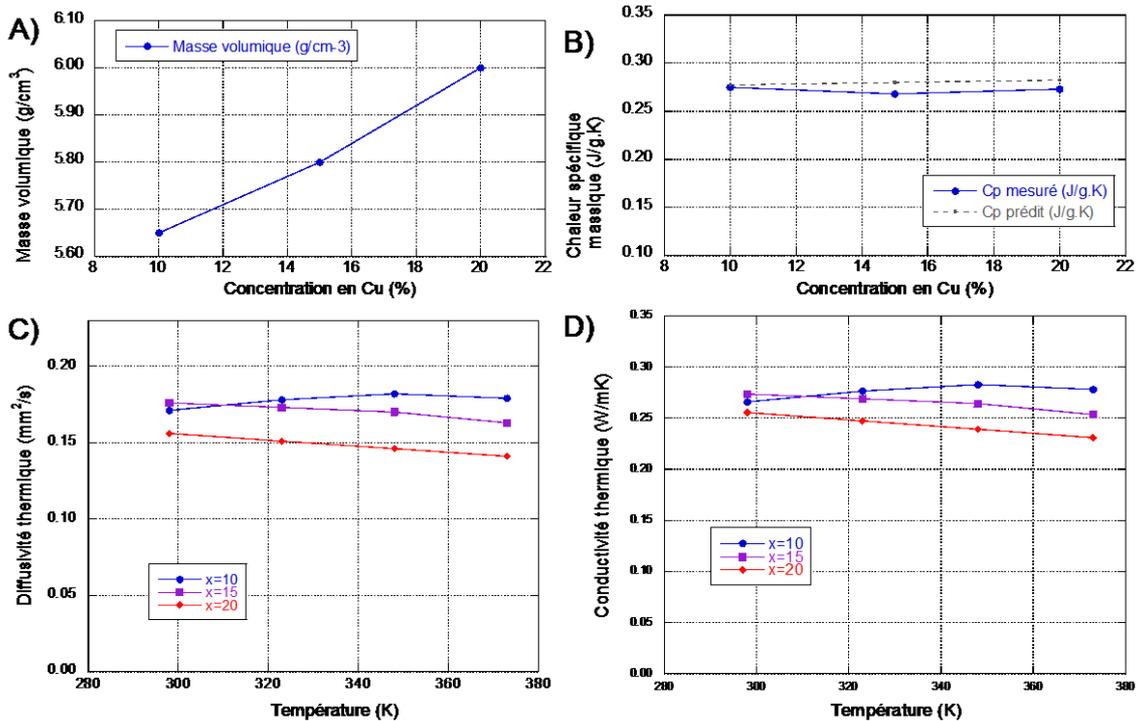


Figure IV-22 : Propriétés thermiques des composés vitreux du système $\text{Cu}_x\text{As}_{55-x}\text{Te}_{45}$. La masse volumique (A), la chaleur spécifique (B) et la diffusivité thermique (C) sont d'abord présentées, avant la réunion des trois propriétés : la conductivité thermique (D). Les contributions électronique et de réseau ne sont pas présentées, Du fait des très hautes résistivités de ces composés, seule la contribution due au réseau joue ici un rôle.

Maintenant que toutes les propriétés requises sont connues, il est possible de calculer le facteur de mérite ZT pour les verres des deux lignes de composition étudiées. Les résultats sont tracés en fonction de la température sur la figure IV-23.

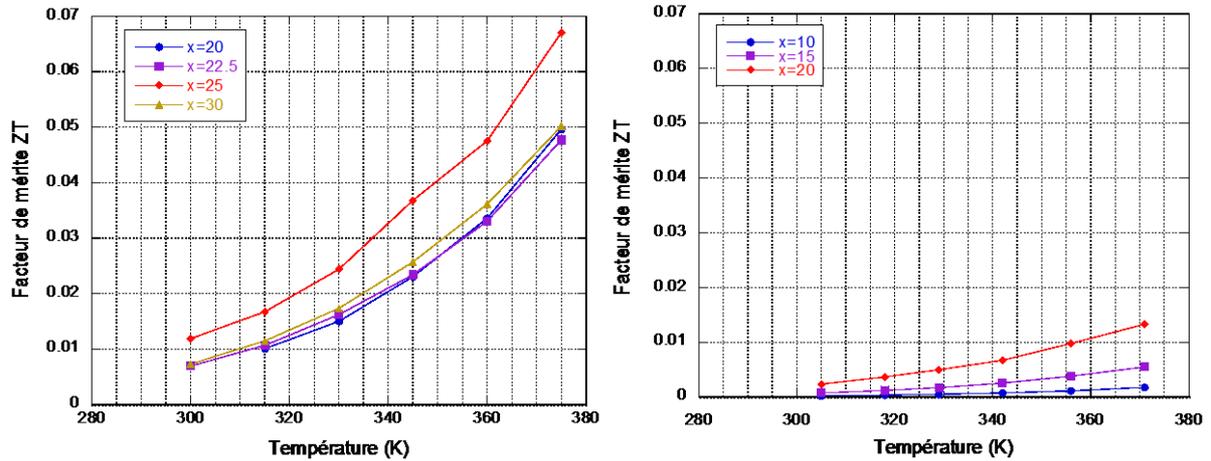


Figure IV-23 : Évolution en température du facteur de mérite ZT pour les deux lignes de composition $Cu_xAs_{40-x}Te_{60}$ (à gauche) et $Cu_xAs_{55-x}Te_{45}$ (à droite).

Pour les verres des deux lignes de composition étudiées, on retrouve une tendance à l'augmentation de ZT avec l'augmentation de la teneur en Cu. Ceci n'est cependant pas vrai pour le verre contenant 30% en Cu pour lequel le ZT diminue, conséquence de la forte détérioration du coefficient Seebeck. En fait, on retrouve exactement les mêmes tendances que celles relevées pour les facteurs de puissance. La variation de conductivité thermique étant très limitée d'un échantillon à l'autre (c'est plus l'état vitreux qui définit les propriétés que la composition elle-même) ce sont les propriétés de transport électrique qui déterminent la performance thermoélectrique dans ce type de matériaux. Les valeurs de ZT, quant à elles, restent plutôt basses, inférieures à 0,1, même à 375 K. Pour les composés les moins chargés en Cu, elles sont mêmes inférieures à 10^{-2} . On peut de toute façon conclure que l'intégration de Cu au réseau est bénéfique. Enfin, il est possible que la faible valeur obtenue à 30% de Cu soit due à la présence de nano-cristallites, invisibles par diffraction des rayons X, mais en quantité suffisante pour détériorer les propriétés du verre.

IV.1.b.3 Propriétés thermoélectriques et influence du ratio As/Te sur la ligne



Le cuivre n'est pas le seul élément influant sur les propriétés thermoélectriques. Comme nous l'avons introduit au chapitre II, la nature du système binaire servant de base est déterminante pour ces propriétés. Par exemple, a priori, la nature plus métallique de Te devrait favoriser la conduction électrique. Afin de mettre en évidence ce comportement, nous avons travaillé sur une ligne de composition à teneur en Cu fixée

à 15%, en faisant varier le ratio As/Te. Seules les propriétés de transport électrique ont été mesurées, du fait du relatif manque d'influence de la composition sur les propriétés thermiques, et sont présentées sur la figure IV-18.

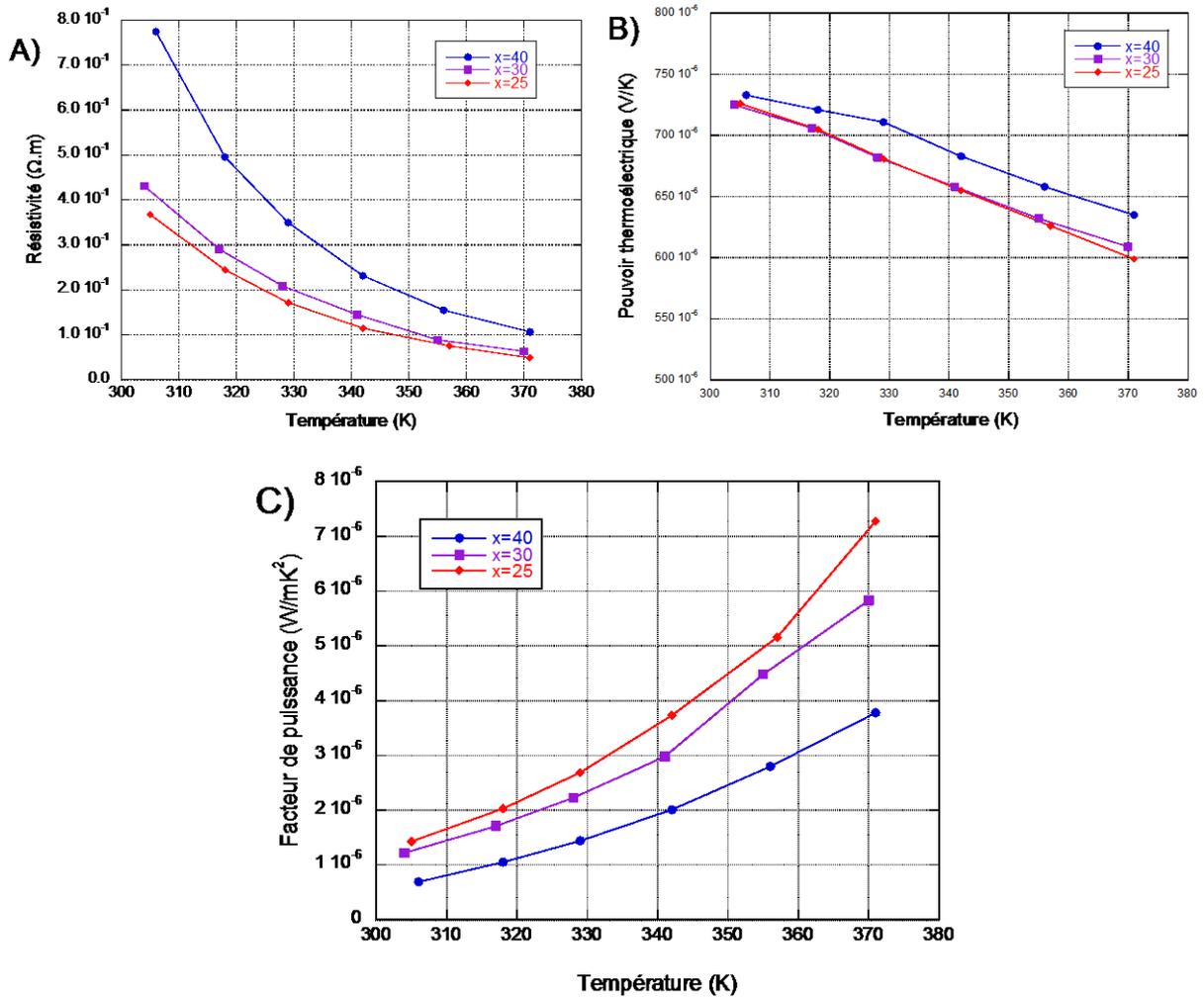


Figure IV-24 : Propriétés thermoélectriques de composés vitreux de la ligne $\text{Cu}_{15}\text{As}_x\text{Te}_{85-x}$. Les données (résistivité électrique en A, coefficient Seebeck en B et facteur de puissance en C) sont présentées pour $x=40, 30$ et 25 .

Comme attendu, on observe une nette diminution de la résistivité électrique avec l'augmentation de la teneur en Te, au détriment de celle en As. Cette diminution devient plus négligeable au fur-et-à-mesure de la diminution de la concentration en arsenic. On peut facilement le comprendre en termes structuraux : lorsque la quantité d'atomes de As se trouve suffisamment faible pour que le réseau Cu-Te « percole », une diminution subséquente de la teneur en As n'aura ensuite plus d'effet notable puisque les porteurs de charges seront déjà libres de naviguer dans un réseau d'éléments plus métalliques. De la même manière que ce qui a été observé en IV.1.b.1, le pouvoir thermoélectrique du

verre est affecté. Toutefois, on constate que sa dégradation est relativement faible, suffisamment faible pour que la diminution de résistivité soit prédominante dans le calcul du facteur de puissance. Les meilleurs facteurs de puissance sont obtenus pour les teneurs en Te les plus élevées. Qu'en est-il cette fois-ci, des énergies d'activation de ρ et de α ?

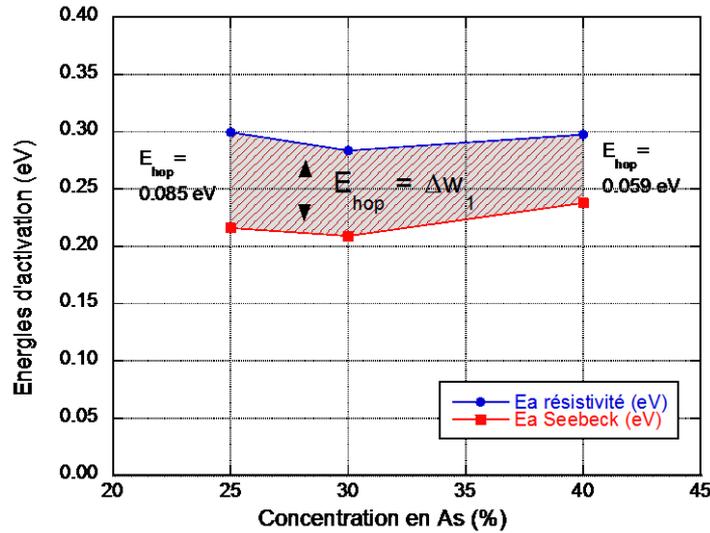


Figure IV-25 : Énergies d'activation de la résistivité électrique $E_{a, \rho}$ et du coefficient Seebeck $E_{a, \alpha}$ en fonction de la concentration en As, pour les verres de la ligne $\text{Cu}_{15}\text{As}_x\text{Te}_{85-x}$. L'erreur est ici similaire au cas précédent et est de l'ordre de $\pm 0.01\text{eV}$.

L'évolution des énergies d'activation pour ρ et α , présentées sur la figure IV-19, montrent une tendance à la diminution de Δw_1 (c'est-à-dire une meilleure mobilité des états localisés) lorsque la teneur en As diminue au profit de celle en Te. Cela corrobore bien la diminution de résistivité et la stagnation de α observées, puisqu'une meilleure mobilité profite aux deux propriétés, aboutissant à un meilleur facteur de puissance. Finalement, une concentration élevée de Te est bénéfique aux propriétés thermoélectriques des verres du système ternaire Cu-As-Te. On pourrait alors envisager de travailler sur des composés encore plus dépourvus d'arsenic et plus chargés en tellure. Il ne faut toutefois pas oublier que la conséquence sur la capacité de vitrification et sur la stabilité thermique de ces composés n'est pas négligeable. En outre, la substitution de As par Cu serait compromise pour des teneurs élevées.

Le système ternaire Cu-As-Te montre donc quelques limites du fait d'un domaine vitreux étroit et de performances assez faibles. Les deux paragraphes suivants présenteront les travaux que nous avons réalisés pour chercher à améliorer les

performances de ce système par des substitutions de Te par un autre chalcogène puis de Cu par un autre élément métallique.

IV.2 Substitutions de Te par Se dans le système Cu-As-Te

Outre des performances peu élevées, le système Cu-As-Te possède une stabilité thermique toute relative ($\Delta T \approx 40^\circ\text{C}$, $T_g < 130^\circ\text{C}$), ce qui en fait un matériau thermoélectrique dont les températures d'exercice sont doublement limitées. D'une part la T_g basse ne permet pas d'utiliser le verre au delà d'environ 110°C , mais en plus, sa faible stabilité thermique augure une cristallisation partielle, au fur-et-à-mesure des cycles thermiques, à la température de travail maximale. Il faut donc être capable d'augmenter T_g ou ΔT , sans dégrader ses propriétés thermoélectriques.

La substitution de Te par Se peut être une solution à ce problème. Comme le montre clairement le tableau IV-V, les énergies de liaison (Se-X) où X = Cu, As, Te ou Se sont bien plus élevées que celles ne l'impliquant pas. Si on considère une substitution de Te par Se, même en prenant en compte la coordination supérieure du Te (>2) un verre de séléniure est donc plus stable thermiquement qu'un verre de tellure. C'est un fait reconnu dans le domaine des verres de chalcogénures [82] mais également pour nos composés [97]. De la même manière, la substitution de Te par S pourrait aboutir à un verre encore plus stable. Toutefois, dans ce cas, l'impact serait probablement trop important sur les propriétés électriques si essentielles.

Tableau IV-V : Énergies de liaison du système Cu-As-Te-Se, calculées selon la formule de Pauling (cf. Eq. IV.I), comme précédemment [155]. Les liaisons impliquant Se sont clairement plus énergétiques (donc plus stables) que les liaisons des autres éléments entre eux.

| Énergies de liaison (kcal/mol) | -Cu | -As | -Te | -Se |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Cu- | 116.8 | 127.5 | 128.3 | 159.4 |
| As- | | 134.2 | 136.4 | 161.3 |
| Te- | | | 138.2 | 165.6 |
| Se- | | | | 184.2 |

Un effet corollaire de la substitution de Te par Se est que la vitrification devient plus aisée (sur la base des critères évoqués précédemment) : le domaine vitreux est plus grand dans le diagramme Cu-As-Se que dans le diagramme Cu-As-Te. Cela engendre une conséquence bénéfique pour notre travail : il est possible de substituer encore plus de Cu à As, afin de diminuer d'autant plus la résistivité électrique, et compenser l'effet de Se sur ces propriétés. Le système choisi pour cette étude dérive de la ligne de composition $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{60-y}\text{Se}_y$, dans lequel nous considérerons $x \geq 25$ par pas de 2,5 et $y = 0, 3, 6$ ou 9 .

IV.2.a Évolution de la stabilité thermique et domaine vitreux

La figure IV-26 présente trois types de données : la température de transition vitreuse T_g , le critère de stabilité thermique ΔT pour chaque composé obtenu vitreux, et le domaine vitreux.

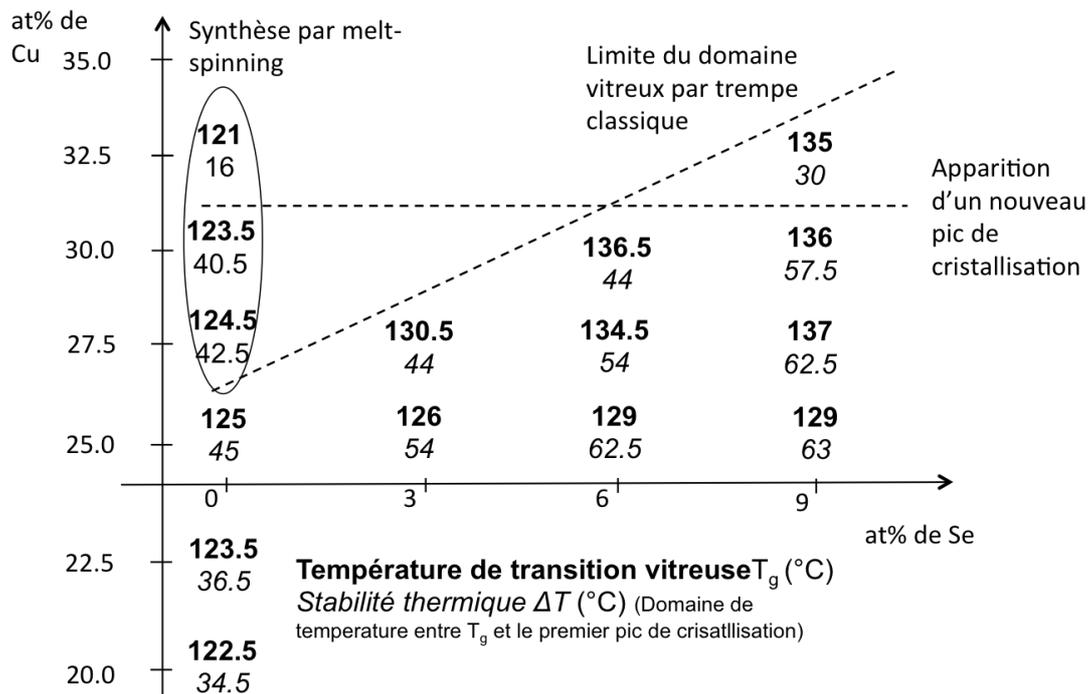


Figure IV-26 : Schéma récapitulatif des propriétés de stabilité thermique dans le système $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{60-y}\text{Se}_y$. En gras, les différentes températures de transition vitreuse et en italique les critères de stabilité thermique ΔT . La substitution de Te par Se se montre clairement bénéfique pour la stabilité thermique des composés vitreux.

Sans Se, le maximum atteignable de concentration de Cu dans le verre était de $x = 25$ en trempe classique. Ici, il augmente d'environ 2,5 pour chaque $y = 3$ de Se substitués à Te. Ainsi, pour obtenir une concentration $x = 27,5$; 30,0 ou 32,5 de Cu, il est nécessaire d'introduire respectivement $y = 3, 6$ et 9.

En observant maintenant les températures de transition vitreuse, on retrouve (comme pour le cas du ternaire seul) une tendance difficile à interpréter en raison d'une variation de T_g relativement faible. Il semblerait tout de même que des augmentations à la fois de x et y soient responsables d'une légère augmentation de T_g . Elles seraient imputables, respectivement, à une meilleure réticulation du réseau pour une augmentation de la teneur en Cu, et à un réseau plus fortement lié pour la teneur en Se.

L'effet de l'ajout de Se sur la stabilité thermique ΔT est bien plus significatif : quelle que soit la ligne de composition considérée sur la figure IV-26, une augmentation de y entraîne une augmentation de ΔT , tandis qu'une augmentation de x entraîne une diminution de ΔT . Pour les compositions au bord du domaine vitreux, on peut évoquer la présence possible de nano-cristallites, invisibles par diffraction des rayons X, pouvant agir comme germes de cristallisation. La figure IV-27 montre l'évolution des courbes DSC obtenues pour les verres de la ligne de composition $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{51}\text{Se}_9$.

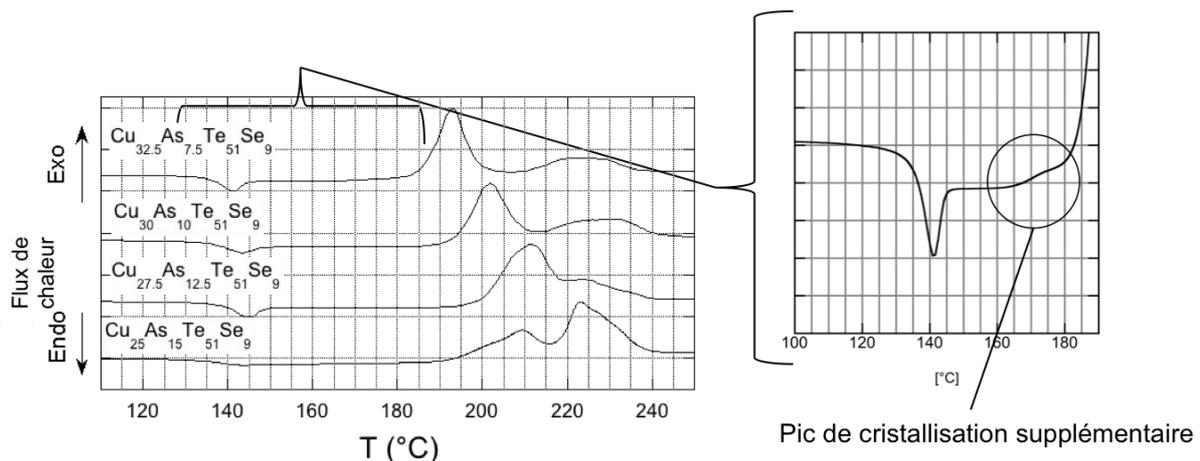


Figure IV-27 : Comparaison des diagrammes de DSC obtenues pour des compositions vitreuses ayant un taux fixe de Se ($y = 9$), et un taux variable de Cu. On retrouve une tendance similaire à celle obtenue pour la ligne de composition $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{60}$, avec également la cristallisation plus précoce d'une autre phase pour le composé dont la teneur en Cu est $x = 32,5$.

On trouve dans la courbe DSC du composé $x = 32,5$; la présence d'un faible pic de cristallisation à 170°C qui n'existe pas pour les compositions moins riches en Cu. Rappelons que nous avons également identifié un pic additionnel dans la courbe DSC du verre $\text{Cu}_{32,5}\text{As}_{7,5}\text{Te}_{60}$, attribué à la cristallisation d'une phase Cu_{2-x}Se (figure IV-27). Le pic est ici très peu intense, ce qui pourrait être considéré comme l'indication indirecte d'une nanocristallisation préexistante.

Si l'on compare maintenant les figures de diffraction des neutrons en température pour les composés $\text{Cu}_{24}\text{As}_{16}\text{Te}_{60}$ et $\text{Cu}_{25}\text{As}_{15}\text{Te}_{51}\text{Se}_9$, de la même manière qu'en IV.1.a.3, on observe à nouveau une très forte différence. Le composé contenant 9% de Se se montre bien plus stable envers la cristallisation avec un gain d'environ 20°C sur le début de la cristallisation.

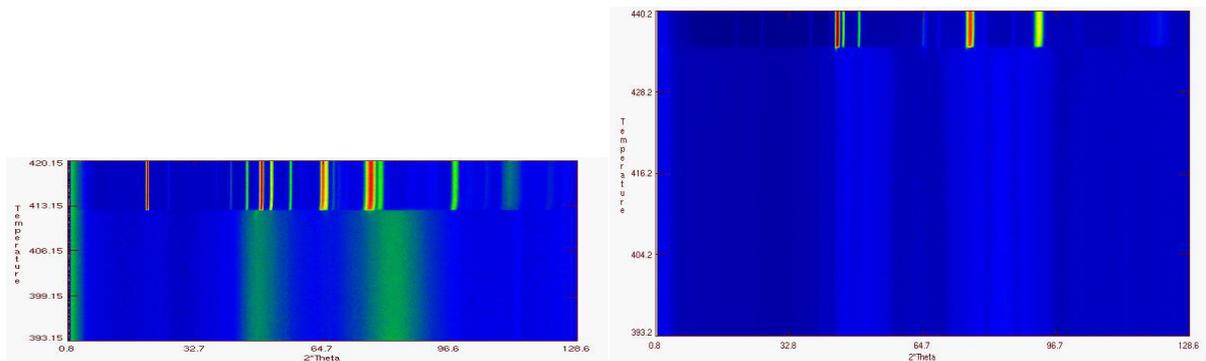


Figure IV-28 : Figure de diffraction des neutrons en température (en ordonnée) sur les compositions $\text{Cu}_{24}\text{As}_{16}\text{Te}_{60}$ (à gauche) et $\text{Cu}_{25}\text{As}_{15}\text{Te}_{51}\text{Se}_9$ (à droite). Les mesures ont été réalisées à l'Institut Laue-Langevin de Grenoble, sur l'instrument D1B, avec une vitesse de chauffe de $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Un spectre a été acquis toutes les minutes. Les couleurs « plus chaudes » représentent une intensité plus forte. Le verre contenant du Se montre une meilleure robustesse par rapport à la cristallisation. Comme montré sur la figure IV-27, on peut observer une stabilité augmentée d'environ 20°C .

La cristallisation est en revanche toujours aussi abrupte, ne laissant pas de période de croissance cristalline conséquente. Si c'est As_2Te_3 qui cristallise en premier dans le système $\text{Cu}_{24}\text{As}_{15}\text{Te}_{60}$, c'est ensuite la rickardite Cu_7Te_5 qui cristallise préférentiellement dans le cas de $\text{Cu}_{25}\text{As}_{15}\text{Te}_{51}\text{Se}_9$. Le tableau IV-VI met en lumière les données structurales obtenues pour ce dernier composé, en perspective avec celles du composé parent sans Se, $\text{Cu}_{24}\text{As}_{16}\text{Te}_{60}$.

Tableau IV-VI : Nombre moyen de liaisons de chaque élément dans le verre $\text{Cu}_{25}\text{As}_{15}\text{Te}_{51}\text{Se}_9$. Données de simulations RMC obtenu en ajustant des courbes d'EXAFS, de diffraction de rayons X et des neutrons, dont les conditions sont décrites en annexe A. Les données entre parenthèses sont les nombres moyens de liaisons obtenus pour le verre $\text{Cu}_{25}\text{As}_{15}\text{Te}_{60}$.

| Élément | Nombre moyen de liaisons avec Cu | Nombre moyen de liaisons avec As | Nombre moyen de liaisons avec Te | Nombre moyen de liaisons avec Se | Nombre total de liaisons en moyenne |
|---------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| Cu | 1.21 (1.97) | 0.32 (0.54) | 1.99 (2.55) | 0.81 (✓) | 4.33 (5.06) |
| As | 0.53 (0.90) | 0.78 (0.87) | 1.84 (2.09) | 0.32 (✓) | 3.47 (3.86) |
| Te | 0.98 (1.06) | 0.54 (0.52) | 1.10 (1.43) | 0.25 (✓) | 2.87 (3.01) |
| Se | 2.25 (✓) | 0.53 (✓) | 1.40 (✓) | / (✓) | 4.18 (✓) |

On constate que les coordinations moyennes de Cu, As et Te diminuent au profit de celle de Se, qui dépasse, en moyenne, 4. Il est également frappant d'observer un si grand nombre de liaisons entre Se et Cu, c'est à dire plus de 2 (en bleu dans le tableau), laissant présager la cristallisation de Cu_2Se dans ce composé. Pour ce composé précis ($y = 9$), il n'est donc pas exclu de considérer que la structure du verre est notablement altérée par la présence de Se en grande quantité. L'hypothèse d'une séparation de phase peut également être envisagée : cela entraînerait un biais dans la simulation et expliquerait la coordination totale obtenue pour Se (4.18) qui paraît trop élevée. Notons que l'étude des propriétés thermoélectriques donnera des indices d'altération pour ce seul composé, tandis que les autres présenteront les tendances attendues.

IV.2.b Propriétés de transport électronique et thermoélectrique

Il est acquis que l'augmentation de la concentration en Cu dans un verre chalcogénure permet une nette diminution de sa résistivité électrique. Les résultats présentés lors de l'étude des verres Cu-As-Te au chapitre IV.1 l'ont démontré. D'un autre côté, il est bien connu que les verres de sélénures sont plus résistifs que les verres de tellures. L'introduction de Se dans le système ternaire Cu-As-Te permettant également d'y ajouter plus de Cu, nous essayerons de savoir s'il est possible d'obtenir un verre Cu-As-Te-Se, ayant des performances thermoélectriques plus intéressantes que celle du composé $\text{Cu}_{25}\text{As}_{15}\text{Te}_{60}$, et éventuellement plus stable thermiquement. Pour commencer, comparons les propriétés électriques et thermoélectriques de ces composés à

température ambiante. Nous étudierons ensuite les évolutions en température de plusieurs verres de certaines lignes de compositions (afin d'en dégager les tendances sur le transport électronique, comme précédemment).

La résistivité électrique ρ , le pouvoir thermoélectrique α et le facteur de puissance α^2/ρ des verres du système $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{60-y}\text{Se}_y$ sont présentés sur la figure IV-29. Les données manquent pour certains composés, qui n'ont pas pu être mesurés (ceux au bord du domaine vitreux) du fait de leur résistance mécanique assez médiocre.

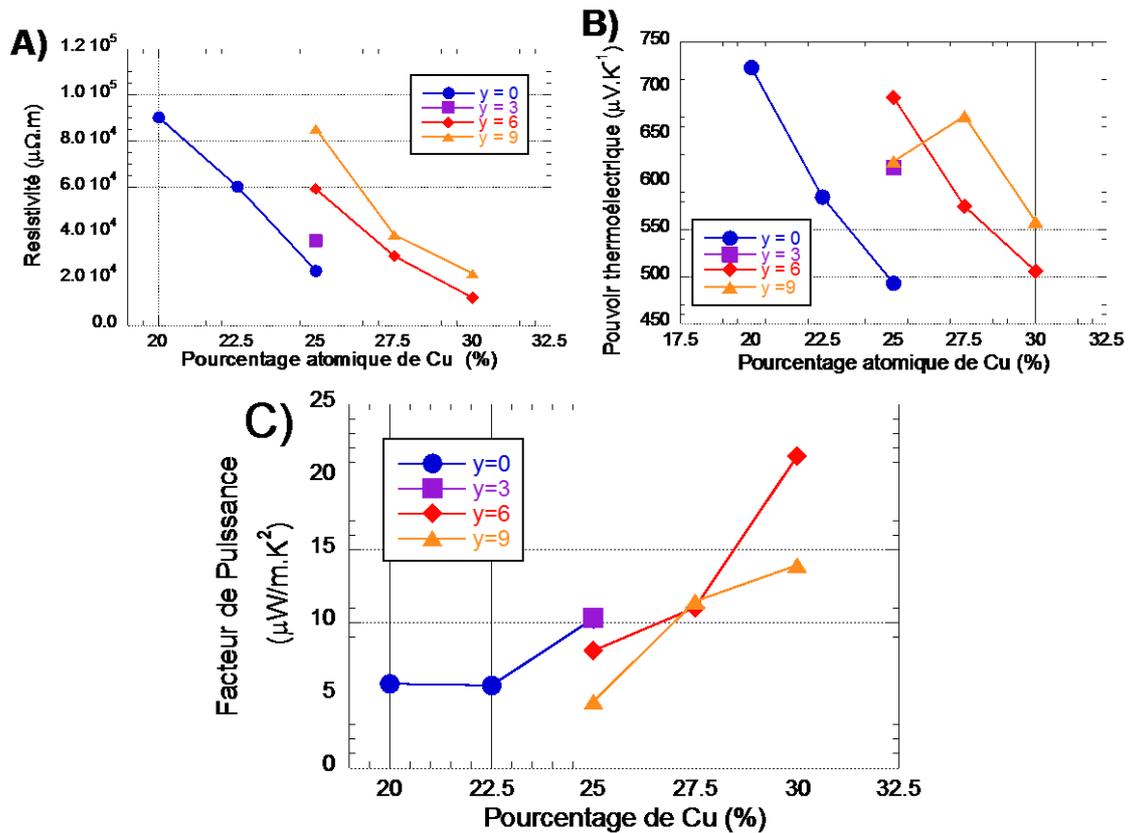


Figure IV-29 : Comparaison des propriétés thermoélectriques (A- résistivité électrique ρ , B- pouvoir thermoélectrique α , C- facteur de puissance α^2/ρ) des composés vitreux du système $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{60-y}\text{Se}_y$. La concentration en Cu, x, est représentée en abscisse et y varie selon les différentes courbes. Les points montrés sont tous extrapolés à 300 K à partir des données existantes.

La résistivité électrique à 300K, montre de manière très nette une diminution de presque un ordre de grandeur avec une augmentation de la concentration en Cu de 5%. L'effet est en revanche inverse lorsqu'on ajoute Se et pour $x = 25$, le remplacement de Te par Se à hauteur de 9% multiplie par cinq les valeurs de ρ . L'étude du pouvoir thermoélectrique à 300K montre, comme on peut s'y attendre, la même tendance avec une diminution lors d'un ajout de Cu et une augmentation lors d'un ajout de Se.

L'échantillon $\text{Cu}_{25}\text{As}_{15}\text{Te}_{51}\text{Se}_9$ ne respecte pas cette tendance avec un pouvoir thermoélectrique inférieur à celui prévu. Une explication possible relèverait d'une modification structurale, comme mis en avant précédemment. L'analyse de l'évolution du facteur de puissance des composés de cette série, montre que l'effet de Cu est finalement plus fort que celui de Se : le facteur de puissance est maximum pour les composés comportant de fortes concentrations de Cu et de Se. La valeur maximale obtenue à 300 K est de $22 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ pour $\text{Cu}_{30}\text{As}_{10}\text{Te}_{54}\text{Se}_6$, ce qui reste honorable du point de vue des verres mais encore bien trop faible au regard de l'état de l'art des matériaux thermoélectriques.

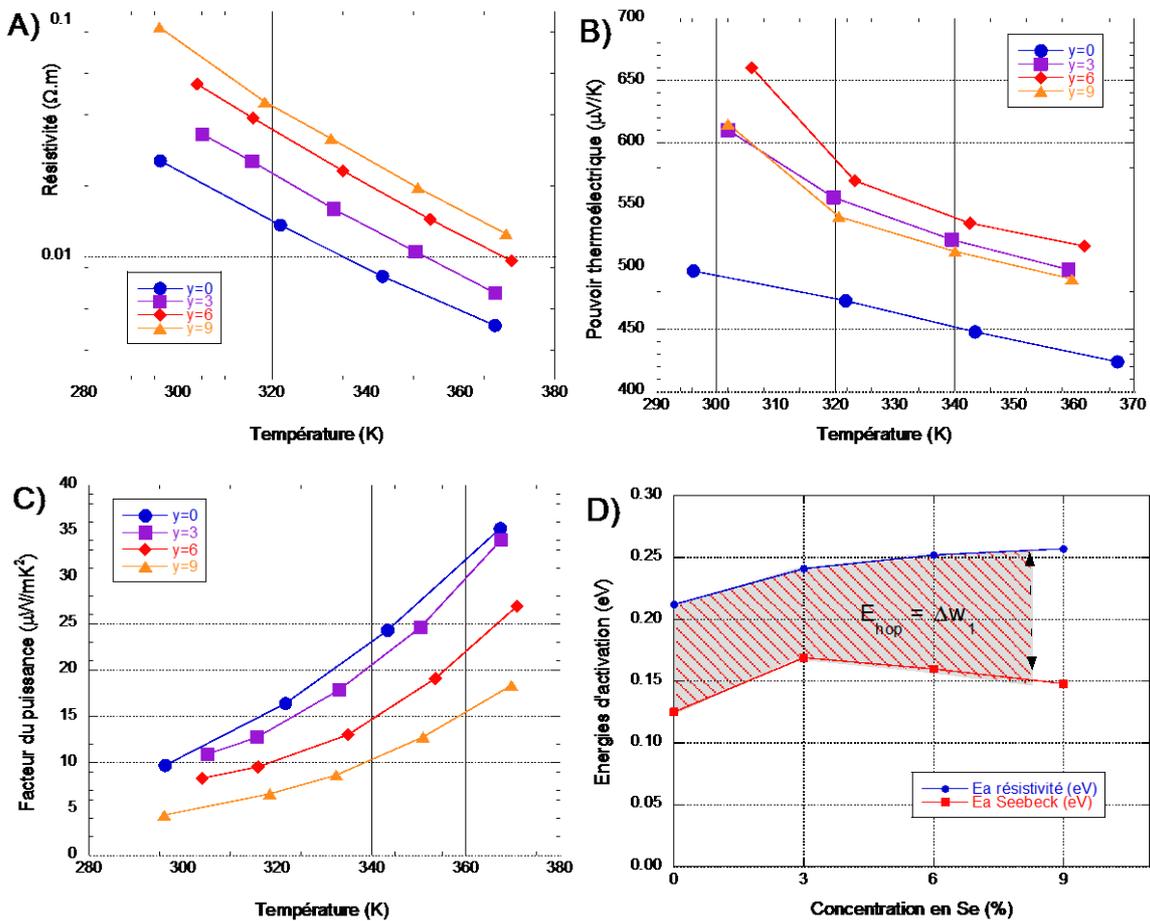


Figure IV-30 : Propriétés de transport (A- résistivité électrique ρ , B- pouvoir thermoélectrique α , C- facteur de puissance α^2/ρ) en température des composés de la ligne de composition $\text{Cu}_{25}\text{As}_{15}\text{Te}_{60-y}\text{Se}_y$. En D, les énergies d'activation de la résistivité ($E_{a,\rho}$) et du pouvoir thermoélectrique ($E_{a,\alpha}$) permettent d'aboutir à l'énergie de sauts E_{hop} .

La série d'échantillons produits nous permet d'étudier séparément les effets de Se et Cu sur la structure de bandes autour du niveau de Fermi, en utilisant les lois de transport établies au chapitre II avec, respectivement, la ligne $\text{Cu}_{25}\text{As}_{15}\text{Te}_{60-y}\text{Se}_y$ et les

deux lignes $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{54}\text{Se}_6$ et $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{51}\text{Se}_9$. Les propriétés de transport en température de la première ligne de composition sont présentées sur la figure IV-30. On retrouve les mêmes tendances en température selon la concentration de Se que précédemment à température ambiante.

L'étude des énergies d'activation permet de remonter à l'énergie d'activation de la mobilité par saut. On observe deux phénomènes :

- jusqu'à $y = 3$, l'énergie d'activation de ρ ne varie pas beaucoup mais est accompagnée d'une augmentation de l'énergie d'activation du pouvoir thermoélectrique, qui représente ici $E_F - E_B$. Il semblerait donc que le niveau de Fermi remonte. On pourrait attribuer cet effet à la tendance de Se à créer plus de paires de valence alternées que Te : le niveau de Fermi aurait dans ce cas tendance à se réattacher au milieu du gap du fait des états dus aux paires de valence alternée.

- par la suite, $E_F - E_B$ diminue faiblement tandis que l'énergie d'activation de la mobilité de transport par sauts augmente significativement. On peut interpréter qualitativement cette observation de la manière suivante : le gap de mobilité ($E_C - E_V$) ne varie pas tandis que le gap optique ($E_A - E_B$) se referme. E_F se retrouve alors bloqué au milieu de ce gap. Il en résulte ainsi des queues de bande plus larges en énergie et donc des états plus fortement localisés. Cela expliquerait à la fois l'augmentation de E_{hop} et la diminution de $E_F - E_B$, qui est corroborée par l'analyse de la bande de valence par photo-spectroscopie X (figure IV-31).

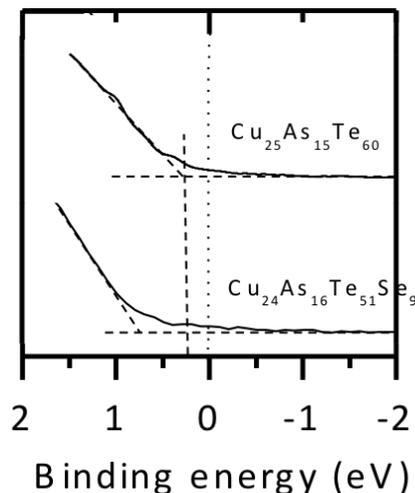


Figure IV-31 : Bande de valence obtenue par XPS sur les compositions $\text{Cu}_{25}\text{As}_{15}\text{Te}_{60}$ et $\text{Cu}_{24}\text{As}_{16}\text{Te}_{51}\text{Se}_9$.

Le sélénium aurait donc tendance à remplacer E_F au milieu du gap, tout en augmentant la taille des queues de bandes, comme expliqué sur la figure IV-32.

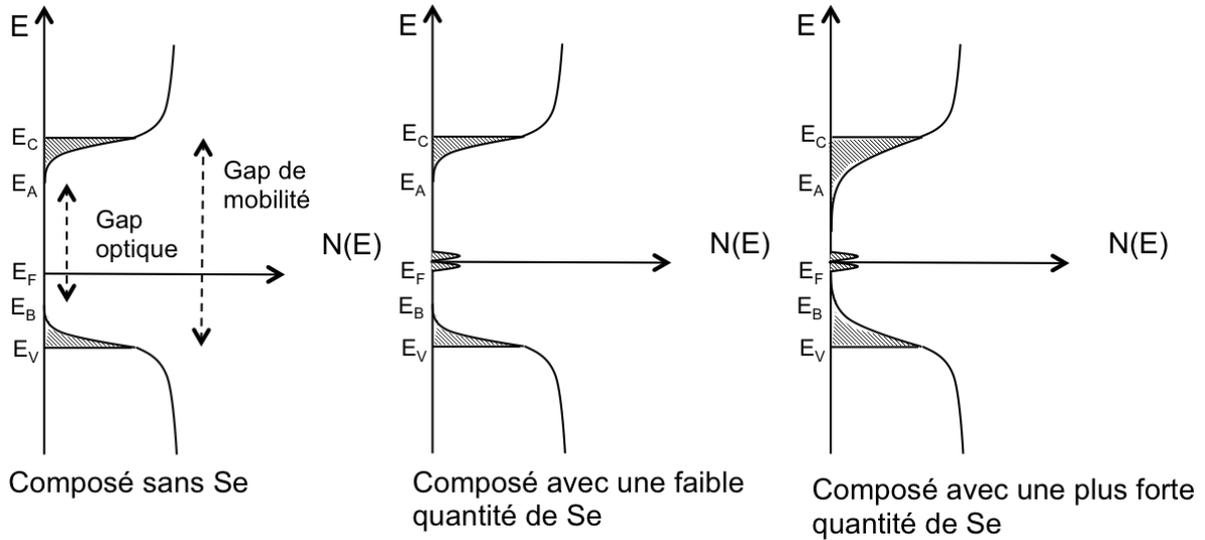


Figure IV-32 : Évolution proposée du schéma de bande au niveau de Fermi du composé $\text{Cu}_{25}\text{As}_{15}\text{Te}_{60-y}\text{Se}_y$, avec l'augmentation de y . Une faible quantité de Se fait remonter E_F , alors qu'une plus grande concentration entraîne un élargissement des queues de bandes.

Examinons maintenant l'effet de Cu pour des concentrations supérieures à 25 % dans les composés à concentration en Se fixée à $y = 6$ et 9 et voyons si on observe le même effet que dans des composés à teneur en Cu inférieure à 25% et ne contenant pas de Se (dans la partie IV.1.b.1). La première figure IV-33 montre les propriétés de transport des verres de la ligne à y fixé à 6 pour $x = 25,0$; 27,5 et 30,0.

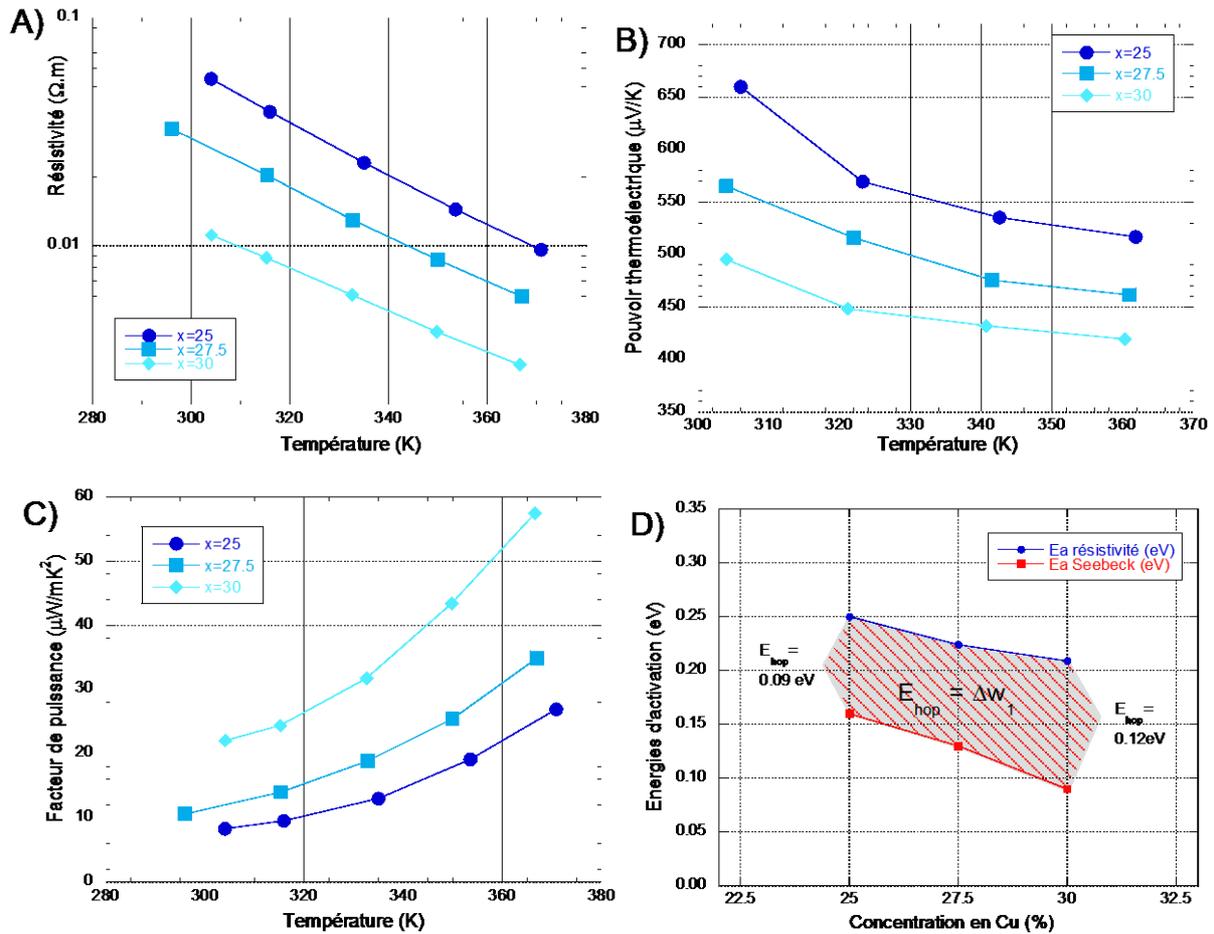


Figure IV-33 : Dépendance en température des propriétés de transport (A- résistivité électrique ρ , B- pouvoir thermoélectrique α , C- facteur de puissance α^2/ρ) des composés de la ligne $Cu_xAs_{40-x}Te_{54}Se_6$. En D, les énergies d'activation de la résistivité électrique ($E_{a,\rho}$) et du pouvoir thermoélectrique ($E_{a,\alpha}$) permettent d'aboutir à l'énergie de sauts (E_{hop}).

Les données collectées pour la ligne $Cu_xAs_{40-x}Te_{54}Se_6$, montrent les mêmes tendances que celles observées pour le système $Cu_xAs_{40-x}Te_{60}$: une nette diminution de ρ avec l'augmentation de la teneur en Cu, accompagnée d'une diminution modérée de α , qui aboutit à un facteur de puissance exalté. Ici, α^2/ρ monte jusqu'à $60 \mu W/mK^2$ à 370K, une valeur trois fois plus élevée qu'à température ambiante et parmi les plus élevées rapportées pour des verres préparés par trempe classique. La figure IV-33-D montre les énergies d'activation de ρ et α , confirmant une diminution de $E_F - E_B$, c'est-à-dire un décalage du niveau de Fermi E_F vers les plus basses énergies, selon nos hypothèses. Il est accompagné d'une diminution de l'énergie d'activation de ρ , aboutissant à une énergie d'activation des sauts sans évolution significative. Dans ce cas, les hypothèses avancées en IV.1.b.1 semblent encore convenir.

La ligne $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{51}\text{Se}_9$ montre les mêmes tendances d'évolution en température pour les trois propriétés ρ , α et α^2/ρ , si l'on met de côté la composition $\text{Cu}_{25}\text{As}_{15}\text{Te}_{51}\text{Se}_9$ qui présente des anomalies. Les énergies d'activation obtenues pour cette ligne et la précédente sont comparées dans la figure IV-34.

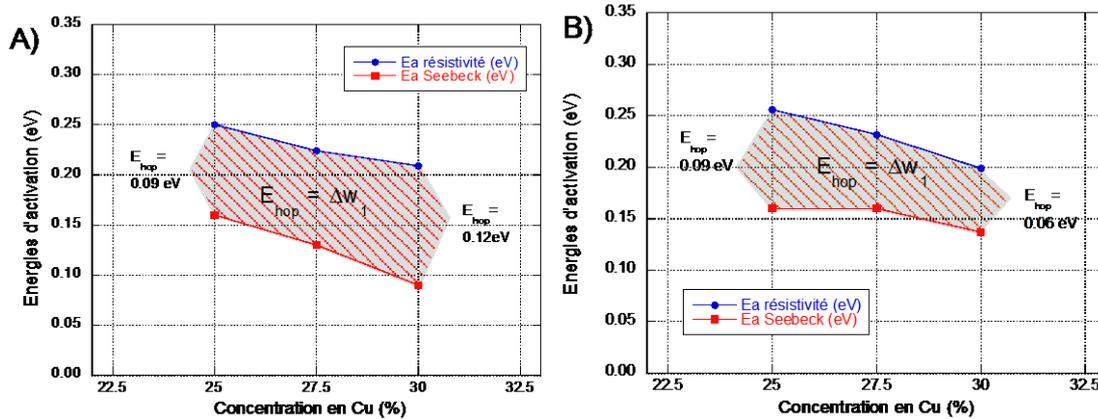


Figure IV-34 : Comparaison des énergies d'activation des différentes propriétés de transport des verres des deux lignes $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{54}\text{Se}_6$ (à gauche) et $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{51}\text{Se}_9$ (à droite). Dans le second cas, on observe une énergie d'activation pour le coefficient Seebeck, légèrement plus hautes que dans le premier. Ces énergies suivent globalement la même tendance avec l'augmentation de la concentration en Cu.

En ne considérant que les propriétés de transport électrique, c'est la composition $\text{Cu}_{30}\text{As}_{10}\text{Te}_{54}\text{Se}_6$ qui se révèle être la plus intéressante du point de vue thermoélectrique. C'est également elle qui devrait montrer le meilleur ZT, puisque l'on s'attend à observer une conductivité thermique qui varie peu selon les échantillons.

IV.2.c Propriétés thermiques et facteur de mérite

Les trois propriétés nécessaires au calcul de la conductivité thermique λ (c'est-à-dire la masse volumique ρ ou la densité d , la chaleur spécifique massique C_p et la diffusivité thermique a) ont été mesurées en fonction de la température. Les résultats obtenus à 300K pour ces trois propriétés sur des pastilles ayant une tenue mécanique correcte, sont représentées en fonction des teneurs en Cu et Se, sur la figure IV-35.

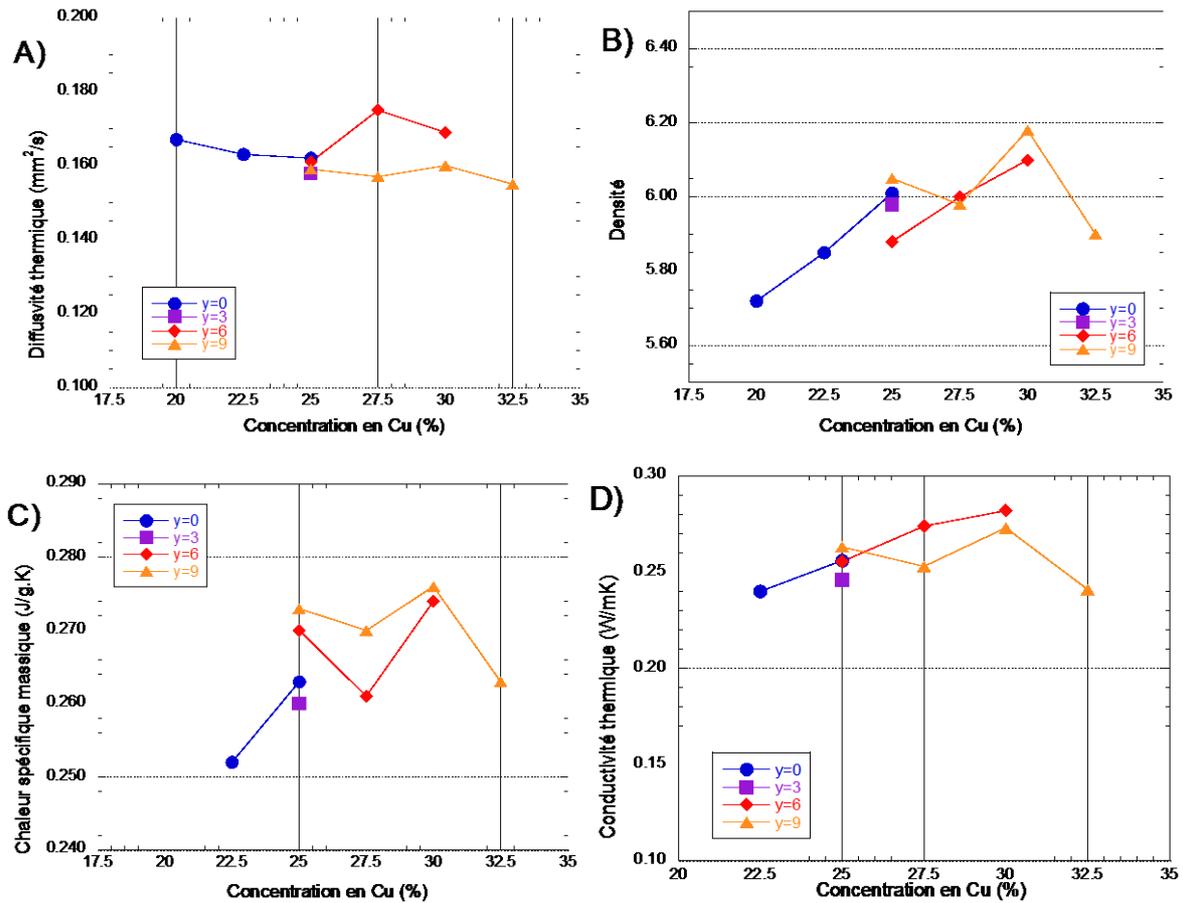


Figure IV-35 : Diffusivité thermique (A), densité (B), chaleur spécifique massique (C) et conductivité thermique (D) à 300K pour les composés du système $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{60-y}\text{Se}_y$.

Sur ces graphiques, les tendances sont plutôt difficiles à extraire car les variations de chacune des propriétés ne sont pas très importantes par rapport à l'erreur de mesure qui est d'environ 10% sur la conductivité thermique λ finalement calculée. Globalement λ a une légère tendance à augmenter avec l'ajout de Cu. Les deux échantillons $\text{Cu}_{25}\text{As}_{15}\text{Te}_{51}\text{Se}_9$ et $\text{Cu}_{32.5}\text{As}_{7.5}\text{Te}_{51}\text{Se}_9$ montrent des écarts à la tendance de la chaleur spécifique, révélant peut-être, pour le premier une modification structurale (telle qu'une séparation de phase) et pour le second, une cristallisation partielle responsable d'un abaissement de C_p (comme on le verra dans le chapitre suivant). A température ambiante, les conductivités thermiques obtenues varient entre 0,24 et 0,28 W/m.K, ce qui est relativement peu, considérant les différences de composition chimique. On peut donc toujours s'attendre à ce phénomène pour les verres de chalcogénures dont la contribution électronique à λ est toujours négligeable. La figure suivante montre également les variations en température de λ pour la ligne $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{54}\text{Se}_6$. La faible

décroissance observée est typique et s'applique également aux autres verres considérés dans cette étude.

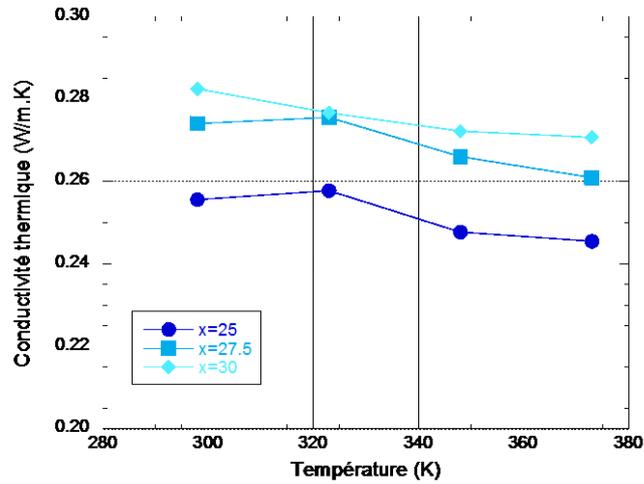


Figure IV-36 : Variations en température de la conductivité thermique λ pour la ligne de composition $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{54}\text{Se}_6$. Ces variations sont typiquement décroissantes, ce que l'on retrouve pour tous les verres de chalcogénures de cette étude.

Toutes les propriétés impliquées en thermoélectricité étant maintenant accessibles, il est possible de calculer le facteur de mérite adimensionnel ZT, en fonction des concentrations en Cu et Se (figure IV-37-A), ainsi qu'en fonction de la température (figure IV-37-B, où seule la ligne de composition contenant le meilleur échantillon c'est-à-dire $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{54}\text{Se}_6$, est tracée).

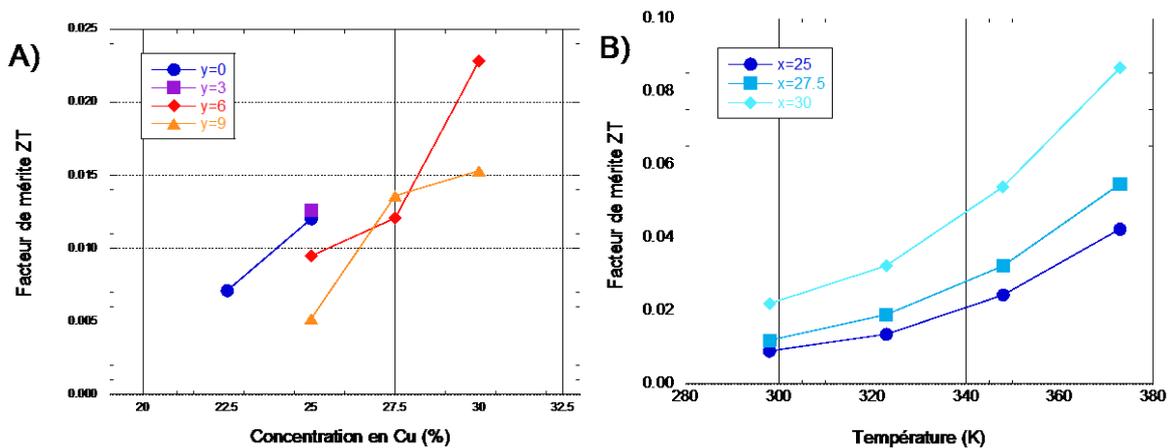


Figure IV-37 : Facteurs de mérite ZT des composés du système $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{60-y}\text{Se}_y$. A gauche, les facteurs de mérite obtenus à 300 K pour tous les composés mesurés. A droite, le facteur de mérite ZT des verres de la ligne compositionnelle $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{54}\text{Se}_6$, qui contient, pour $x = 30$, le meilleur échantillon de la série, qui atteint un ZT maximal d'environ 0,09 à 373K.

L'examen des facteurs de mérite ZT obtenus montre bien que c'est surtout le facteur de puissance qui détermine les propriétés thermoélectriques : on retrouve de manière presque exacte les tendances obtenues au IV.2.b, à savoir, un effet bénéfique du cuivre, contrebalancé par celui du sélénium. Cela met en exergue, une fois de plus, la prédominance de Cu sur Se au niveau des propriétés thermoélectriques. Le ZT maximum obtenu atteint environ 0,02 à 300K tandis qu'il se rapproche de 0,1 à 375K. Cependant, ces performances sont encore loin d'atteindre le standard en la matière : les composés à base de Bi_2Te_3 , qui atteignent des valeurs de 1 à température ambiante.

Pour compléter, il manque les mesures de la composition $\text{Cu}_{32.5}\text{As}_{7.5}\text{Te}_{51}\text{Se}_9$ qui, selon les tendances obtenues ici (plus de Cu et de Se augmentent le facteur de puissance), devrait être encore plus intéressante pour la thermoélectricité. Cette composition, ainsi que la composition $\text{Cu}_{27.5}\text{As}_{12.5}\text{Te}_{57}\text{Se}_3$ se sont montrées mécaniquement médiocres à cause de recuits trop difficiles à réaliser. On constate que ce sont les compositions les plus instables thermiquement (et les plus proches du bord du domaine vitreux) qui sont les plus intéressantes sur le plan thermoélectrique. C'est donc une nouvelle forme de compromis que l'on doit ajouter à la liste (déjà longue !!) des compromis nécessaires à la réalisation d'un matériau thermoélectrique (celle des propriétés impliquées dans le ZT par exemple), tout du moins si l'on souhaite obtenir des verres thermoélectriques.

IV.3 Substitutions du cuivre dans le système Cu-As-Te et autres systèmes vitreux étudiés

Cette dernière partie rassemble une autre partie du travail, effectué en ayant pour base le ternaire Cu-As-Te. Après avoir testé la substitution de Te par un autre chalcogène Se, il semblait naturel de poursuivre en substituant le Cu par un autre métal. Nous présenterons ici aussi l'étude, souvent brève, d'autres systèmes dérivés de Cu-As-Te, parfois en prévision de leur utilisation pour la vitrocéramisation ou bien pour leur utilisation dans des composites thermoélectriques.

IV.3.a Substitutions de Cu par Ag et d'autre métaux

Si on cherche à substituer le Cu par un autre métal afin d'ajuster les propriétés thermoélectriques des verres, le candidat le plus logique est Ag, un élément situé une période en dessous de Cu et qui a déjà fait l'objet de nombreuses études en tant que dopant dans les verres de chalcogénures, notamment dans les binaires As-Te et As-Se [102, 103, 106, 107]. Dans ces études, l'utilisation d'Ag ne montre pas de propriétés électriques et de stabilité thermique plus intéressantes que celles obtenues avec Cu mais son effet sur l'augmentation du pouvoir thermoélectrique [107], différent de celui provoqué par Cu, pourrait se révéler avantageux. Le composé vitreux initial choisi pour la substitution est le même que celui choisi dans le cas de l'étude de l'influence de la substitution par Se : $\text{Cu}_{25}\text{As}_{15}\text{Te}_{60}$, le meilleur verre thermoélectrique ternaire obtenu par trempe classique. C'est donc le système $\text{Cu}_{25-z}\text{Ag}_z\text{As}_{15}\text{Te}_{60}$, ($z = 5, 10$) que nous avons étudié. La conductivité thermique n'étant pas un facteur prédominant puisque variant peu selon les compositions, l'accent a été mis sur l'étude des propriétés de transport électronique. Toutefois, intéressons-nous d'abord à l'évolution de la température de transition vitreuse T_g et du critère de stabilité thermique ΔT en fonction de la teneur en Ag. Les résultats sont reportés sur la figure IV-38 :

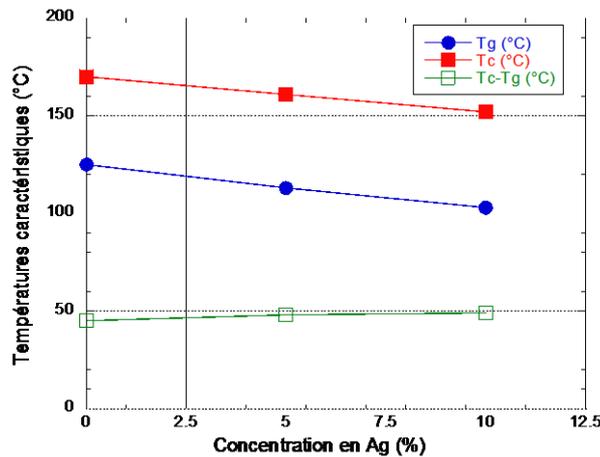


Figure IV-38 : Évolution des propriétés de stabilité thermique des verres de la ligne $\text{Cu}_{25-z}\text{Ag}_z\text{As}_{15}\text{Te}_{60}$. T_g et T_c représentent respectivement la température de transition vitreuse et le début du premier pic de cristallisation et $\Delta T = T_c - T_g$.

La substitution de Cu par Ag entraîne une notable dégradation des propriétés thermique : même si ΔT ne varie pas significativement, la forte diminution de T_g montre

que ce type de substitution réduit encore le déjà étroit domaine d'utilisation des verres du ternaire Cu-As-Te.

La résistivité électrique et le pouvoir thermoélectrique ont quand même été mesurés jusqu'à la limite de 100°C, permettant d'abord le calcul du facteur de puissance et des énergies d'activation et l'interprétation de l'effet de Ag sur la structure de bande électronique du système. Les résultats des mesures sont présentés sur la figure IV-39.

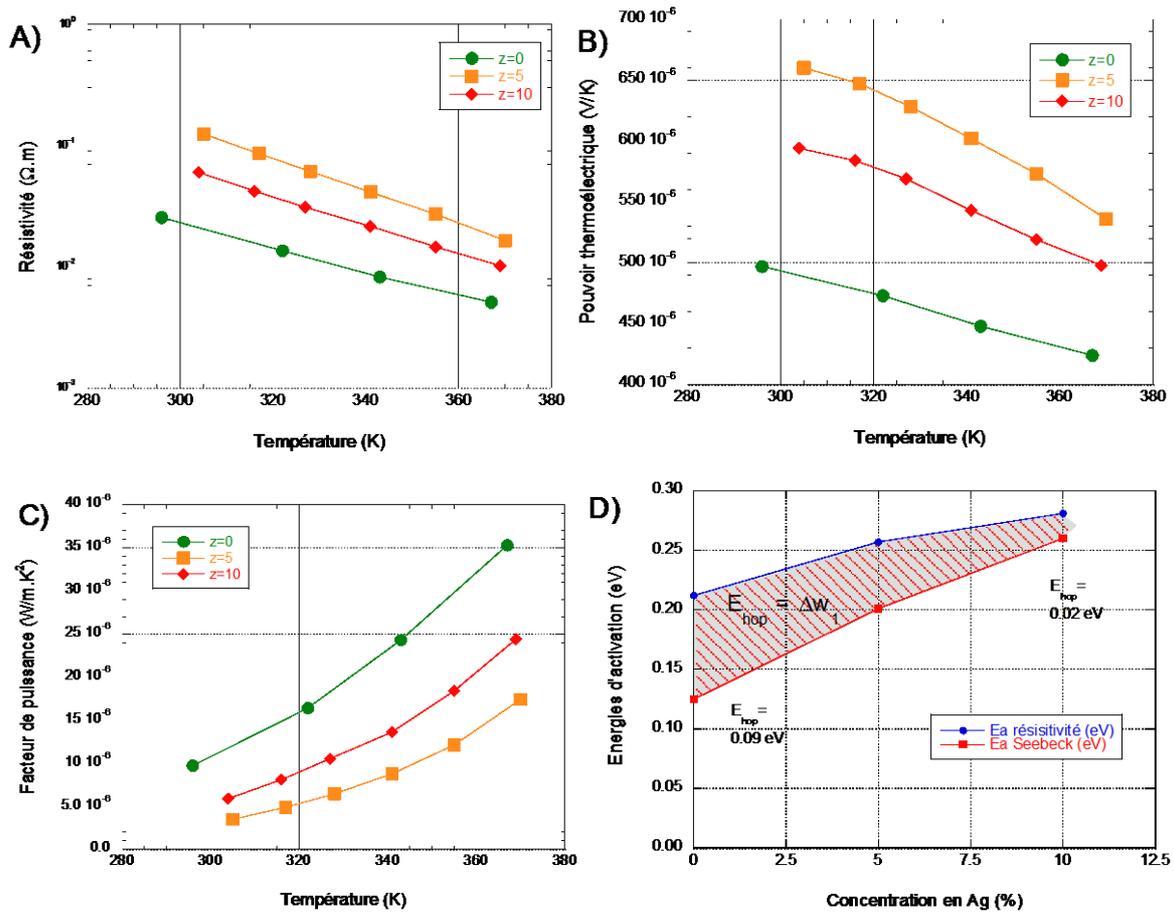


Figure IV-39 : Propriétés de transport (A- résistivité électrique ρ , B- pouvoir thermoélectrique α , C- facteur de puissance α^2/ρ) en fonction de la température des composés de la ligne de composition $\text{Cu}_{25-z}\text{Ag}_z\text{As}_{15}\text{Te}_{60}$. En D, les énergies d'activation de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectriques permettent de calculer l'énergie d'activation de sauts E_{hop} .

L'évolution des propriétés thermoélectriques n'est pas monotone pour $0 < z < 10$. En effet, une hausse de résistivité (et de pouvoir thermoélectrique) est d'abord observée pour le verre ayant une teneur en Ag de $z = 5$. Ces quantités diminuent ensuite pour un ajout supplémentaire en Ag, sans toutefois descendre en-dessous des valeurs obtenues pour l'échantillon ne contenant pas d'argent. Il en résulte des facteurs de puissance

inférieurs à ceux observés pour l'échantillon ne contenant pas Ag. La figure IV-39-D est également intéressante puisqu'on observe une augmentation concomitante des deux énergies d'activation, accompagnée d'une forte diminution de l'énergie associée à la mobilité des sauts E_{hop} . Contrairement à Se, Ag n'a pas de raison de décaler E_F vers le milieu du gap électronique (du point de vue des paires de valence alternée tout du moins). On pourrait donc supposer que, le gap de mobilité se réduisant légèrement, le gap optique augmente, diminuant ainsi la taille des queues de bandes (ce qui est cohérent avec une diminution continue de E_{hop}), comme décrit sur la figure IV-40. Ceci expliquerait à la fois l'augmentation puis la diminution de ρ et α en fonction de la teneur en Ag. Il est difficile toutefois d'identifier précisément la source structurale de ces phénomènes, étant donné qu'il est fort peu probable que l'atome d'argent, de plus petite taille, respecte la conformation structurale prise par Cu dans ces verres. Ajouté à ceci, Ag est souvent associé à un transport ionique dans les verres de chalcogénures [156, 157], il est donc probable que cet effet rentre aussi en compte.

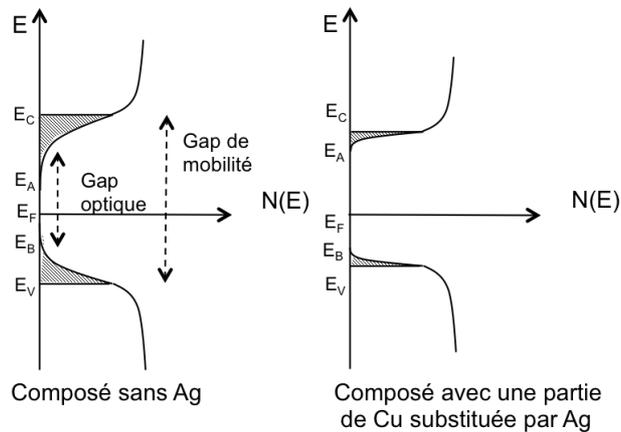


Figure IV-40 : Évolution supposée de la structure de bandes lors de la substitution de Cu par Ag dans le verre $Cu_{25}As_{15}Te_{60}$.

Au vu des résultats obtenus, la combinaison de Cu et Ag n'est, a priori, pas meilleure qu'un dopage au Cu seul pour améliorer les propriétés thermoélectriques des verres As-Te. D'autres éléments comme Ni ou Pb, ont également été testés dans cette même optique. Toutefois, pour ces substitutions (même pour des concentration en Ni ou Pb de l'ordre de 2%), aucun composé vitreux n'a pu être obtenu : ces éléments déstabilisent trop fortement la matrice vitreuse avec pour conséquence une rapide cristallisation lors de la trempe. Pour notre objectif, le cuivre semble donc être le seul

élément vraiment approprié : il est le meilleur compromis qui permet de diminuer la résistivité électrique tout en maintenant une stabilité thermique convenable.

IV.3.b Autres systèmes vitreux étudiés, dérivés du ternaire Cu-As-Te

Dans l'optique d'élargir le cadre de cette étude et de rechercher de nouveaux systèmes susceptibles d'être de bons candidats pour la thermoélectricité, quelques compositions nouvelles ou tirées de la littérature ont brièvement été étudiées. Cu-As-Te étant le système ayant montré les meilleurs résultats, il a semblé plus prometteur de travailler sur des dérivés de ce système et non pas sur des composés entièrement nouveaux. L'utilisation de Te n'étant bien sûr pas remise en question, en comparaison des autres chalcogènes, c'est surtout sur l'élément non chalcogène que nous avons réfléchi, le but étant de construire un système qui permettrait un ajout important de Cu par la suite.

La substitution de As par Sb a d'abord été envisagée. L'idée était de miser sur le caractère métallique plus élevé de Sb pour abaisser la résistivité électrique. Des essais ont été réalisés sur le système $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{55}$. Les résultats de diffraction des rayons X montrent malheureusement une cristallisation presque totale même pour les échantillons les moins chargés ($x = 1$). Une trempe plus rapide (ultra-trempe) montre à nouveau une cristallisation non négligeable pour tous les échantillons (figure IV-41), rendant ces composés inexploitable en tant que verres.

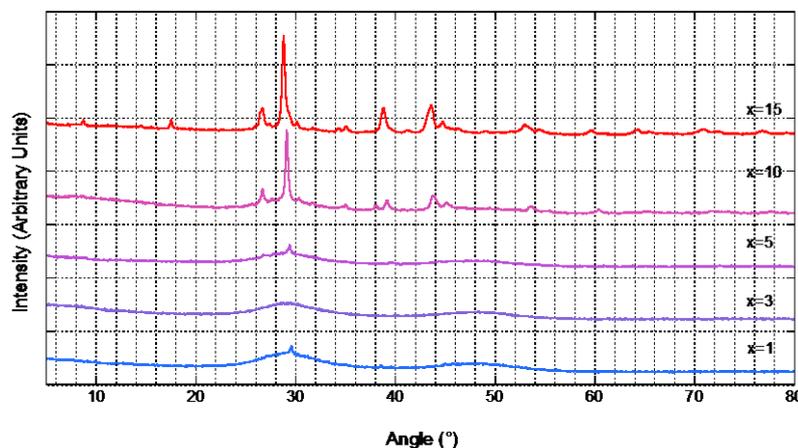


Figure IV-41 : Diffractogrammes de verres $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{55}$, produits par ultra-trempe. Ce sont les phases As_2Te_3 et Sb_2Te_3 qui cristallisent préférentiellement dans ces composés.

Des systèmes basés sur Si ont également été testés. Les deux principaux, qui seront également d'intérêt au chapitre V, sont les systèmes Cu-Si-Te et Si-As-Te (étudiés respectivement sur les lignes $\text{Cu}_x\text{Si}_{10}\text{Te}_{90-x}$ et $\text{Cu}_x\text{Si}_{12.5}\text{Te}_{87.5-x}$ et pour des composés tels que $\text{Si}_{10}\text{As}_{15}\text{Te}_{75}$ ou bien $\text{Si}_9\text{As}_{36}\text{Te}_{55}$, étudiés en amont par Tohge et al. [158]). Les verres de ces deux systèmes sont relativement résistifs. De plus, le domaine vitreux étroit du système Cu-Si-Te rend difficile un ajustement fin des propriétés par modification de la composition, comme observé sur la figure IV-42.

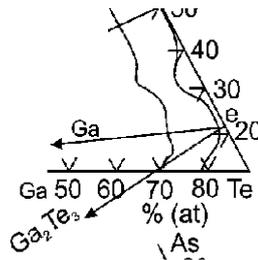


Figure IV-42 : Domaine vitreux du système ternaire Cu-Si-Te.

Par ailleurs inclure une quantité raisonnable de Cu dans le ternaire Si-As-Te s'est avéré relativement difficile. Le système Cu-As-Te reste donc le système le plus intéressant pour les propriétés thermoélectriques.

Des tentatives afin de synthétiser un verre de tellure de type n ont également été réalisées (comme vu dans le chapitre II, il existe des verres de sélénures de type n , mais ils sont trop résistifs). Nous avons tenté de synthétiser leurs homologues tellures comme par exemple les verres Pb-As-Te mais ils sont également particulièrement difficiles à vitrifier, même à faibles taux de Pb (comme pour $\text{Pb}_5\text{As}_{35}\text{Te}_{60}$).

IV.4 Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés de transport électrique et thermique ainsi que la stabilité thermique de composés vitreux de tellures ont été étudiées, en mettant l'accent sur le système Cu-As-Te. Les verres de ce système présentent les propriétés thermoélectriques les plus intéressantes mesurées parmi les verres jusqu'à aujourd'hui, même si elles sont encore modestes en comparaison des standards sur la même gamme de température (facteur de mérite ZT 10 à 100 fois inférieur à température ambiante).

L'influence de la teneur en Cu sur chacune des propriétés étudiées a été mise en évidence. Elle permet une amélioration significative du facteur de mérite adimensionnel ZT des verres contenant du Cu à travers une diminution de la résistivité électrique de quelques ordres de grandeur.

Parallèlement, différentes substitutions ont été testées dans le but d'améliorer les propriétés thermoélectriques et la stabilité thermique du système. Parmi celles-ci, l'ajout d'une faible quantité de Se, en remplacement de Te, s'est montré particulièrement utile. Les verres étant alors plus aisés à vitrifier, il est possible d'augmenter notablement leur teneur en Cu. Il en résulte alors une amélioration simultanée des propriétés thermoélectriques (avec un ZT maximal voisin de 0,1 à $T = 375$ K) et des propriétés de stabilité thermique (passant d'environ 40 à 60K). Les autres substitutions, notamment celle de Cu par d'autres métaux ou le remplacement de As, ne se sont pas révélées efficaces pour améliorer les propriétés thermoélectriques.

Contrairement aux propriétés électriques, la conductivité thermique λ varie très peu avec la composition du verre. Le caractère désordonné de la structure du matériau est à l'origine de cette faible conductivité thermique systématique (la contribution électronique, quant à elle, est presque toujours négligeable). Dès lors seuls deux paramètres thermoélectriques sont à ajuster dans les verres: ρ et α (même si cela s'avère très complexe).

En conclusion, on peut souligner que la notion de compromis et d'optimisation de propriétés contradictoires (comme une faible résistivité électrique combinée à une basse conductivité thermique dans le cas des matériaux cristallisés) change de nature pour cette classe de matériaux. Il s'agit de trouver un compromis entre faible résistivité électrique et stabilité thermique élevée. En effet, les composés les plus intéressants, du point de vue thermoélectrique, se trouvent tous très proches des limites des domaines vitreux de leurs systèmes, ce qui se traduit par une stabilité thermique peu convaincante (on obtient des ΔT de l'ordre de 40 K, là où, pour un verre stable on attend un ΔT de l'ordre de 100 K). En particulier, pour les échantillons à très haute teneur en Cu réalisés par ultra-trempe puis densifié par SPS, il est très difficile de s'affranchir d'une cristallisation, même très légère. Les conséquences de cette faible cristallisation sur les

propriétés électriques et particulièrement sur α ne sont pas négligeables du tout, empêchant ces compositions d'atteindre des facteurs de puissance à la hauteur de nos attentes. Toutefois, et nous le verrons dans le chapitre suivant, il est possible d'exploiter la cristallisation à notre avantage, à condition de sélectionner de façon judicieuse les composés.

CHAPITRE V : Matériaux biphasés à base de verres de tellures : vitrocéramiques et composites

Les propriétés de transport électrique et thermique des verres de chalcogénures, bien qu'inhabituelles par rapport aux matériaux cristallins se sont montrées être intéressantes et avantageuses sous certains aspects (conductivité thermique, coefficient Seebeck, facilité de mise en forme...). Il faut cependant bien avouer que leurs propriétés thermoélectriques près de la température ambiante sont encore loin de celles des standards en vigueur, au ZT proche de 1. Le dopage (la modification compositionnelle) de ces verres est donc une stratégie, somme toute, limitée, du fait d'un domaine vitreux trop étroit du système Cu-As-Te, associé à une stabilité thermique relativement moyenne. Ce dernier inconvénient peut en revanche être tourné à notre avantage.

En effet, c'est la résistivité électrique bien trop élevée qui est l'obstacle majeur à l'utilisation de ces verres pour la thermoélectricité. La cristallisation partielle d'un verre (rendue aisée du fait du faible critère ΔT) peut alors palier à cette difficulté. Il est, dès lors, possible de tirer avantage à la fois de la faible résistivité électrique d'une phase cristalline et de la faible conductivité thermique d'une phase vitreuse. Cette méthode de fabrication pouvant amener quelques difficultés (comme le contrôle de la fraction cristalline ou de la microstructure), on peut également envisager de fabriquer un matériau composite de fraction cristalline volumique bien définie. Chacune des deux méthodes présente des avantages, comme des inconvénients, et elles feront chacune l'objet d'une partie dans ce chapitre. Les vitrocéramiques dans le système Cu-As-Te feront l'objet d'une partie, centrée sur la vitro-céramisation d'un composé particulier : $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30}\text{Te}_{55}$. En parallèle, l'utilisation et la mise en place d'un modèle de transport thermoélectrique (basé sur la théorie des milieux effectifs = TME) ainsi que sa mise à l'épreuve constitueront une seconde partie.

V.1 Effets de la vitro-céramisation sur les propriétés thermoélectriques de verres du système Cu-As-Te et de ses dérivés

V.1.a Étude approfondie de la vitro-céramisation du composé $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30}\text{Te}_{55}$

Pour une étude de vitrocéramisation, deux caractéristiques du verre sont pré-requises : une fabrication aisée et reproductible ne produisant pas de nano-cristallites dans la matrice vitreuse (qui pourraient agir comme des germes cristallins et ainsi fausser le processus de cristallisation, en court-circuitant l'étape de nucléation) ainsi qu'une stabilité thermique pas trop élevée. Ce dernier critère provient d'une considération purement technique liée à l'utilisation du procédé SPS pour la réalisation des vitrocéramiques : si le verre ne cristallise pas assez tôt, il faut monter bien au-dessus de T_g , là où la viscosité du matériau diminue rapidement avec la température, le verre peut alors s'échapper de la matrice SPS qui n'est pas scellée hermétiquement et coule sur les pistons du fait de la pression appliquée. Pour cette étude, nous avons donc choisi le composé $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30}\text{Te}_{55}$ qui répond bien aux critères ci-dessus, avec une stabilité thermique ΔT d'environ 30 K.

V.1.a.1 Cristallisation de la phase As_2Te_3 dans le composé vitreux $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30}\text{Te}_{55}$

Avant de débiter une série de vitrocéramiques, il convient de caractériser clairement le phénomène de cristallisation dans le composé en question. Les mesures calorimétriques (DSC) permettent d'obtenir des informations sur le comportement de la cristallisation en température. Sur la figure V-1-A, sont tracées les courbes DSC du verre $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30}\text{Te}_{55}$, pour différentes vitesses de chauffe v (5, 10, 20 et 40 K/min). On y observe les deux températures caractéristiques : T_g et T_{c1} (la température du début du premier pic de cristallisation), ainsi que leurs augmentations respectives en fonction de v (de 393 à 408 K pour T_g et de 423 à 441 K pour T_{c1}). On retrouve un paramètre $\Delta T = T_{c1} - T_g$ d'environ 30 K, traduisant une instabilité relative envers la cristallisation. Trois pics de cristallisation sont présents, dont certains sont mal résolus aux vitesses les plus élevées, et le sont bien mieux pour $v = 5$ ou 10 K/min.

Une méthode introduite par Ozawa [159] permet d'évaluer l'énergie de cristallisation du verre E_c , en utilisant la variation de T_{c1} selon v , de la manière suivante :

$$\frac{d(\ln v)}{d(1/T_{c1})} = -\frac{E_c}{R} \quad (V.1)$$

où R est la constante des gaz parfaits. $\ln(v)$ en fonction de $1000/T_{c1}$ est tracé sur la figure V-1-B.

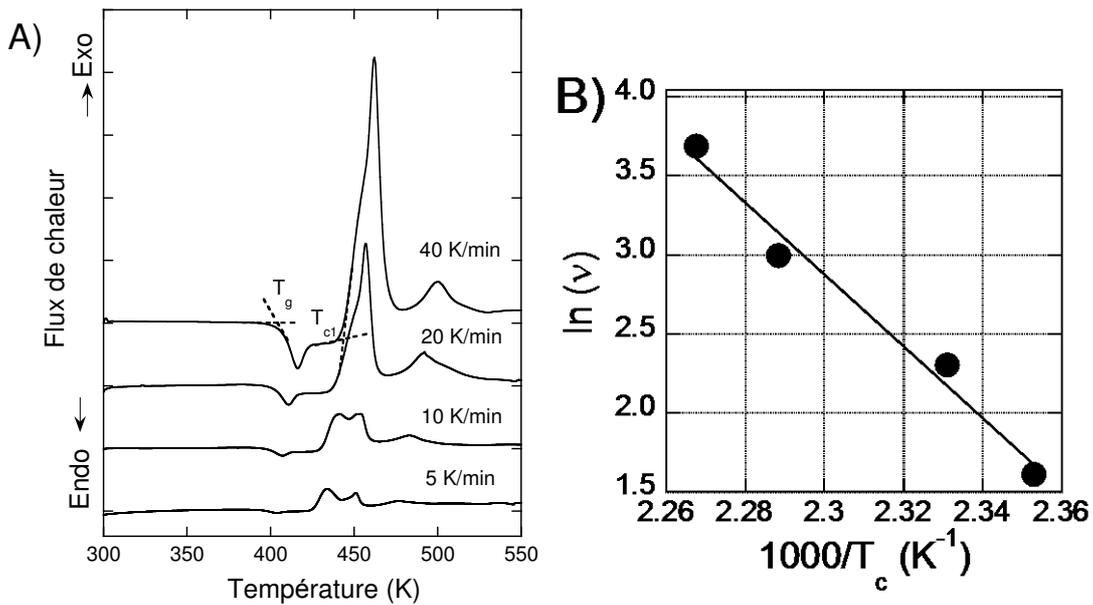


Figure V-1 : Évolution du signal DSC selon la vitesse de chauffe du composé vitreux $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30}\text{Te}_{55}$ (A) et graphe d'Ozawa pour le calcul de l'énergie de cristallisation de ce même matériau.

Le calcul de E_c donne finalement une énergie de cristallisation de 189 kJ/mol pour le premier pic, ce qui est relativement peu et correspond à l'énergie de cristallisation d'une composition vitreuse susceptible de cristalliser très rapidement.

Par ailleurs, l'identification des phases cristallines en jeu est indispensable. Outre les classiques diffractogrammes par rayons X obtenus sur chaque échantillon produit (et qui seront présentés par la suite), ce composé (à l'instar des certaines compositions du chapitre IV) a été étudié par diffraction des neutrons en température. Il présente de grandes similarités dans les premières étapes de cristallisation, avec le verre $\text{Cu}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$, dont le spectre de diffraction neutronique est également présenté sur la figure V-2.

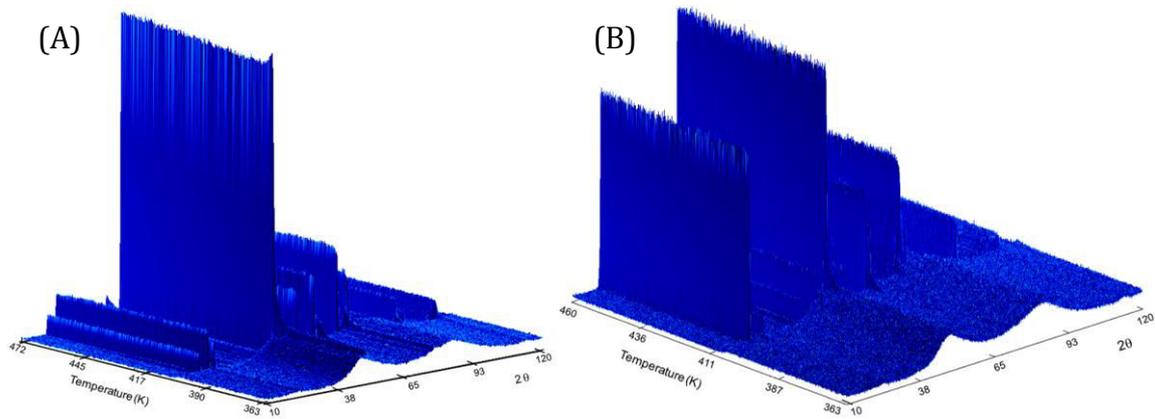


Figure V-2 : Graphes 3D de thermodiffraction des neutrons, enregistrés tous les 1K à 0.1K/min entre 10 et 120°, pour les composés $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30}\text{Te}_{55}$ et $\text{Cu}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$, respectivement à gauche et à droite. Sur les deux graphes il est possible d'observer une zone de transition très étroite vers 403 K à gauche et vers 407 K à droite.

Pour les deux composés, il est possible d'observer d'abord la très légère cristallisation de la phase $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$, suivie d'une transition rapide quelques degrés plus tard vers la phase allotrope $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$. Ces phases correspondent aux deux premiers pics de cristallisation mis en évidence dans l'étude de DSC. La figure V-3 montre un élargissement de la zone de transition dans le cas du composé $\text{Cu}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$ (plus nette que celle de $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30}\text{Te}_{55}$) : la distinction entre les deux phases est alors très claire.

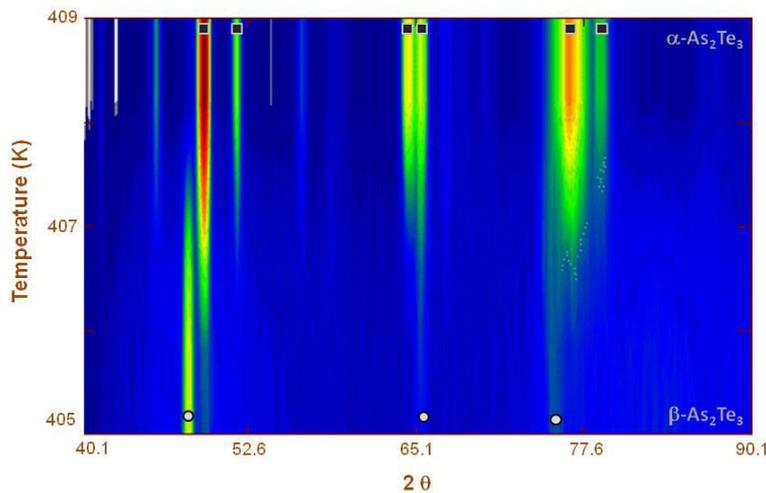


Figure V-3 : Élargissement sur les données de thermodiffraction neutronique autour de la transition $\beta \rightarrow \alpha$ se situant vers 407 K. Les différentes réflexions de deux phases sont distinguées par un rond blanc pour la phase β et un carré noir pour la phase α .

Ces deux phases très proches sur le plan structural : la phase β est de structure rhomboédrique et de groupe d'espace R-3m (à rapprocher des célèbres phases thermoélectriques Sb_2Te_3 et Bi_2Te_3), tandis que la phase α est une version déformée de

cette structure, aboutissant à une maille monoclinique de groupe d'espace $C2/m$. Ces deux structures sont des structures en feuillets, mais la différence réside dans la planarité des feuillets : β présente des feuillets parfaitement plans tandis que α correspond à une version où les atomes de Te et As ont des positions atomiques écartées du plan initial, alternativement au-dessus puis en dessous [160] (voir plus de détails en annexe B). Un autre aspect de cette différence se trouve dans leurs domaines de stabilité respectifs : dans les conditions normales de température et de pression, la phase β est métastable (elle n'est stable que sous pression [161]) tandis que la phase α est stable. Cela explique la rapide disparition de β au profit de α , dans le verre vers 407 K. Comment expliquer l'apparition de cette phase métastable dans le verre ? Étant stable sous pression, il est raisonnable de justifier sa formation par la présence de contraintes inhérentes à l'état vitreux qui dirigeraient la cristallisation d'abord vers la phase β , qui transiterait ensuite naturellement vers la phase α .

V.1.a.2 Étude et caractérisation microstructurale des vitrocéramiques $Cu_{15}As_{30}Te_{55}$ produites par SPS

Afin de procéder à une série de vitrocéramisation du verre $Cu_{15}As_{30}Te_{55}$ par SPS, nous avons choisi les paramètres SPS (pression température et temps de palier) en fonction de la qualité mécanique des échantillons produits ainsi que de la diversité de fractions cristallines productibles. Les échantillons ont donc été densifiés à 423K sous 80 MPa. Tous les échantillons pulvérulents ont été consolidés dans ces conditions. La température de frittage est importante car elle doit être supérieure à la température de transition vitreuse tout en restant légèrement en avant du premier pic de cristallisation. Cependant, sous pression, toutes ces températures caractéristiques varient fortement : ces paramètres ont donc été obtenus de manière empirique. Six temps de palier différents ont été réalisés : 2, 3, 5, 10, 15 et 30, pour obtenir des pastilles de diamètre 10 mm et d'épaisseur environ 1,5mm. Ces dimensions ne permettent pas de mesurer l'anisotropie et donc la conductivité thermique sera mesurée dans la direction parallèle au pressage tandis que les autres propriétés seront mesurées dans la direction perpendiculaire au pressage. Des mesures de diffraction sur poudre par les rayons X ont

été effectués sur les six échantillons. Les diffractogrammes obtenus sont tracés sur la figure V-4.

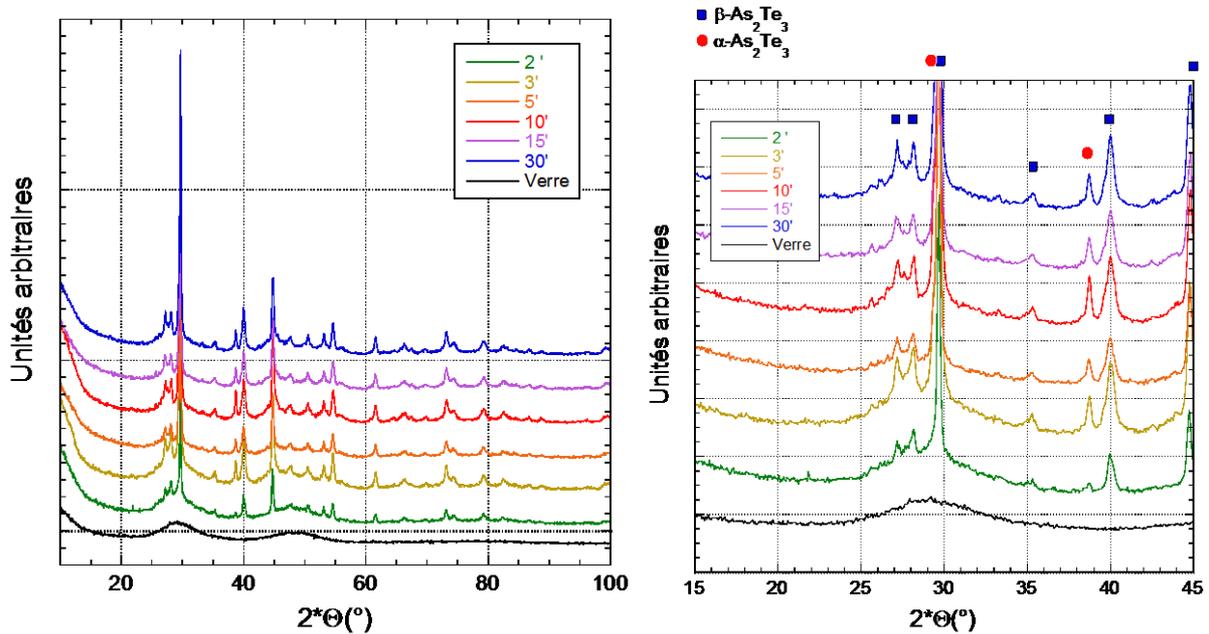


Figure V-4 : Diffractogrammes des vitrocéramiques SPS de $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30}\text{Te}_{55}$ obtenues par SPS, pour des temps de palier variant de 2 à 30' à une température de 423K sous une pression de 80 MPa. A droite, un zoom entre 10 et 45°, montrant les différentes phases co-existantes, selon les temps de palier. Même si $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$ reste toujours la phase majoritaire, la présence de la phase α n'est pas négligeable.

Ces résultats montrent une cristallisation très rapide du verre, avec des pics de diffraction déjà bien définis dès 2'. Du point de vue du SPS, on peut facilement expliquer la cristallisation très rapide. Normalement, c'est la matrice en graphite qui chauffe le matériau car la poudre de verre est trop résistive. Au fur et à mesure de la cristallisation, le matériau cristallise petit à petit jusqu'à ce que la phase cristalline percole. Ensuite, le courant électrique envoyé par le SPS peut traverser l'échantillon, échauffant alors le réseau de phase cristalline ainsi créée. Il en résulte une montée locale de température des cristaux et en une phase de croissance accélérée.

L'évolution des diffractogrammes selon les temps de palier montre la prédominance de la phase β , avec une apparition moins nette mais néanmoins non négligeable de la phase α . La phase β étant assez très peu stable dans le verre, si on se réfère à l'étude de diffraction neutronique, il est tout à fait remarquable d'avoir pu la stabiliser dans une vitrocéramique à pression ambiante. La pression appliquée lors du frittage, bien qu'étant significativement inférieure à la pression nécessaire à la synthèse

de la phase β (entre 6 et 8 GPa selon Scheidemantel [162]), est vraisemblablement responsable de ce phénomène.

Observons ensuite l'évolution de la microstructure des vitrocéramiques selon le temps de palier appliqué en SPS, à l'aide de clichés MEB (microscope électronique à balayage) pris en mode BSE (électrons retro-diffusés). Les deux phases ayant la même composition, il est impossible de les différencier par cette technique. Mais on peut envisager, grâce aux diffractogrammes (ce qui sera confirmé lors de l'étude des propriétés électriques) que la phase β est présente en majorité. Les clichés MEB pris pour les vitrocéramiques obtenues avec des temps de paliers de 2', 5', 10' et 20' sont présentés dans la figure V-5.

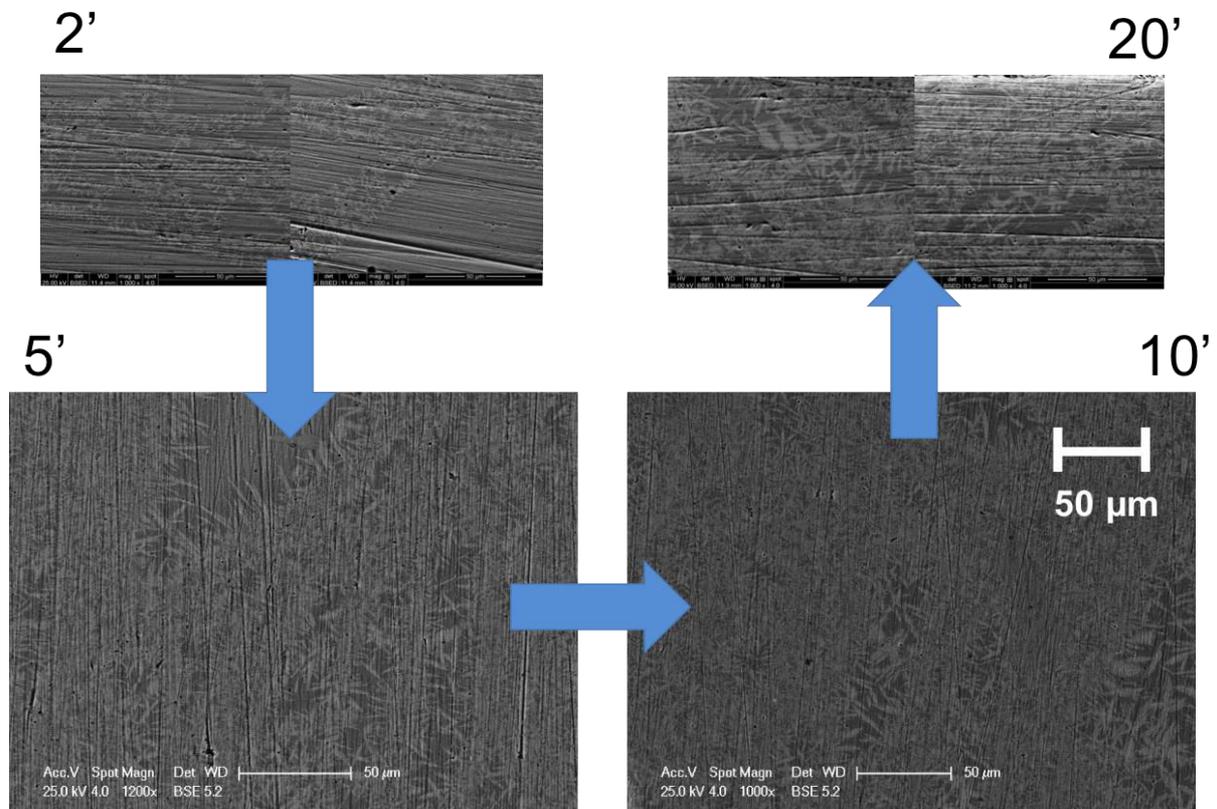


Figure V-5 : Images de microscopie électronique à balayage, obtenues en mode électrons rétrodiffusés (BSE) sur les vitrocéramiques $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30}\text{Te}_{55}$ (423 K, 80 MPa), pour des temps de palier variant de 2' à 20'. Les images 2' et 20', et 5' et 10' ayant été prises avec des microscopes différents, leur taille a été ajustée afin de correspondre à des échelles identiques à celle présente sur l'image 10'.

Outre la nette tendance à l'augmentation de la fraction cristalline avec l'augmentation du temps de palier, on peut également étudier l'évolution de la microstructure dendritique en fonction de ce paramètre. On pourra remarquer que la formation de dendrites est, selon la théorie classique de la nucléation, typique d'une

crystallisation non congruente et rapide [163](chap I), ce qui est en accord avec le cas étudié ici. La nucléation s'effectue d'abord, vraisemblablement, aux surfaces de contact entre les différents grains vitreux déformés sous la pression au-dessus de T_g . En effet, la figure V-5 montre des domaines vitreux séparés par des domaines dendritiques, laissant penser que la cristallisation se produit progressivement depuis l'extérieur du grain vers l'intérieur, avec des dendrites de taille de plus en plus importante, passant de dendrites de taille micrométrique à des dendrites de l'ordre de la dizaine de microns. Les dendrites de grande taille remplissent ensuite le domaine vitreux restant (ce qui constitue la principale évolution entre les vitrocéramiques 5' et 10'). Au-delà, l'évolution de la microstructure n'est plus significative. La caractérisation de la microstructure en volume, par tomographie X par exemple, pourrait être encore plus pertinente mais le contraste de phase étant très faible (le contraste des images MEB présentées ici a été fortement retravaillé pour plus de clarté), l'expérience est très difficile à réaliser sans faire appel aux grands instruments. En outre, l'analyse EDS des deux différentes phases confirme bien leurs compositions respectives. La cartographie EDS d'une zone biphasée est également présentée en figure V-6, démontrant clairement l'absence de Cu et l'enrichissement en Te dans les dendrites cristallines.

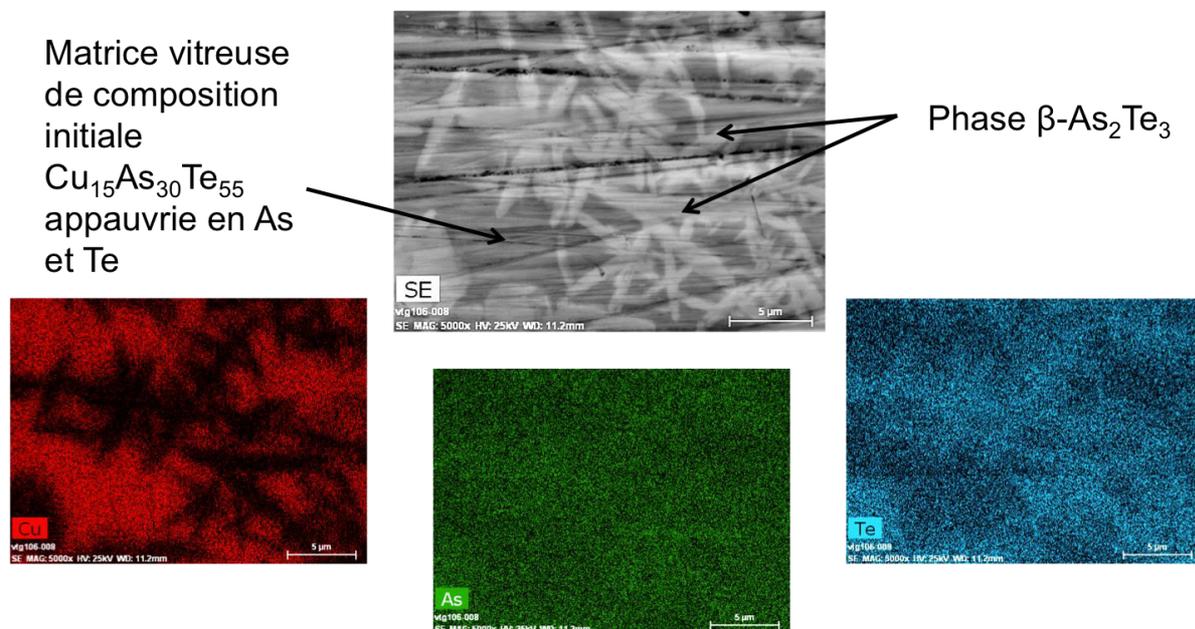


Figure V-6 : Analyse compositionnelle qualitative de la surface d'une vitrocéramique $Cu_{15}As_{30}Te_{55}$ (423 K 20' 80 MPa) par cartographie EDS. L'image centrale est une image en contraste de composition (BSE) tandis que les trois images du bas sont, respectivement, la cartographie de Cu (en rouge), d'As (en vert) et de Te (en bleu). Les variations de Cu et Te sont nettement plus marquées que celle de As. Qualitativement on retrouve bien la cristallisation d'une phase enrichie en Te et As et très appauvrie en Cu, de type As_2Te_3 .

En revenant, à la figure V-4, il est possible de remarquer (même dans l'échantillon le plus cristallisé) que les pics correspondant à β -As₂Te sont anormalement larges. Cela peut être du à la taille des cristallites ou bien à la déformation provoquée par la contrainte invoquée précédemment. Afin de déterminer la cause réelle de ce phénomène, le diffractogramme d'une vitrocéramique Cu₁₅As₃₀Te₅₅ obtenue par SPS (433K, palier de 2' sous 50 MPa, provenant d'une autre série de vitrocéramiques Cu₁₅As₃₀Te₅₅) a été enregistré dans des conditions permettant une meilleure résolution. La largeur intégrale de des pics de diffraction a été évaluée. La relation de Williamson-Hall [164] permet de séparer les contributions dues à la taille des cristaux β_D d'un côté et à la déformation β_e de l'autre. Elle donne comme expression de β_{tot} , la largeur intégrale due aux deux contributions :

$$\frac{\beta_{tot} \cos \theta}{\lambda} = \frac{\beta_e \cos \theta}{\lambda} + \frac{\beta_D \cos \theta}{\lambda} = \frac{4\varepsilon \sin \theta}{\lambda} + \frac{K}{D_v} \quad (V.2)$$

où λ est la longueur d'onde de l'onde incidente (ici Cu K α), ε la déformation maximale, K la constante de Scherrer (prise égale à ≈ 1) et D_v la taille caractéristique des microcristallites. Il est alors possible d'obtenir D_v à l'aide de l'ordonnée à l'origine et ε grâce à la pente de la courbe. L'affinement Rietveld et la courbe de Williamson-Hall sont présentés sur la figure suivante :

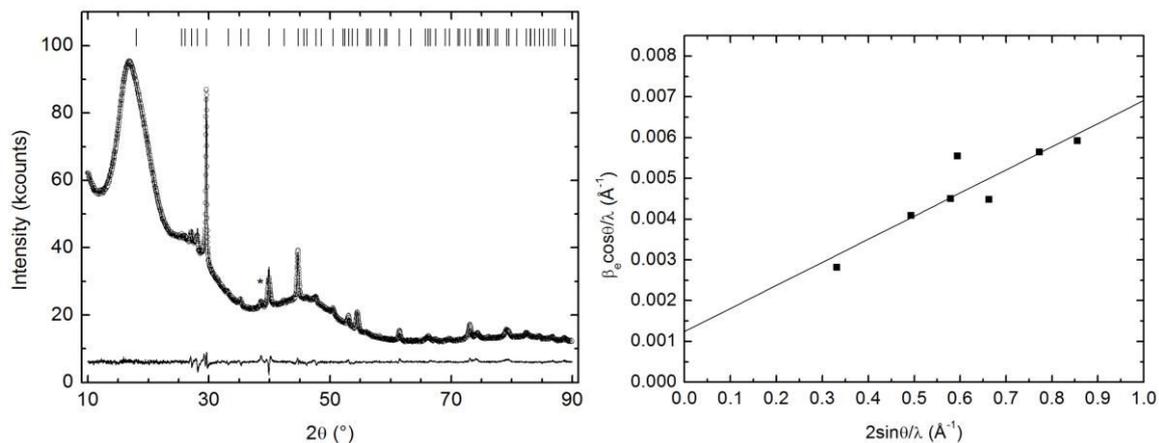


Figure V-7 : A gauche, affinement Rietveld (réalisé à l'aide du logiciel Fullprof) du diffractogramme haute résolution d'une vitrocéramique Cu₁₅As₃₀Te₅₅ produite par SPS sous 50 MPa, 160°C, 2'. Les cercles vides représentent les données expérimentales tandis que la ligne pleine donne le motif calculé. L'affinement prend pour ligne de base le fond continu du au verre et donc ne prend en compte que les pics bien définis. A droite, la courbe de Williamson-Hall de la largeur intégrale, en fonction de la longueur du vecteur de diffusion. La ligne pleine représente la meilleure approximation linéaire pour les données expérimentales (carrés noirs).

Cette courbe nous donne une taille moyenne de cristallites $D_v = 73\text{nm}$, autrement dit bien plus faible que celle observée sur les images MEB : la présence de nanocristallites au sein de la partie vitreuse, ou bien entre les dendrites doit donc être fortement envisagée. D'autre part, la valeur de ε obtenue, environ 30%, paraît fort surprenante, mais tend à justifier la stabilisation de la phase $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$ du fait de fortes contraintes.

V.1.a.3 Propriétés thermoélectriques des vitrocéramiques SPS du système



Intéressons-nous maintenant à l'influence de la vitrocéramisation sur les propriétés thermoélectriques impliquées dans le facteur ZT. La résistivité électrique en fonction de la température est tracée pour chacun des échantillons dans la figure V-8.

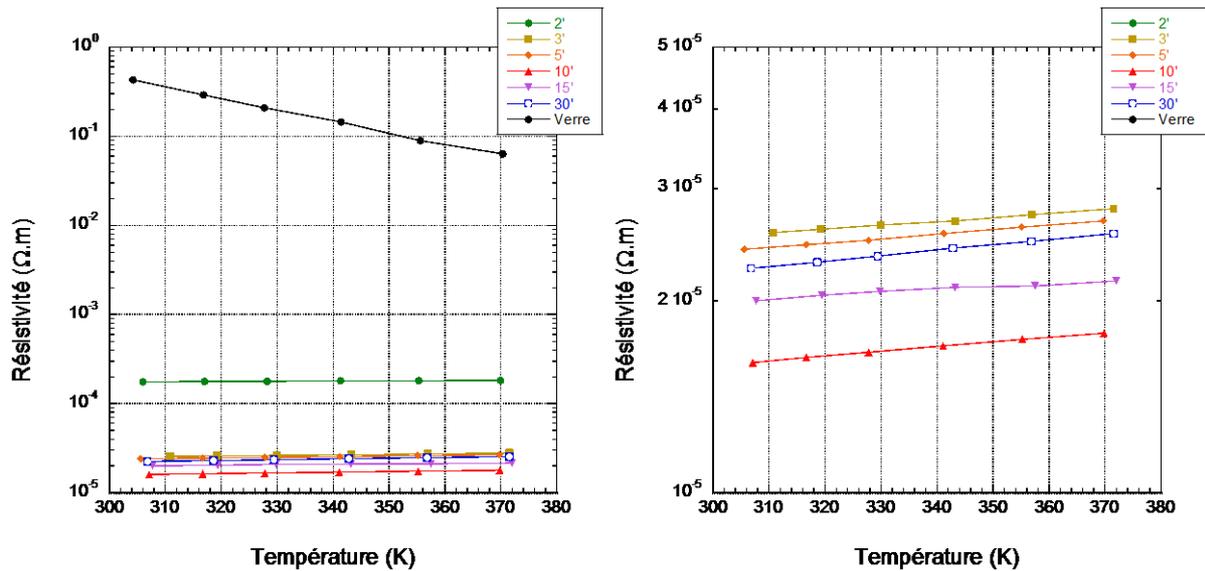


Figure V-8 : Résistivité électrique ρ des vitrocéramiques SPS de $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30}\text{Te}_{55}$ en fonction de la température et du temps de palier. Le graphe de droite est un zoom du graphe de gauche pour les vitrocéramiques les moins résistives. La résistivité électrique est mesurée perpendiculairement à la direction de pressage.

Comme attendu, la cristallisation d'une phase au sein de la matrice vitreuse impacte fortement la résistivité électrique : elle chute de plusieurs ordres de grandeurs dès 2' de palier puis semble stagner autour de $20\ \mu\Omega\cdot\text{m}$ à 300K pour les échantillons suivants. Un examen plus attentif du graphe, agrandi pour ces dernières vitrocéramiques, montre un minimum à 10' de palier, suivi d'une remontée pour 15' et 30' de palier. Il est possible que cet effet soit provoqué par un effet microstructural mais, plus vraisemblablement, c'est ici l'influence de la phase α qui joue un rôle, car elle

pourrait être plus résistive (voir figure v-14 et annexe B). Les vitrocéramiques perdent ici le comportement semi-conducteur du verre pour adopter un comportement légèrement métallique.

Ici la diminution de ρ a deux sources majeures :

- la cristallisation des phases As_2Te_3 elle-même, qui crée des chemins de percolation permettant directement un transport électronique plus aisé.
- l'autre raison est moins évidente : il s'agit de la variation en composition de la matrice vitreuse. La cristallisation n'étant pas congruente (le verre et le cristal ainsi formé sont de composition différentes), le verre perd As et Te, mais localement, s'enrichit en Cu, lui-même responsable d'une diminution de la résistivité électrique dans les verres, comme on l'a vu au chapitre précédent.

Le pouvoir thermoélectrique (présenté sur la figure V-9) montre exactement la même tendance que ρ , avec un grand écart entre le verre initial et les vitrocéramiques. Une nouvelle fois, α stagne à $60 \mu V/K$ puis remonte lentement au-dessus d'un temps de palier de $10'$.

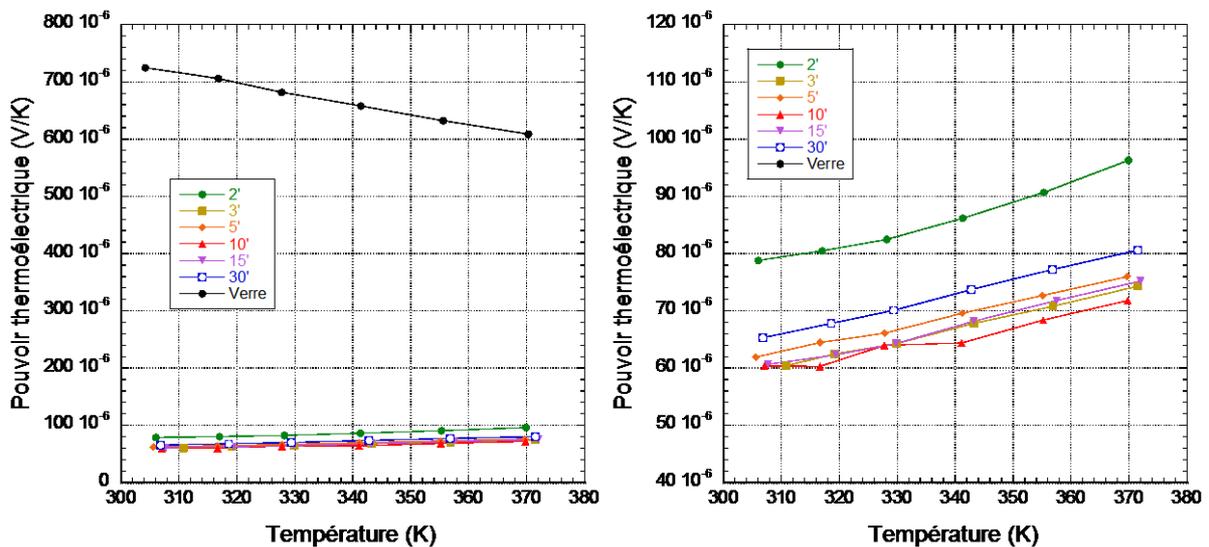


Figure V-9 : Pouvoir thermoélectrique α des vitrocéramiques SPS de $Cu_{15}As_{30}Te_{55}$ en fonction de la température et du temps de palier. Le graphe de droite est un zoom du graphe de gauche pour les vitrocéramiques de pouvoir thermoélectrique moindre. Le coefficient Seebeck est mesuré perpendiculairement à la direction de pressage.

Grâce à une collaboration avec le DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt), il a été possible de réaliser une cartographie du coefficient Seebeck à 300K sur la tranche d'un échantillon. Les résultats sont présentés sur la figure V-10.

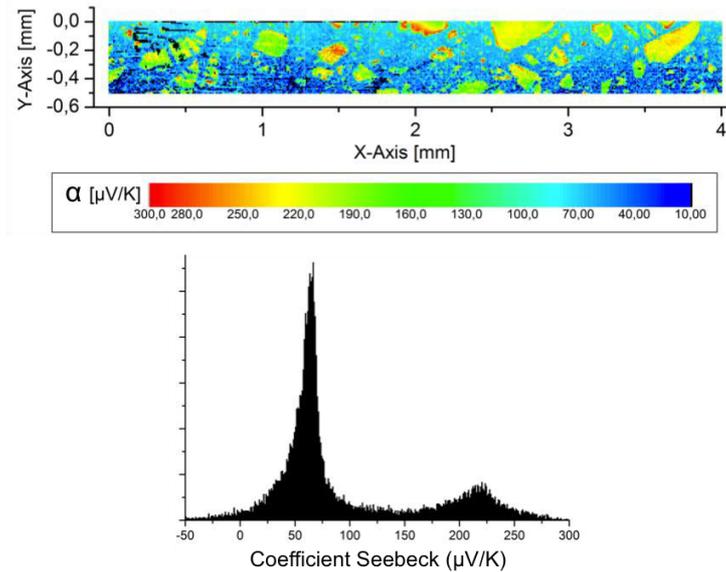


Figure V-10 : Résultats de cartographie du coefficient Seebeck α d'une vitrocéramique d'une vitrocéramique $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30}\text{Te}_{55}$ produite par SPS sous 50 MPa, 160°C, 2'. En haut, la cartographie elle-même, effectuée sur toute la tranche de l'échantillon. La figure du dessous représente la distribution des coefficients Seebeck à la surface de l'échantillon. Le principe de la mesure est d'échauffer localement l'échantillon puis de mesurer ensuite la tension résultante, à travers son épaisseur et de balayer ainsi la surface. La résolution surfacique est finalement de l'ordre de la dizaine de microns. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec le centre aéronautique et spatial allemand, dans l'équipe d'E.Müller.

La cartographie fait état de principalement deux zones. Une première zone (en bleu) montre un faible coefficient Seebeck qui correspond aux enchevêtrements de dendrites, enveloppées dans une matrice vitreuse, dont la composition est différente de la composition initiale du verre. Les autres zones correspondent à de larges amas de coefficient Seebeck plus élevé: il s'agit des zone vitreuses que l'on a pu observer sur les clichés MEB. Leur taille importante montre une cristallisation plutôt inhomogène.

Si on regarde la distribution du coefficient Seebeck (figure V-10, en bas) on retrouve bien deux pics représentant les deux types de zones, associés aux valeurs moyennes 60 et 220 $\mu\text{V}/\text{K}$. La première valeur confirme bien les valeurs macroscopiques mesurées sur les échantillons et montre d'ailleurs que ce sont ces zones qui jouent un

rôle prédominant dans le transport et non pas les zones vitreuses. La valeur associée à la zone vitreuse est plus inattendue : elle est quatre fois plus basse que celle du verre seul (environ 800 $\mu\text{V}/\text{K}$). Ce résultat nous amène à envisager une variation de composition dans ces zones. Vu leur taille, il est difficile d'envisager une diffusion d'atomes depuis ces zones jusque dans les zones cristallisées. En revanche, si l'on considère que des nano-cristallites ont précipité au sein même de cette zone vitreuse, on peut expliquer la taille des nano-cristallites mesurée à partir de mesures de diffraction X grâce au graphe de Williamson-Hall (environ 70 nm) .

Le facteur de puissance α^2/ρ de chacune des vitrocéramiques est présenté sur la figure V-11. Comme pour le chapitre précédent, l'influence de la diminution de ρ est prépondérante et provoque ainsi une augmentation radicale de α^2/ρ . Le maximum est atteint pour un temps de palier de 10', avec des valeurs situées entre 200 et 300 $\text{W}/\text{m}^2\text{K}$, ce qui est plus de 10 fois plus élevé que dans le cas des verres de chalcogénures seuls et est loin d'être ridicule dans le domaine de la thermoélectricité.

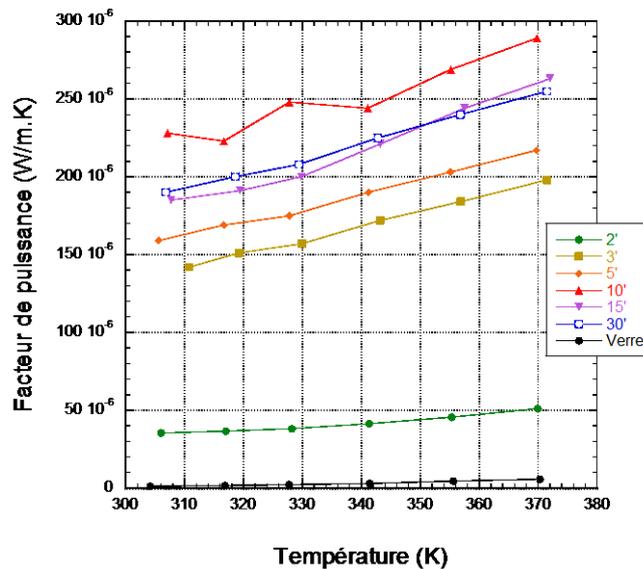


Figure V-11 : Facteur de puissance α^2/ρ des vitrocéramiques SPS de $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30}\text{Te}_{55}$ en fonction de la température et du temps de palier, obtenu en combinant les deux mesures précédentes, en fonction de la température.

La figure V-12 montrent l'évolution de la densité en fonction du temps de palier (A) ainsi que la conductivité thermique λ (B), avec la dissociation de ses deux contributions : la partie électronique λ_e (évaluée à l'aide de la loi de Wiedemann-Franz) et la partie due au réseau λ_r déduite de λ et λ_e .

L'évolution de la densité est atypique pour une vitrocéramique : elle augmente fortement avec le temps de palier puis finit par diminuer légèrement au bout d'un temps de palier assez long (>20min). La cristallisation des deux phases β et α - As_2Te_3 en est la cause, du fait d'une légère différence de masses volumiques (respectivement 6,29 et 6,21 g/cm³ [161]). Logiquement, la densité s'accroît vers la limite asymptotique de 6.29 g/cm³ (puisque β cristallise en premier) puis diminue lorsqu'une partie des cristaux se transforme en phase α . Finalement on obtient une valeur en dessous de 6,21 g/cm³, car il reste toujours du verre de masse volumique inférieure ou égale à 5,9 g/cm³.

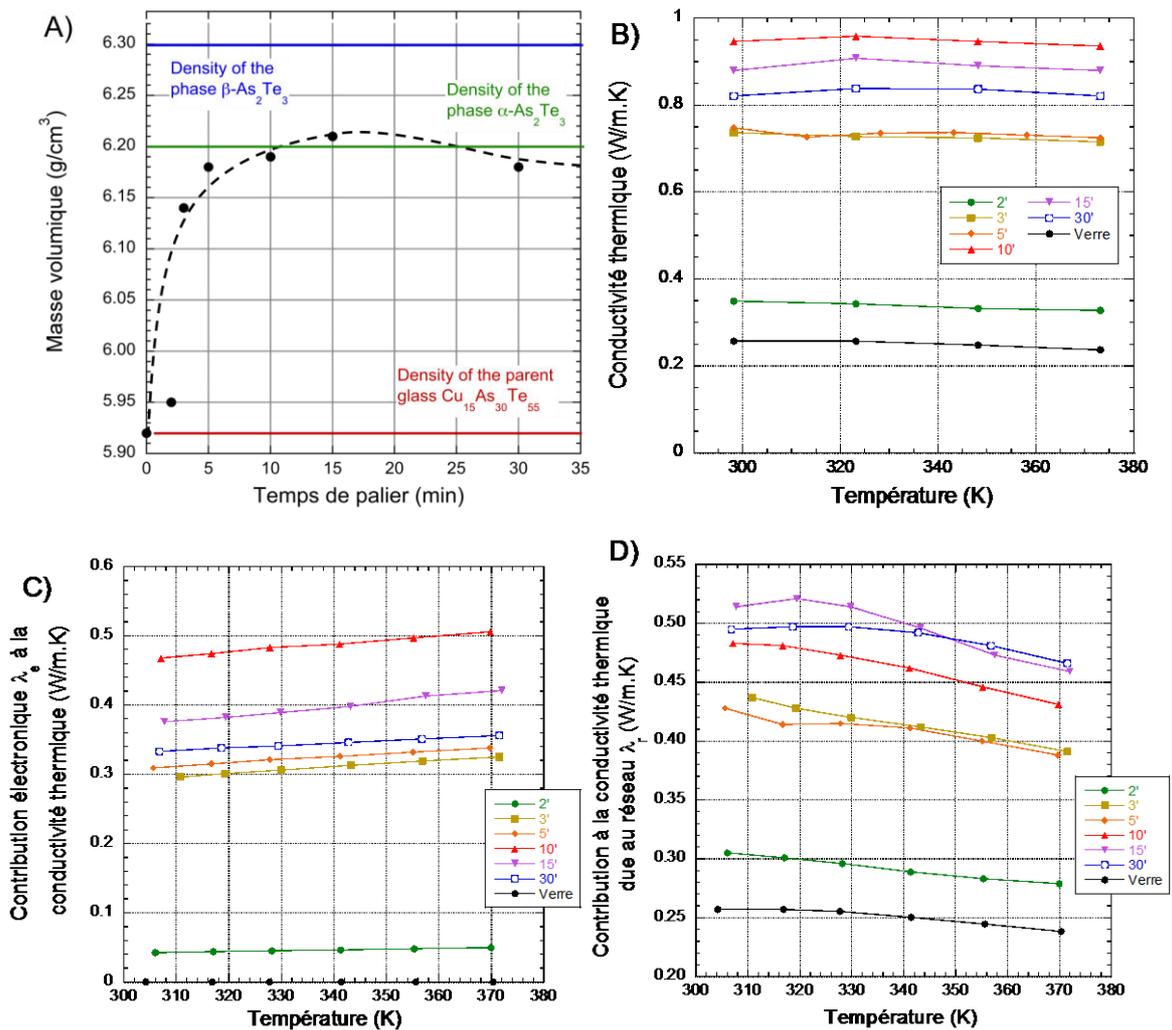


Figure V-12 : En (A), l'évolution de la densité des vitrocéramiques en fonction du temps de palier SPS. Les graphes (B), (C) et (D), montrent respectivement, la conductivité thermique λ , la contribution électronique λ_e (évaluée grâce à la loi de Wiedemann-Franz) et la contribution du réseau λ_r à la conductivité thermique totale λ . La conductivité thermique est mesurée parallèlement à la direction de pressage.

L'analyse de la conductivité thermique montre une tendance presque exactement inverse à celle de la résistivité électrique : λ augmente jusque 10' de temps de palier puis

décroit ensuite lentement. L'étude de la conductivité thermique de réseau λ_r montre en revanche une croissance monotone presque jusqu'au dernier temps de palier, confirmant bien une cristallisation se prolongeant, même après le maximum de λ obtenu pour un temps de palier de 10'. Les valeurs, quant à elles, restent tout de même raisonnables, ne dépassant pas 1 W/m.K. (on a toutefois multiplié la conductivité thermique par un facteur quatre). La synthèse de toutes ces propriétés, que constitue le facteur de mérite ZT, est tracée sur la figure V-13.

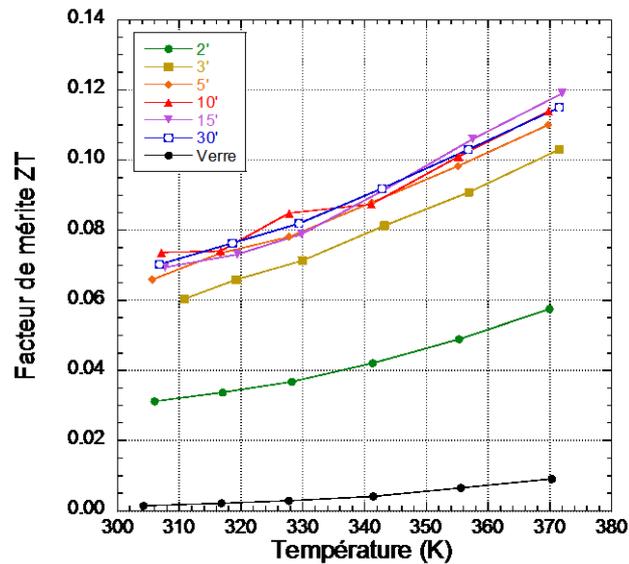


Figure V-13 : Calcul final du facteur de mérite ZT des vitrocéramiques SPS de $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30}\text{Te}_{55}$ en fonction de la température et du temps de palier.

Le facteur ZT montre une croissance ininterrompue jusqu'à un temps de palier d'environ 10', puis une stagnation pour les échantillons ayant subi un traitement thermique plus long. Les ZT maximums obtenus à 300 et 370 K sont respectivement d'environ 0,07 et 0,12, montrant une amélioration d'un facteur cinquante par rapport au ZT du verre initial et de plus d'un facteur trois relativement aux ZT des meilleurs verres du chapitre précédent. Ces valeurs sont en revanche, toujours trop éloignées des standards en la matière.

Afin de compléter les informations obtenues jusqu'ici et de mieux interpréter les phénomènes observés, nous avons entrepris de synthétiser les deux phases α - et β - As_2Te_3 . Le protocole de synthèse (ainsi qu'une courte étude de dopage par Sn de ces phases qui semblent assez prometteuses autour de la température ambiante) est décrit en annexe B. Les figures suivantes montrent les trois propriétés ρ , α et λ de ces phases,

en température, pour une composition stoechiométriques. Ayant été densifiées par SPS (pour α) et par pressage à froid (pour β), les données sont présentées à la fois dans les directions parallèle et perpendiculaire à la direction de pressage.

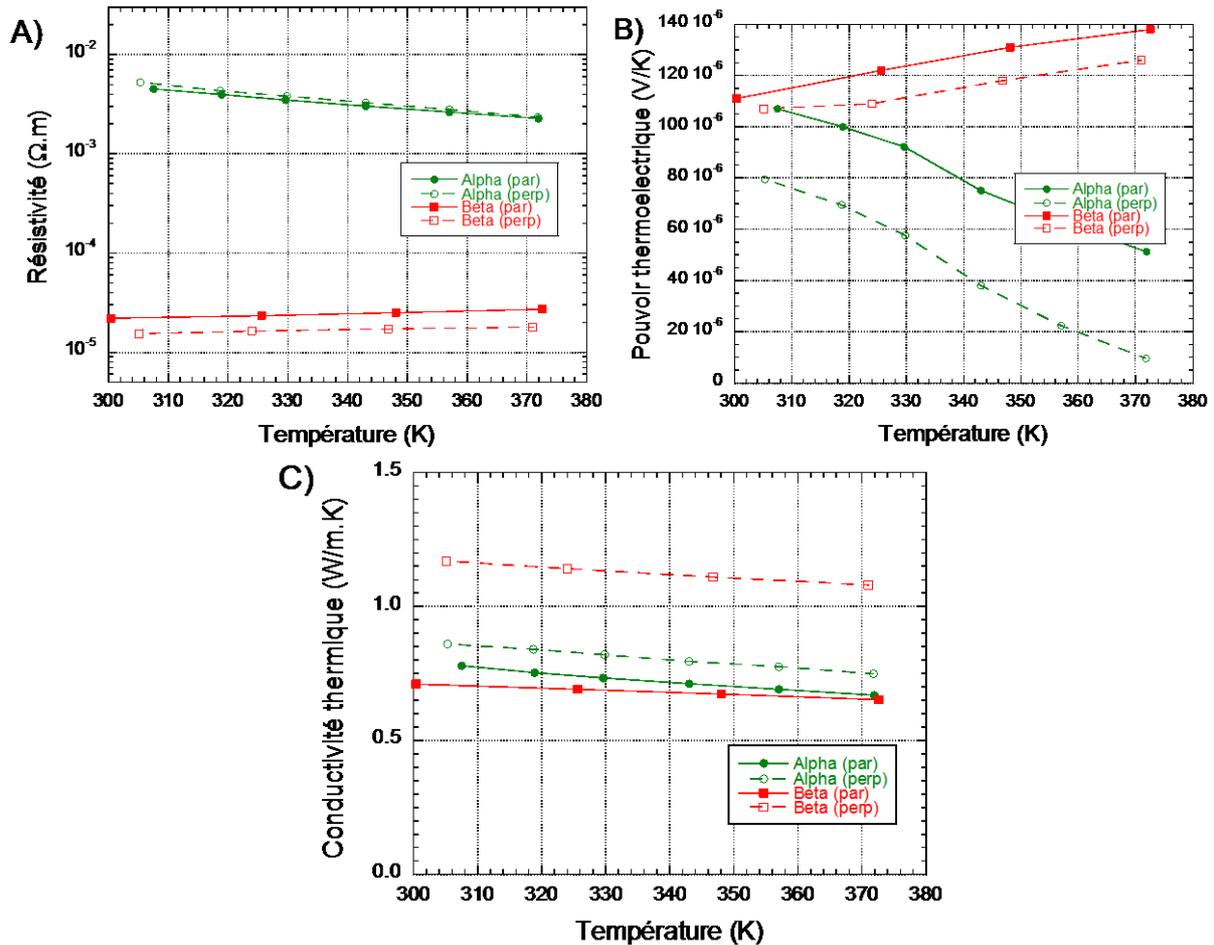


Figure V-14 : Propriétés thermoélectriques des phases α et β As_2Te_3 ((A) résistivité électrique, (B) pouvoir thermoélectrique, et (C) conductivité thermique).

Ces deux phases montrent des propriétés électriques inattendues vis-à-vis de celles obtenues dans les vitrocéramiques. La résistivité fait sens : la résistivité de la phase β semble légèrement inférieure à celles obtenues au plus bas dans les vitrocéramiques, tandis que celle de α , plus grande, confirmerait la remontée de ρ lors de plus grands temps de palier (c'est à dire, lorsque α apparaît). On retrouve les mêmes explications s'agissant de la conductivité thermique λ .

En revanche, les coefficients de Seebeck ne semblent pas du tout en accord avec ceux obtenus pour les vitrocéramiques (même s'ils sont bien positifs). Pour la phase β , la valeur de α à 300K, environ $120 \mu V/K$, est trop élevée pour justifier une diminution dans les vitrocéramiques jusqu'à $60 \mu V/K$. Pour la phase α , c'est encore pire, puisqu'à plus

haute température, le coefficient Seebeck α s'approche de 0 $\mu\text{V}/\text{K}$ (la phase étant selon toute vraisemblance un semi-conducteur compensé) et devrait ainsi contribuer à une forte diminution de α pour les vitrocéramiques dans cette gamme de température, ce qui n'est pas observé.

L'explication la plus raisonnable concerne la cristallisation dans la matrice vitreuse. Il n'est pas garanti que les cristallites (α ou β), qui précipitent dans la matrice vitreuse, soient de compositions stœchiométriques, contrairement aux matériaux dont on vient de présenter les propriétés. Connaissant la forte évolution des propriétés électriques pour un petit écart à la stœchiométrie dans Bi_2Te_3 [165] (changement de type de porteurs de charge, variation importante de ρ et de α), qui est un système très semblable à ceux-ci, il devient clair que, dans ces vitrocéramiques, les cristaux produits ne sont pas de composition stœchiométrique. En outre, la supposément large gamme d'existence de ces composés autour de la composition As_2Te_3 (comme dans Bi_2Te_3 , il est probable que $\text{As}_{2-x}\text{Te}_{3+x}$ soit stable pour $-0,5 < x < 0,5$), associée à la logique de la théorie de la nucléation [163](chap 2), laisserait même penser qu'il peut exister un gradient de composition au sein des cristallites elles-mêmes.

V.1.a.4 Évaluation de l'anisotropie des vitrocéramiques dans le cas d'un échantillon

Jusqu'à maintenant, nous avons combiné des propriétés mesurées dans deux directions différentes pour obtenir le facteur ZT, alors que les phases cristallines en jeu sont clairement anisotropiques (ce sont des phases « en couches »). Afin de clarifier l'anisotropie dans ces vitrocéramiques, un échantillon de taille plus conséquente (plus de 7 mm d'épaisseur) a été fabriqué par SPS, dans les conditions suivantes : 80 MPa, et un palier de 10' à 423 K. Dans un échantillon aussi épais, il est peu probable que la cristallisation se produise de manière identique au cas d'un échantillon d'épaisseur plus faible (car c'est la matrice SPS qui s'échauffe dans notre cas).

La figure V-15 montre d'abord quelques clichés MEB du réseau de phase cristalline, pris dans les deux directions et montrant une anisotropie assez légère.

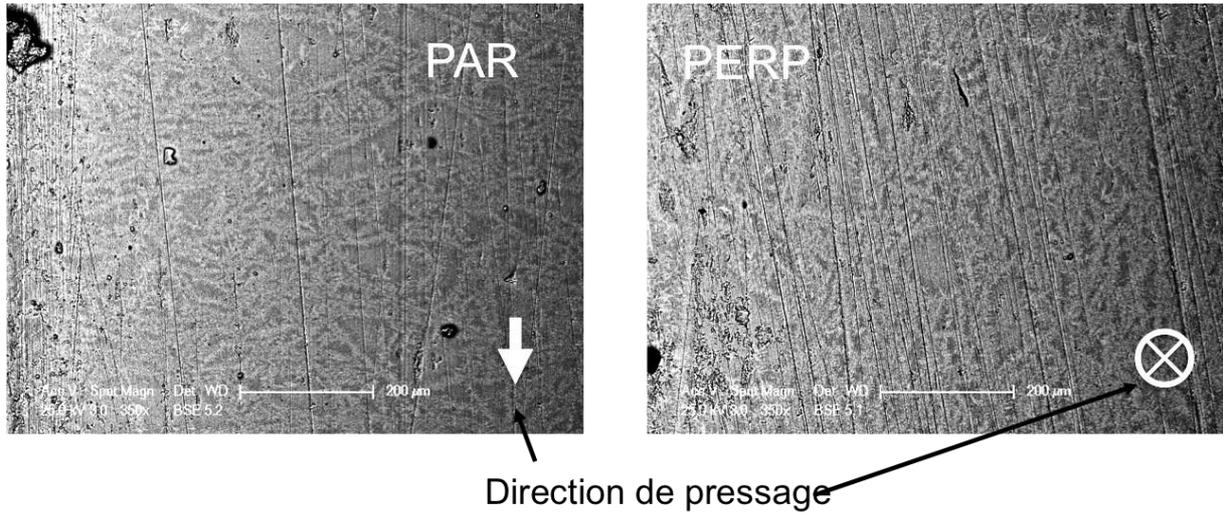


Figure V-15 : Clichés MEB sur les tranches de deux échantillons issus de la même pastille, coupés dans les directions parallèle (à gauche) et perpendiculaire (à droite) à la direction de pressage. La direction de pressage est indiquée en bas de chacun des clichés. L'anisotropie semble légère mais existante, au vu essentiellement de l'image de gauche.

Les résultats relatifs à α , ρ , α^2/ρ et λ sont présentés sur la figure V-16.

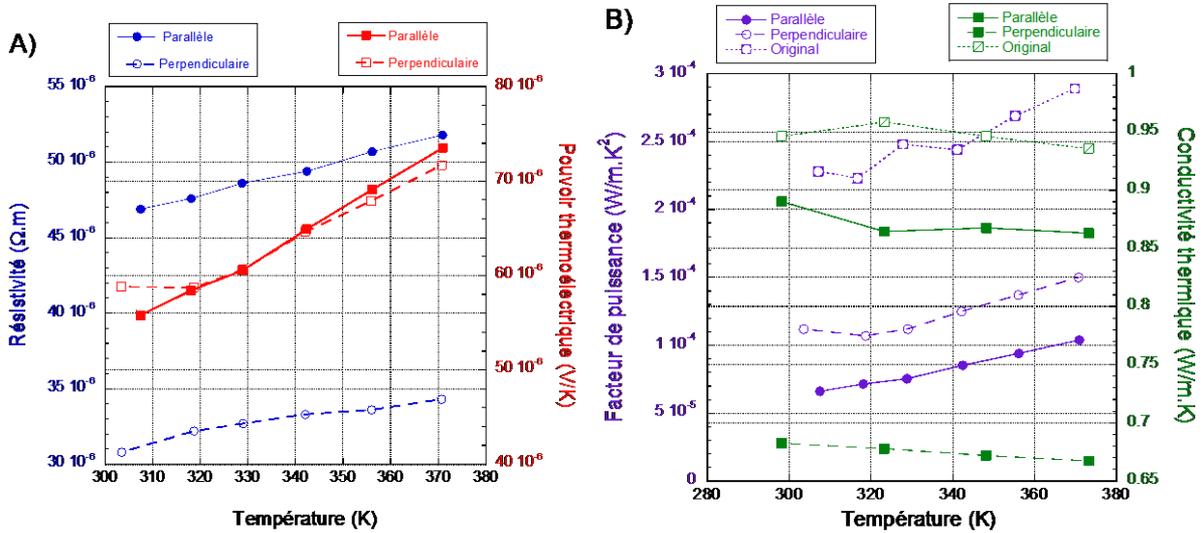


Figure V-16 : Résistivité électrique ρ et pouvoir thermoélectrique α dans les directions parallèle et perpendiculaire en fonction de la température (A). Facteur de puissance α^2/ρ et conductivité thermique λ dans les directions parallèle et perpendiculaire en fonction de la température (B). Sur le deuxième graphique, ont été rajouté les données concernant l'échantillon mesuré dans la partie précédente (perpendiculaire pour les propriétés électriques et parallèle pour les propriétés thermiques).

Même si le coefficient Seebeck ne montre pas de variation significative, la résistivité varie d'environ 50% en faveur de la direction perpendiculaire (ce qui est commun pour des phases anisotropes en couche comme Bi_2Te_3). L'examen du facteur de puissance montre la direction perpendiculaire favorisée par rapport à l'autre, même s'il

reste bien en dessous de celui obtenu dans l'échantillon de 1 mm d'épaisseur (vraisemblablement plus cristallisé). La conductivité thermique est pour le moins inattendue : c'est la direction perpendiculaire qui montre le plus bas λ . Il est très difficile d'interpréter cette observation car cela peut-être une conséquence simplement microstructurale mais aussi un signe d'une orientation préférentielle des cristaux. Finalement, le calcul du facteur de mérite ZT dans les deux directions mais aussi celui assemblé de la même manière erronée que précédemment (facteur de puissance/perpendiculaire et conductivité thermique/parallèle) est tracé en fonction de la température sur la figure V-17. La direction perpendiculaire est la plus intéressante des deux dans ce cas. Mais ce qui est le plus frappant ici, c'est que le ZT perpendiculaire est sensiblement plus haut (d'environ 25%) que le ZT « combiné » à la manière de la partie précédente. On peut donc affirmer que même si l'anisotropie est présente dans ce type de vitrocéramiques, les calculs précédents ne surestiment pas le facteur de mérite ZT.

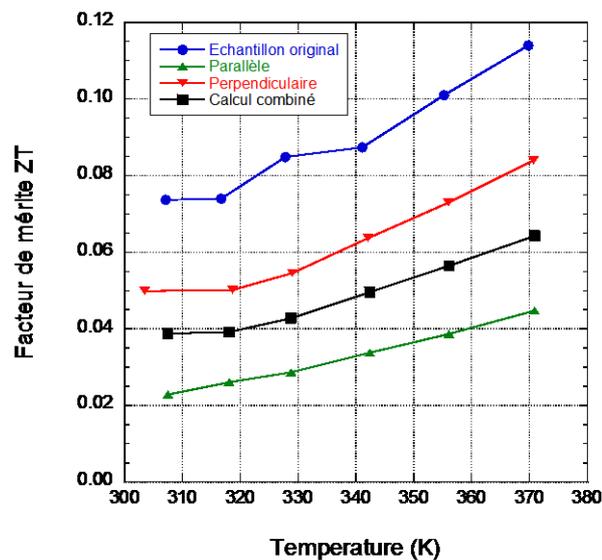


Figure V-17 : Facteur de mérite ZT obtenu pour les vitrocéramiques SPS (80 MPa, 423 K, 10⁵) d'abord dans le cas d'une pastille fine (1.5mm), puis dans les directions parallèle et perpendiculaire d'une pastille épaisse (7 mm). Le calcul des données pour la pastille épaisse en combinant abusivement les directions est également présenté.

V.1.a.5 Amélioration du facteur ZT par augmentation de la granulométrie de la poudre

Dans les études précédentes, le broyage du verre a été réalisé à la main, toujours de la même manière, sans tamisage afin de conserver une poudre poly-disperse. L'idée est ici d'augmenter la granulométrie de la poudre par un broyage mécanique adéquat en visant une meilleure percolation de la phase cristalline dans le but de diminuer d'autant plus la résistivité électrique. Le verre $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30}\text{Te}_{55}$ a donc été broyé en jarre d'acier inox à 500 rpm, pendant 20' et avec un ratio massique billes/poudre de 10. La poudre à la sortie du broyage n'est pas dévitrifiée de manière visible (par DRX) et est homogène avec de grains de taille $\ll 1 \mu\text{m}$. La vitrocéramisation, réalisée par SPS à 50 MPa est stoppée à la température de 373 K, du fait d'un déplacement des pistons déjà très important, synonyme de densification rapide et donc de cristallisation. La figure V-18 montre deux caractérisations de la pastille ainsi obtenue : un diffractogramme réalisé sur la surface de la pastille ainsi qu'une image MEB, prise en électrons rétrodiffusés.

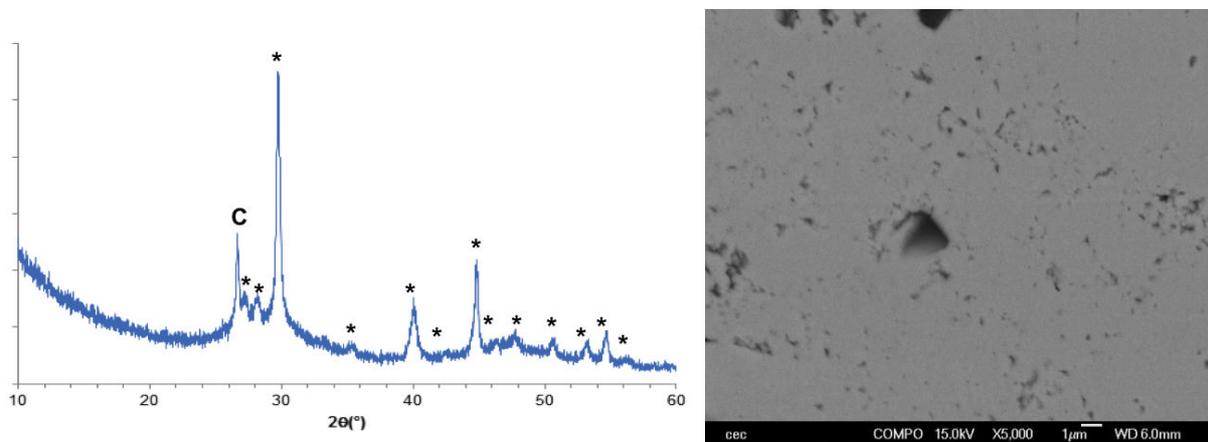


Figure V-18 : Diffractogramme pris en surface de la vitrocéramique fabriquée à partir de poudre broyée mécaniquement (à gauche) et image MEB BSE du même échantillon (à droite). Hormis le pic parasite correspondant au graphite (C) dû aux résidus de surface, seule la phase $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$ est identifiable. Dans l'image de droite, les motifs à observer sont trop petits et ne donnent pas un contraste satisfaisant.

L'analyse par microscopie électronique en BSE ne montre pas la microstructure cristal/verre : les motifs sont trop petits et le contraste de phase trop faible. En revanche, le diffractogramme X donne des informations intéressantes : seule la phase $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$ est présente. Cet effet tire sa cause de la granulométrie de la poudre. Les grains étant beaucoup plus fins, la surface spécifique de la poudre est considérablement plus

grande. La nucléation étant principalement surfacique, il est possible de cristalliser de manière beaucoup plus homogène mais surtout, à une température beaucoup plus basse (la granulométrie influence la température de cristallisation [163](chap8)). Ainsi à température plus basse, seule la phase β peut apparaître, trop loin de la température de transition $\beta \rightarrow \alpha$ située autour de 407 K à pression ambiante (voir V.1a.1).

Observons ensuite l'évolution des propriétés en température de nouvelle vitrocéramique sur la figure V-19. Si le pouvoir thermoélectrique n'évolue pas de manière sensible par rapport aux échantillons précédents, la résistivité présente une différence notable avec des valeurs presque une fois et demi à deux fois inférieures à celles des échantillons les plus cristallisés de la série précédente. Cette baisse peut être imputée à deux facteurs : la meilleure connectivité du réseau de phase cristalline dans le matériau (du fait de grains plus petits) et l'absence de phase α -As₂Te₃ (plus résistive que β -As₂Te₃).

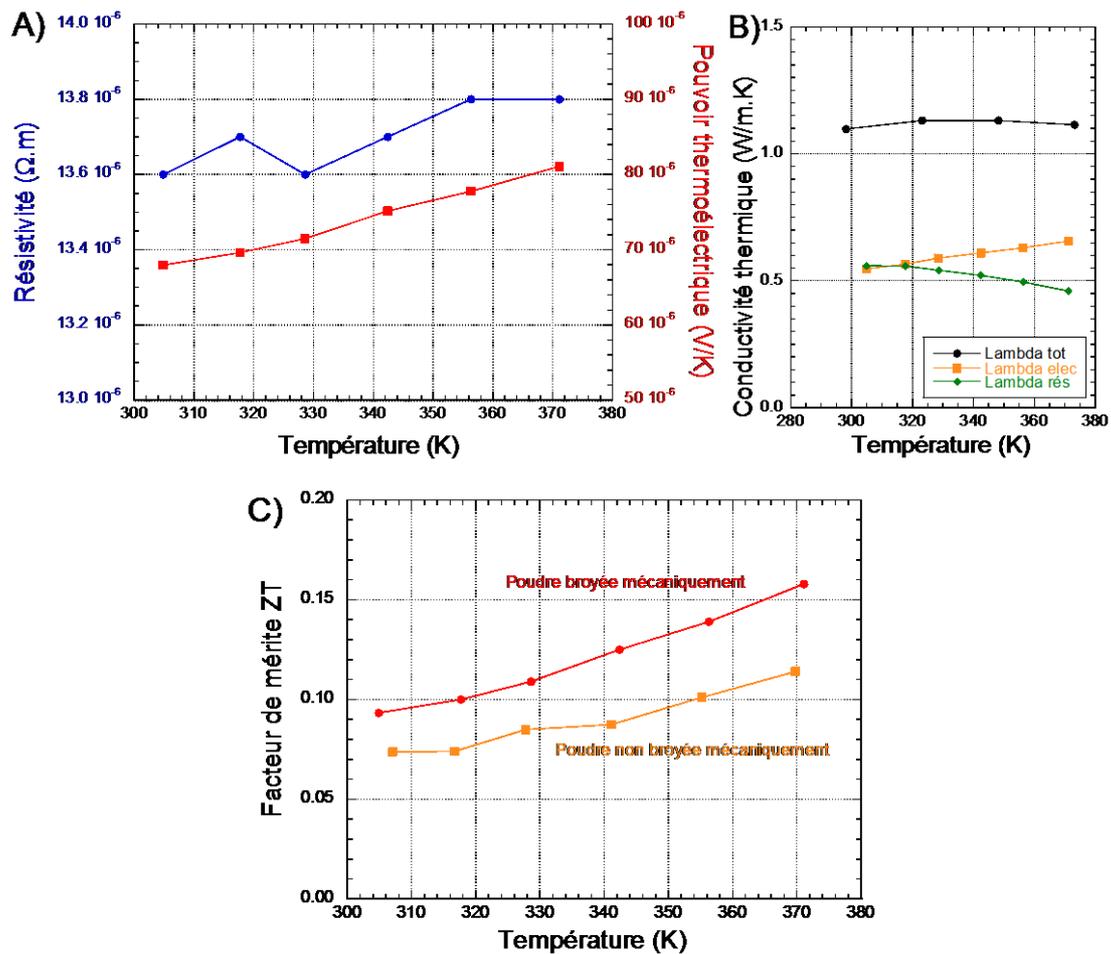


Figure V-19 : Propriétés thermoélectriques de la vitrocéramique réalisée à partir de poudre broyée mécaniquement. La résistivité ρ et le pouvoir thermoélectrique α sont présentés en (A), la conductivité thermique et ses deux contributions (déduites à partir de la loi de Wiedermann-Franz) en (B) et le ZT,

comparé au meilleur ZT obtenu pour une vitrocéramique à base de poudre non broyée mécaniquement en (C).

La conductivité thermique, à travers une contribution électronique exaltée, mais également une contribution de réseau plus élevée, dépasse finalement 1 W/m.K. Néanmoins, le facteur de mérite ZT se trouve amélioré d'environ 30%, approchant 0,1 à 300K et dépassant 0,15 à 370 K.

Est-il possible d'augmenter encore davantage les performances thermoélectriques des vitrocéramiques de ce système? Après une approche microstructurale concluante, une approche fondée sur la composition du verre initial peut-elle encore les améliorer?

V.1.b Vitrocéramisation dans d'autres composés du système Cu-As-(Te/Se)

Pour jouer sur la composition du verre dans l'optique d'obtenir une vitrocéramique thermoélectrique intéressante, deux alternatives ont été envisagées. D'une part, en restant sur la même ligne de composition que $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30}\text{Te}_{55}$ (c'est à dire la ligne $\text{Cu}_x\text{As}_{45-x}\text{Te}_{55}$), la résistivité électrique du verre peut être diminuée en augmentant la teneur en Cu, ce qui, en théorie, devrait se révéler bénéfique au matériau final. D'autre part, à l'aide de poudres produites par trempe sur roue (melt-spinning), nous avons sondé la vitrocéramisation dans le système $\text{Cu}_{30}\text{As}_{10}\text{Te}_{60-y}\text{Se}_y$ (issu des études du chapitre IV). Nous avons visé, pour les hautes teneurs en Se, la cristallisation de phases de type Cu_2Se , un matériau thermoélectrique, potentiellement intéressant [166] mais prône à une forte mobilité ionique du Cu. Les cristaux étant enrobés dans une matrice vitreuse, cet obstacle pourrait être fortement contenu.

V.1.b.1 Vitrocéramisation de composés $\text{Cu}_x\text{As}_{45-x}\text{Te}_{55}$, avec $x > 15$

Sur la ligne $\text{Cu}_x\text{As}_{45-x}\text{Te}_{55}$, outre la composition $x = 15,0$, deux compositions supplémentaires ont été étudiées, $x = 17,5$ et $20,0$. Du fait de l'augmentation de la température de transition vitreuse T_g (et par conséquent de la température de cristallisation) de quelques degrés, ces deux vitrocéramiques ont été frittées à la température de 428 K (au lieu de 423 K pour $x = 15\%$), mais dans les mêmes conditions de pression (80 MPa) et pour le même temps de palier (10 min). Les diffractogrammes

obtenus sur poudre après vitrocéramisation sont présentés et comparés à celui obtenu pour $x = 15\%$, sur la figure V-20.

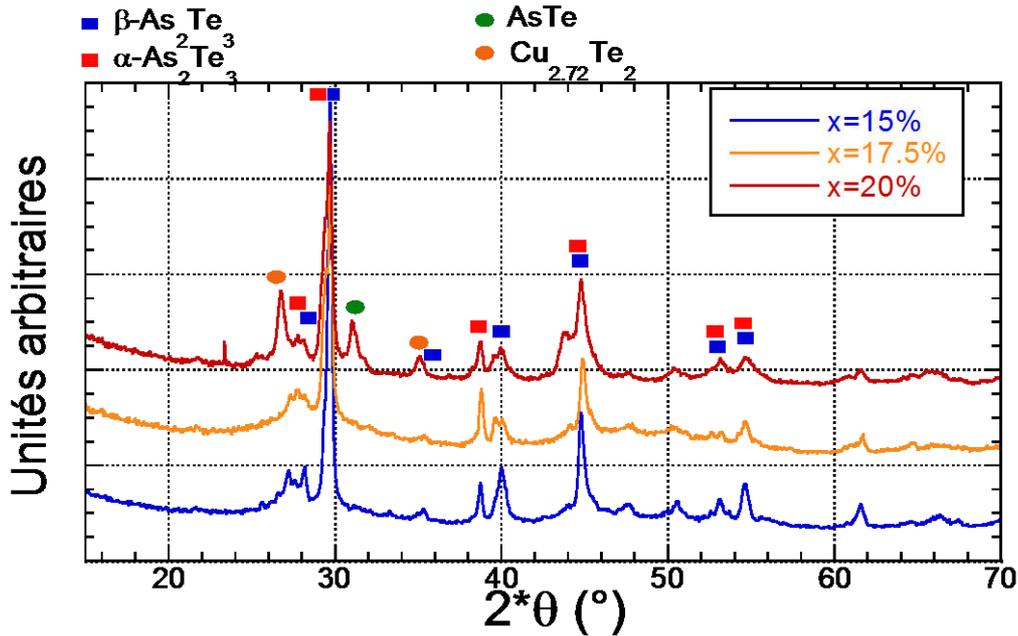


Figure V-20 : Diffractogramme RX sur poudres de trois vitrocéramiques SPS de la ligne $\text{Cu}_x\text{As}_{45-x}\text{Te}_{55}$ (pour $x = 15 ; 17,5$ et 20%). Les phases identifiées sont communes pour $x = 15$ et $17,5\%$, mais la phase cubique AsTe et la phase tétragonale $\text{Cu}_{2.72}\text{Te}_2$ (rickardite) apparaissent pour $x = 20\%$.

Pour chaque nouvelle composition, une évolution dans la dévitrification est à noter :

- pour $x = 17,5\%$, les phases en jeu n'évoluent pas : seules $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$ et $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ sont présentes. En revanche, un examen plus attentif des deux pics autour de 40° (qui sont les seuls pics bien distincts entre les deux phases) montre un changement dans leurs intensités relative. Ce changement peut avoir plusieurs causes mais la température de frittage supérieure de 5K pour $x = 17,5\%$, laisse à penser que la transition de phase $\beta \rightarrow \alpha$ est plus prononcée : il y aurait plus de phase α que de phase β .

- pour $x = 20\%$, deux nouvelles phases apparaissent nettement : AsTe et $\text{Cu}_{2.72}\text{Te}_2$. Ainsi, la modification de la composition, si elle est trop importante, en modifiant les environnements locaux des éléments, peut changer de manière significative les phases cristallisant dans le matériau vitreux. $\text{Cu}_{2.72}\text{Te}_2$ possède probablement un caractère métallique semblable aux autres phases du binaire CuTe [167, 168] (même si aucune information n'a été trouvée à ce sujet), ce qui devrait participer à la réduction de la résistivité électrique.

La figure V-21, à l'aide de clichés MEB, dépeint l'évolution de la microstructure en fonction de la composition.

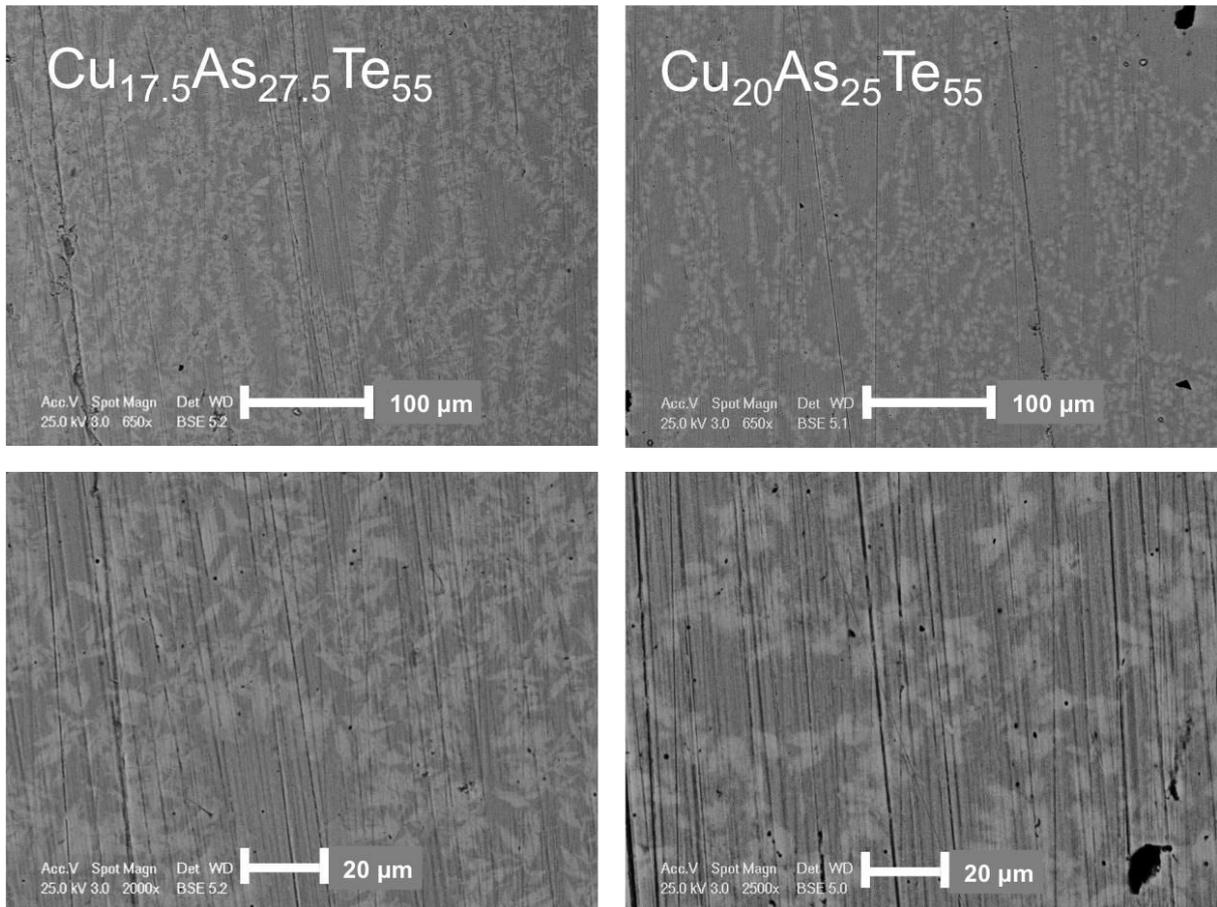


Figure V-21 : Clichés MEB de la microstructure des vitrocéramiques SPS (80 MPa, 10' 155°C) $\text{Cu}_{17.5}\text{As}_{27.5}\text{Te}_{55}$ (à gauche) et $\text{Cu}_{20}\text{As}_{25}\text{Te}_{55}$ (à droite) pour deux grossissements différents.

L'observation de ces clichés ne montre pas d'évolution significative dans l'évolution de la microstructure à l'ordre de la centaine de microns : l'anisotropie est toujours légèrement marquée et il est aisé de comprendre que l'on a toujours affaire à une nucléation, puis croissance, des phases cristallines en surface des grains vitreux et non pas en volume. En revanche, la forme des micro-cristallites ainsi obtenues montre une tendance claire : les dendrites formées, (très fines pour $x = 15\%$), s'épaississent progressivement, jusqu'à avoir une forme très peu orientée pour $x = 20\%$. Il peut donc en résulter, théoriquement, une modification de la percolation des cristaux dans le matériau.

Intéressons-nous maintenant aux propriétés thermoélectriques qui devraient sensiblement varier avec x . Elles sont tracées, en fonction de la température, pour $x = 15; 17,5$ et 20% , sur la figure V-22.

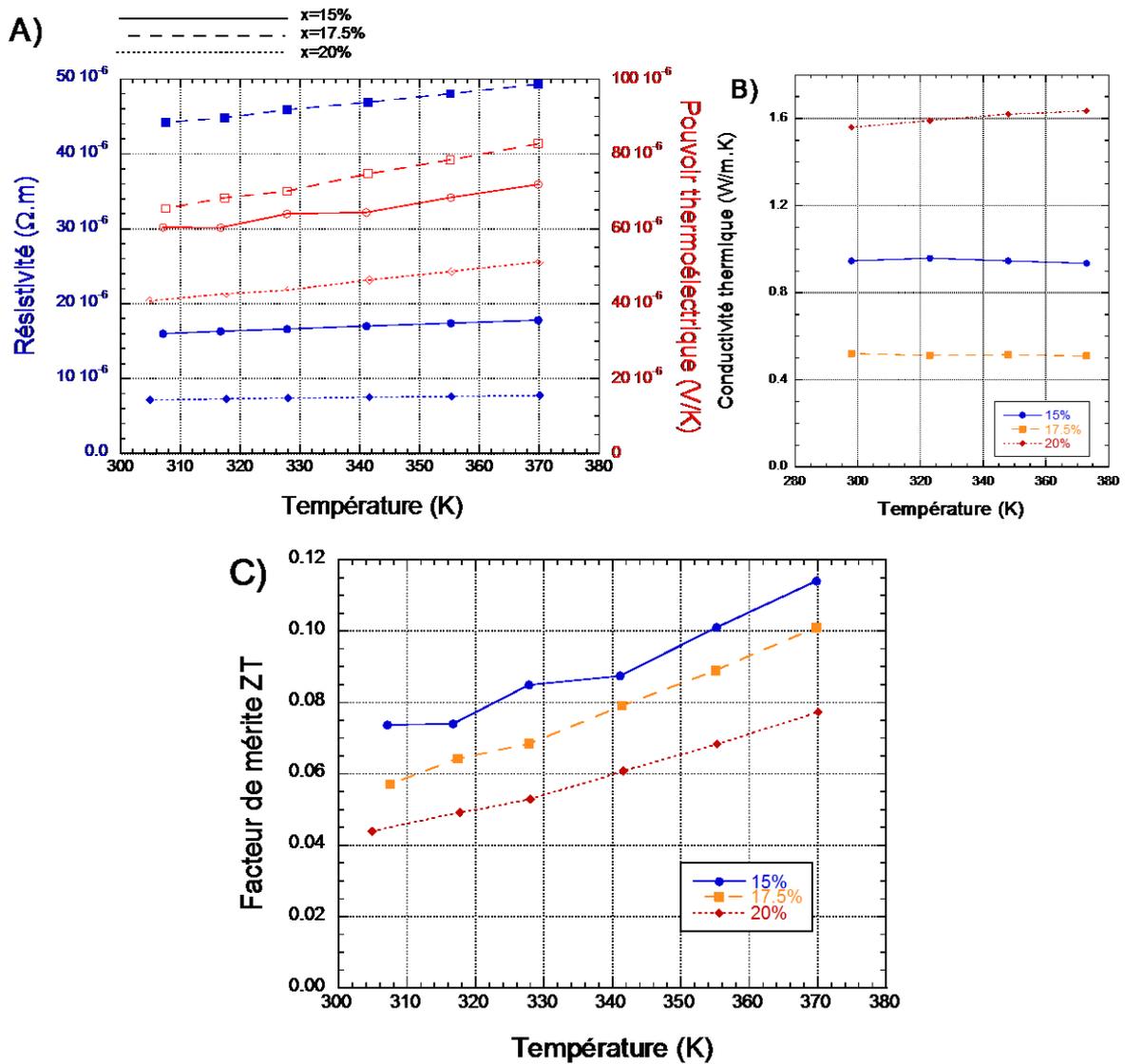


Figure V-22 : Propriétés thermoélectriques, en fonction de la température, des trois vitrocéramiques SPS de la ligne $Cu_xAs_{45-x}Te_{55}$, pour $x=15, 17.5$ et 20% . En (A), la résistivité électrique ρ et le coefficient Seebeck α . En (B), les conductivités thermiques λ . En (C) le facteur de mérite ZT.

Comme attendu, c'est pour $x = 20\%$ que ρ et α sont les plus bas, du fait de la présence de la phase $Cu_{2.72}Te_2$. En revanche, cette résistivité inférieure à $10 \mu\Omega.m$ amène une augmentation importante de la conductivité thermique, jusqu'à plus de $1.5 W/m.K$, il en résulte une nette diminution de ZT par rapport à $x = 15\%$. Du côté de la vitrocéramique $Cu_{17.5}As_{27.5}Te_{55}$, l'évolution des propriétés est plus inattendue : ρ est trois fois plus élevée que pour $x = 15\%$, avec un coefficient Seebeck α seulement légèrement supérieur. Il est très probable que la fraction plus importante de phase α soit la principale responsable de ces modifications. D'autre part, la conductivité thermique

marque une diminution de l'ordre de 30 %, principalement due à l'augmentation de ρ . Finalement pour $x = 17,5\%$, le facteur de mérite n'est pas exalté non plus.

Dans ces deux cas, il est difficile de dire si les fractions cristallines et la microstructure sont assez semblables à celui de $x = 15\%$ pour savoir si la comparaison entre ces trois vitrocéramiques est parfaitement cohérente. En revanche, du fait de la prédominance de la phase $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ sur la phase $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$ dans le premier cas et la présence de $\text{Cu}_{2,72}\text{Te}_2$ dans le second laisse fortement penser que l'optimisation des ces deux compositions n'est pas susceptible de donner de meilleurs résultats que $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30}\text{Te}_{55}$.

V.1.b.2 Quelques vitrocéramiques sur la ligne $\text{Cu}_{30}\text{As}_{10}\text{Te}_{60-y}\text{Se}_y$

Ne présentant lors de leur recristallisation que des phases des binaires Cu-(Te/Se), les verres de la ligne $\text{Cu}_{30}\text{As}_{10}\text{Te}_{60-y}\text{Se}_y$ ont également éveillé notre intérêt : riche en Cu, leur résistivité est déjà intrinsèquement plus basse que celle du verre $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30}\text{Te}_{55}$, et les phases Cu-(Te/Se) promettent un abaissement d'autant plus prononcé que leur caractère est métallique. En revanche, nous allons voir qu'une phase cristalline trop métallique n'est pas forcément aussi avantageuse que prévu et que, contrairement à ce qui a déjà été observé jusqu'à maintenant, dans un verre de type p , un cristal de type n peut également se former, avec un effet particulièrement délétère sur les propriétés thermoélectriques. Dans cette partie, les vitrocéramiques des deux compositions $\text{Cu}_{30}\text{As}_{10}\text{Te}_{57}\text{Se}_3$ et $\text{Cu}_{30}\text{As}_{10}\text{Te}_{51}\text{Se}_9$ permettront d'illustrer ces deux phénomènes.

Pour la première composition, trois échantillons ont été densifiés/vitrocéramisés par SPS : d'abord de manière à obtenir un verre (densifié à $T_g = 408 \text{ K}$, 5') et deux vitrocéramiques de cristallinités différentes (densifiés à 418 K pendant respectivement 5' et 20'). Sur la figure V-23, sont présentées les diffractogrammes respectifs des trois échantillons ainsi qu'une image MEB du dernier montrant une répartition des zones cristallisées, similaire à ce qui a pu être observé dans précédemment ce chapitre. Les phases cristallines sont ici exclusivement des phases du binaire Cu-Te : $\text{Cu}_{2,72}\text{Te}_2$, CuTe ainsi qu'une phase qui n'a pas pu être identifiée sans équivoque, mais qui ressemble à

une phase de type Cu_{2-x}Te et qui montre les pics les plus fins du diffractogramme. Cette dernière phase pourrait être une phase métastable, peu connue, à la manière de $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$.

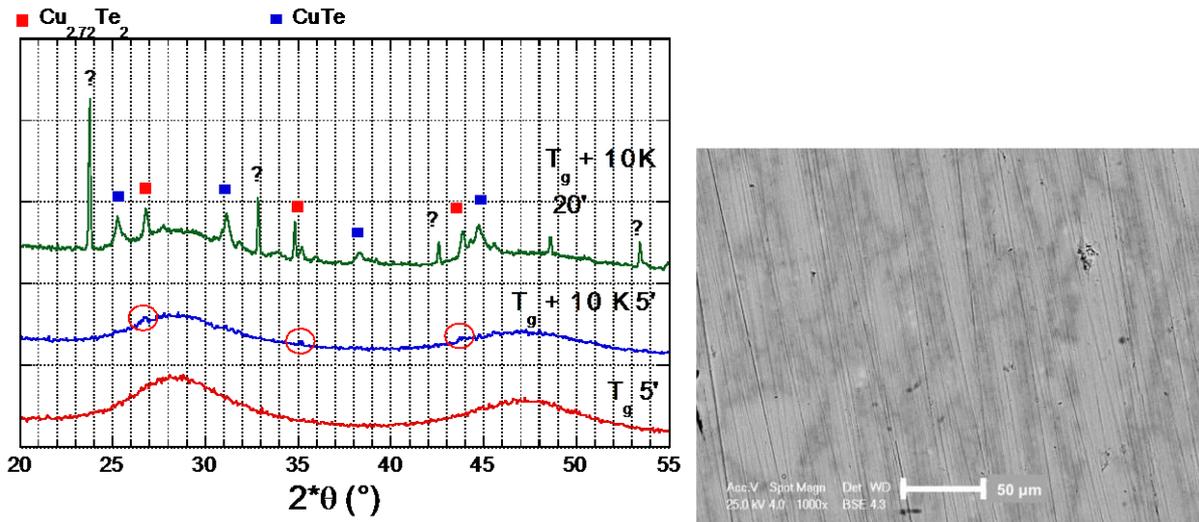


Figure V-23 : Diffractogramme RX du verre (échantillon du bas) et de deux vitrocéramiques $\text{Cu}_{30}\text{As}_{10}\text{Te}_{57}\text{Se}_3$. Deux phases du binaire Cu-Te sont aisément identifiables tandis que la dernière, aux pics nettement plus fins n'a pas été identifiée. A droite, l'image MEB correspondant à l'échantillon le plus cristallisé, montre une cristallisation de surface, comme précédemment (ici la phase cristalline est la plus foncée car plus riche en Cu).

Ici c'est la phase $\text{Cu}_{2.72}\text{Te}_2$ qui cristallise en premier. Les propriétés électriques ρ et α sont tracées sur la figure V-24 en fonction de la température.

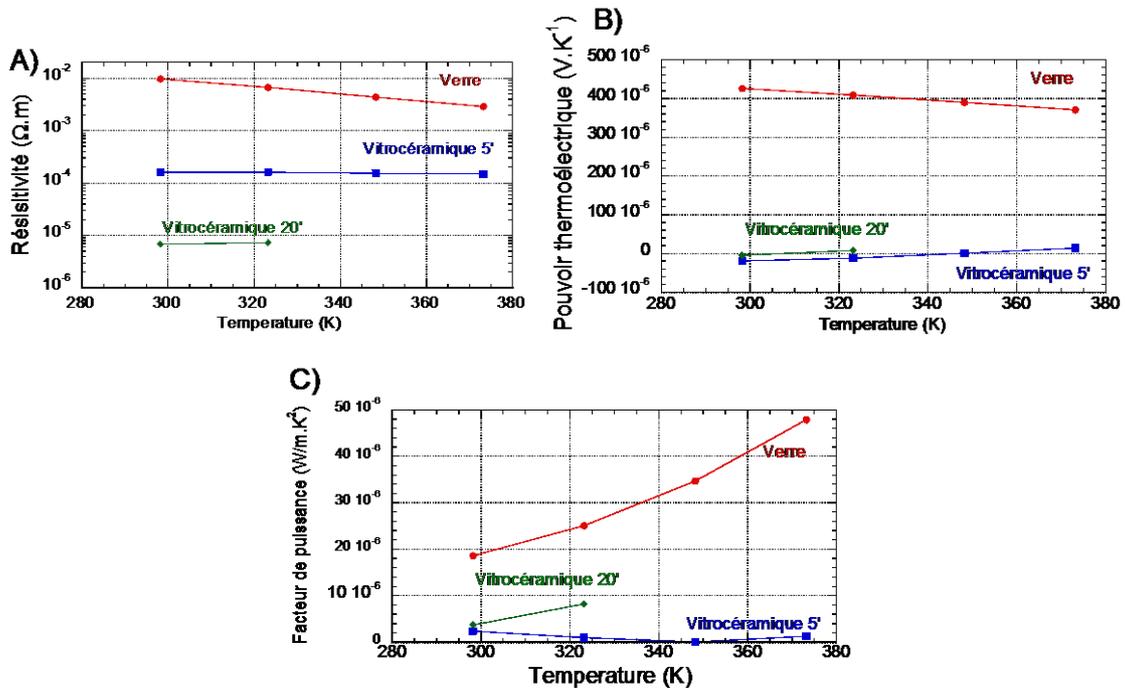


Figure V-24 : Résistivité électrique (A), pouvoir thermoélectrique (B) et facteur de puissance (C) pour les verres et vitrocéramiques du système $\text{Cu}_{30}\text{As}_{10}\text{Te}_{57}\text{Se}_3$.

L'évolution de la résistivité suit le schéma prévu : la diminution est drastique dès la cristallisation de $\text{Cu}_{2.72}\text{Te}_2$ puis se poursuit avec l'apparition des deux autres phases, dont CuTe , extrêmement peu résistive (ρ proche de celle de Cu [168]). La suite est fondamentalement différente des observations habituelles : la diminution de α n'est pas seulement drastique, elle montre également une transition de type de porteurs de charge. C'est la cristallisation de $\text{Cu}_{2.72}\text{Te}_2$ qui explique cette transition : cette phase est probablement de type n . Par la suite, on observe une légère remontée de α , indiquant que les phases cristallisées ont probablement des propriétés semi-conductrices de type p . L'examen des facteurs de puissance démontre finalement que la cristallisation d'une phase de type n est particulièrement destructrice, puisque pour les deux vitrocéramiques on trouve α^2/ρ inférieur à la valeur du verre initial. Il est alors inutile de calculer les facteurs de mérite finaux, dont on sait maintenant qu'ils ne seront pas augmentés pour le moins du monde.

Faisons maintenant le même examen pour quelques vitrocéramiques de composition $\text{Cu}_{30}\text{As}_{10}\text{Te}_{51}\text{Se}_9$. La figure V-25 montre les diffractogrammes du verre initial (en rouge) et deux vitrocéramiques obtenues pour des temps de palier différents (0' et 10' min à $T_g + 10\text{K}$).

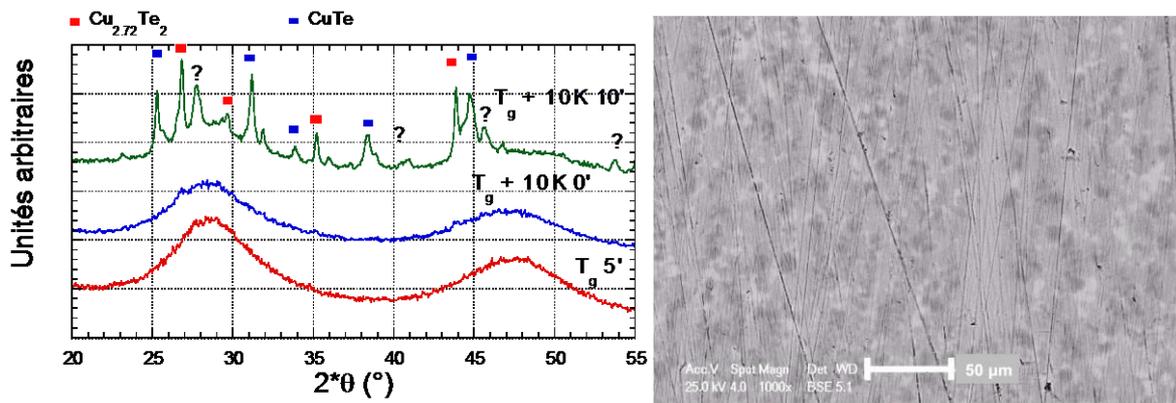


Figure V-25 : Diffractogramme RX du verre (échantillon du bas) et de deux vitrocéramiques $\text{Cu}_{30}\text{As}_{10}\text{Te}_{51}\text{Se}_9$.

Deux phases du binaire Cu-Te sont aisément identifiables tandis que les autres pics n'ont pas pu être identifiés. A droite, l'image MEB correspondant à l'échantillon le plus cristallisé, montre une cristallisation de surface, mais avec deux phases dont une plus claire et l'autre plus foncée que le verre initial. En électrons rétrodiffusés, cela montre qu'une des phases est constituée d'éléments plus légers (ou bien plus riche en Cu par rapport à Te , tandis que l'autre est plus riche en Te).

On retrouve ici une cristallisation débutant par $\text{Cu}_{2.72}\text{Te}_2$, suivie de l'apparition de CuTe et de phases non identifiables (les deux phases correspondant le mieux seraient

Cu_2Te et Cu_3Se_2 , avec des paramètres de maille présentant une variation importante et donc une maille très contrainte). La microstructure, bien que similaire (domaines vitreux de 10 à 100 μm entourés de phase cristalline), montre plus clairement l'apparition de plusieurs phases. Les propriétés électriques, tracées sur la figure V-26 évoluent ici de manière attendue en terme de tendance mais pas en terme de valeurs.

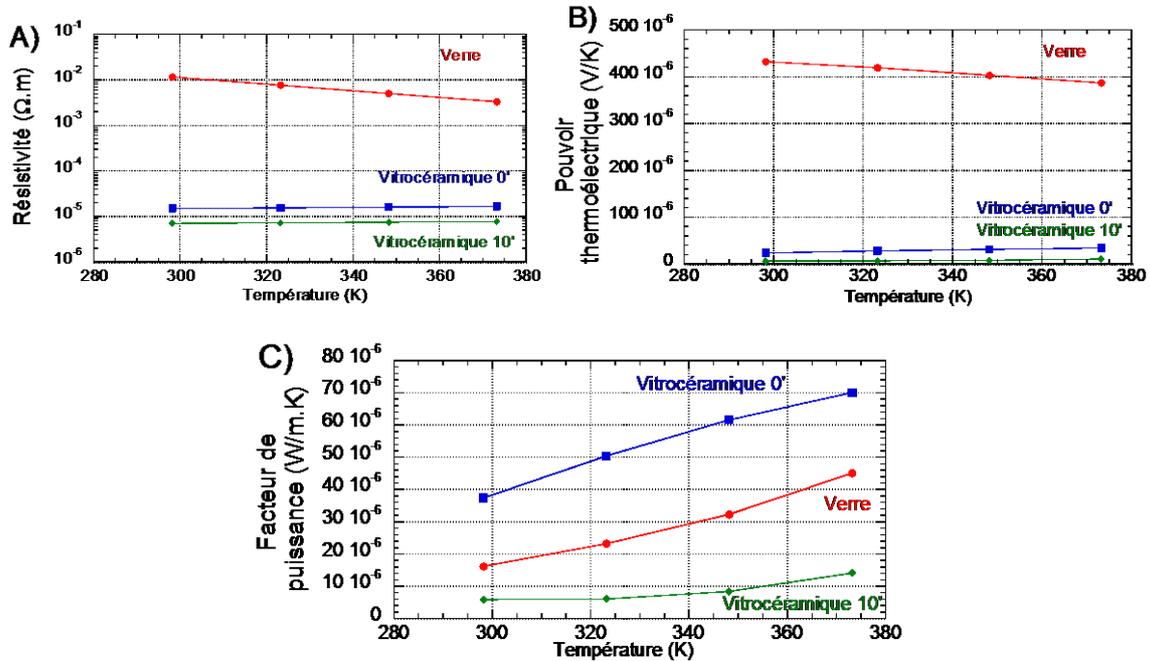


Figure V-26 : Résistivité électrique (A), pouvoir thermoélectrique (B) et facteur de puissance (C) pour les verres et vitrocéramiques du système $\text{Cu}_{30}\text{As}_{10}\text{Te}_{51}\text{Se}_9$.

La résistivité ρ montre également une tendance drastique à la décroissance dès le début de la dévitrification, comme on peut l'observer sur la figure V-26-A. Cette fois-ci aucune transition de type n'est observée pour le coefficient Seebeck, mais les valeurs finales chutent jusqu'à bien moins de 50 $\mu\text{V/K}$. Le facteur de puissance α^2/ρ , même si il présente une évolution positive pour la première vitrocéramique, n'atteint pas les valeurs canoniques, dépassant largement 100 $\mu\text{W/m.K}^2$, observées dans $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30}\text{Te}_{55}$. L'échantillon le plus cristallisé montre à nouveau une dégradation de α^2/ρ , ρ ne compensant pas la diminution de α . Finalement, en prenant en compte l'augmentation de la conductivité thermique pour ces vitrocéramiques, ZT ne sera pas non plus amélioré.

Ces deux exemples illustrent un fait pas nécessairement évident au vu de l'étude sur la composition $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30}\text{Te}_{55}$: la dévitrification dans les verres de chalcogénures n'est pas toujours synonyme d'amélioration de propriétés thermoélectriques.

V.1.b.3 Quelles propriétés pour quelle vitrocéramique ? Conclusion sur la vitrocéramisation dans les systèmes vitreux thermoélectriques à base de chalcogénures

Les parties précédentes ont montré deux types d'évolution des propriétés des verres chalcogénures lors de leur vitrocéramisation : un type bénéfique aux propriétés thermoélectriques et un autre type beaucoup moins intéressant. Jusqu'à maintenant, il était clair que la meilleure stratégie pour développer la performance thermoélectrique des verres de chalcogénures était la diminution de la résistivité électrique. Cette diminution est acquise par vitrocéramisation, les phases cristallines étant systématiquement de meilleurs conducteurs électriques et la conductivité thermique n'augmentant pas de manière pénalisante. Toutefois, les derniers systèmes ont également dépeint le rôle indispensable d'un coefficient Seebeck suffisamment élevé pour la phase cristallisée. Ainsi la cristallisation d'une phase, si elle est trop métallique, contrairement à l'idée avancée dès le chapitre II, ne permet pas d'amélioration significative du facteur de mérite ZT.

Afin de préciser l'évolution des propriétés en fonction de la cristallinité, la mise en place d'un système modélisant les propriétés de transport électrique et thermique serait nécessaire. Pourtant, les vitrocéramiques sont des systèmes extrêmement complexes puisque, à cause de la cristallisation non congruente, la composition du verre varie spatialement. Ajouté à cela, la microstructure peut être particulièrement alambiquée et par conséquent, particulièrement ardue à modéliser. Seul un système plus simple peut bénéficier de cette modélisation : les composites sont des candidats idéaux pour ce rôle. Dans ces matériaux, la fraction cristalline volumique et les propriétés de chacune des phases sont aisément contrôlables. En outre, la faible viscosité des verres au-dessus de T_g permet une fabrication du composite sans difficulté particulière. La partie suivante sera donc focalisée, d'abord, sur le modèle choisi pour prédire les propriétés de composites thermoélectriques, puis sur la mise à l'épreuve du modèle à travers deux exemples.

V.2 Modèle prédictif des propriétés thermoélectriques dans les matériaux composites

Les composites rassemblant des matériaux de nature différente et pour une variété d'application, la modélisation de leurs propriétés physiques ou fonctionnelles est un sujet en vogue depuis déjà plusieurs années. En particulier, le calcul des propriétés électriques et thermiques dans les composites reste un problème qui n'est pas trivial. La théorie des milieux effectifs (TME) est l'une des théories utilisée pour tenter d'apporter des solutions. Introduite par Bruggeman en 1935 [169], afin de calculer les constantes diélectriques de matériaux inhomogènes, elle a été ensuite utilisée avec succès par Landauer dès 1952 pour prédire la conductivité électrique de mélanges métalliques inhomogènes [170] (citée plus de 1200 fois !). Aujourd'hui, une autre version, introduite par Odelevskii [171] est également appliquée à la conductivité thermique [172]. Afin de prédire le facteur adimensionnel ZT , seule la modélisation du pouvoir thermoélectrique, α , manquait encore.

Récemment, J.Sonntag parvint à appliquer la TME à ce coefficient de transport avec succès, d'abord dans des composites métalliques [173, 174], puis ensuite directement à des mélanges semi-conducteurs/métal [175, 176]. D'autres modèles prédictifs pour α , on également été développés directement depuis les équations de transport d'Onsager [177] mais seulement pour des géométries très particulières. Appliquées à un système reproduisant ces conditions microstructurales [178], ce dernier montre l'impossibilité d'augmenter le facteur ZT dans des composites constitués de deux matériaux. Nous allons montrer que la TME appliquée à ρ , α et λ prédit le contraire, sous couvert de certaines hypothèses micro-structurales que nous rappellerons. Nous testerons ensuite ce modèle, sur des composites tests inspirés des parties précédentes, afin de mettre en avant les corrections nécessaires à son exploitation.

V.2.a Bases théoriques du modèle développé selon la théorie des milieux effectifs et applications à la thermoélectricité

Nous ne détaillerons pas précisément la dérivation des équations que nous utiliserons ici : la littérature précédemment citée pourra servir de base à celui ou celle qui voudrait développer ses connaissances de la TME. Cette dérivation se base principalement sur une approximation qui considère que chaque grain d'une des phases baigne dans un milieu effectif constitué de toutes les phases, arrangées de manière aléatoire, et caractérisé par des coefficients de transport macroscopiques, les propriétés effectives. La continuité des flux et des champs entre un grain et le milieu effectif permet alors d'accéder, pour une propriété χ , à la relation :

$$\sum_i \varphi_i \frac{\chi_i - \chi_e}{\chi_i + (n-1)\chi_e} = 0 \quad (V.3)$$

où χ_e et χ_i représentent la propriété χ associée respectivement au milieu effectif et à la phase i , φ_i la fraction cristalline volumique de la phase i et n la dimensionnalité du système (qui sera 3 dans notre cas). Cette formule considère ici un modèle de sphères dures (donc de grains isotropes) mais peut-être adaptée afin de prendre en compte l'anisotropie et l'arrangement aléatoire des grains d'une phase ou d'une autre [179]. Il est remarquable que cette équation seule prédise un seuil de percolation (à 33% dans le cas d'un composite isolant-métal). Ce seuil est connu pour être surestimé dans le cas des sphères dures. La théorie de la percolation, dérivant d'autres aspects, donne la limite correcte dans ce cas ($\approx 16\%$) [180].

Nos systèmes ne respectant pas nécessairement l'approximation des sphères dures, nous n'utiliserons pas d'équations plus développées pour placer finement le seuil de percolation pour le moment. D'après [170] et [171], il est possible d'appliquer directement cette formule à la conductivité électrique $\sigma = 1/\rho$ et à la conductivité thermique λ , donnant pour une phase vitreuse et une phase cristalline :

$$\varphi_c \frac{\sigma_c - \sigma_e}{\sigma_c + 2\sigma_e} + (1 - \varphi_c) \frac{\sigma_v - \sigma_e}{\sigma_v + 2\sigma_e} = 0 \quad (V.4)$$

et

$$\varphi_c \frac{\lambda_c - \lambda_e}{\lambda_c + 2\lambda_e} + (1 - \varphi_c) \frac{\lambda_v - \lambda_e}{\lambda_v + 2\lambda_e} = 0 \quad (V.5)$$

où φ_c est la fraction cristalline volumique, $\sigma_c, \sigma_v, \sigma_e$ respectivement les conductivités électriques de la phase cristalline, de la phase vitreuse et du milieu effectif, $\lambda_c, \lambda_v, \lambda_e$, respectivement les conductivités thermiques de la phase cristalline, de la phase vitreuse et du milieu effectif. Pour le pouvoir thermoélectrique, Sonntag [176] utilise ingénieusement le flux d'entropie pour dériver sa relation dans laquelle le paramètre effectif n'est plus α seul mais devient λ/α . On obtient alors la formule :

$$\varphi_c \frac{\frac{\lambda_c}{\alpha_c} - \frac{\lambda_e}{\alpha_e}}{\frac{\lambda_c}{\alpha_c} + 2 \frac{\lambda_e}{\alpha_e}} + (1 - \varphi_c) \frac{\frac{\lambda_v}{\alpha_v} - \frac{\lambda_e}{\alpha_e}}{\frac{\lambda_v}{\alpha_v} + 2 \frac{\lambda_e}{\alpha_e}} = 0 \quad (V.6)$$

A partir de ces trois formules et des paramètres ρ, α et λ de chacune des deux phases impliquées, il est possible de remonter au facteur de mérite ZT et de le tracer en fonction de la fraction cristalline. Dans notre cas, avec une phase cristalline, enrobée dans une phase vitreuse, le calcul n'est pas nécessaire pour savoir que le ZT du composite sera meilleur que celui de la phase vitreuse seule. L'intérêt est de savoir si l'association des deux phases peut aboutir à un facteur de mérite résultant supérieur à chacun des deux ZT. Cette équation, à travers les trois équations de la TME pour α, ρ et λ dépend de six paramètres : les trois propriétés de chacune des deux phases.

En réalité, on peut choisir de réduire chaque quotient par χ_c où χ_v (on choisit de diviser par χ_c qui devient alors la valeur de référence), et on obtient une équation dont le seul paramètre relatif aux phases seules devient le rapport des propriétés des deux phases :

$$\varphi_c \frac{1 - \chi_{er}}{1 + 2\chi_{er}} + (1 - \varphi_c) \frac{\chi_{v/c} - \chi_{er}}{\chi_{v/c} + 2\chi_{er}} = 0 \quad (V.7)$$

où $\chi_{er} = \chi_e/\chi_c$ (c'est la propriété effective réduite), $\chi_{v/c} = \chi_v/\chi_c$, (le rapport des deux propriétés) et φ_c est la fraction volumique de phase cristalline. On se place en fait dans un calcul relatif à la phase cristalline. En réalisant cette opération pour les trois propriétés, il ne reste plus que trois inconnues (les ratios $\rho_{v/c}, \alpha_{v/c}$ et $\lambda_{v/c}$) desquelles dépend la possibilité d'améliorer le ZT de la phase cristalline ZT_c. Les calculs pour toutes les propriétés en fonction de la fraction cristalline ont ensuite été programmés sur le

logiciel Matlab. La figure V-27 montre l'évolution du facteur de mérite ZT d'un composite imaginaire, en faisant varier les deux rapports λ_v/λ_c et α_v/α_c , de manière à observer un maximum de ZT qui n'est pas à une fraction cristalline de 100%.

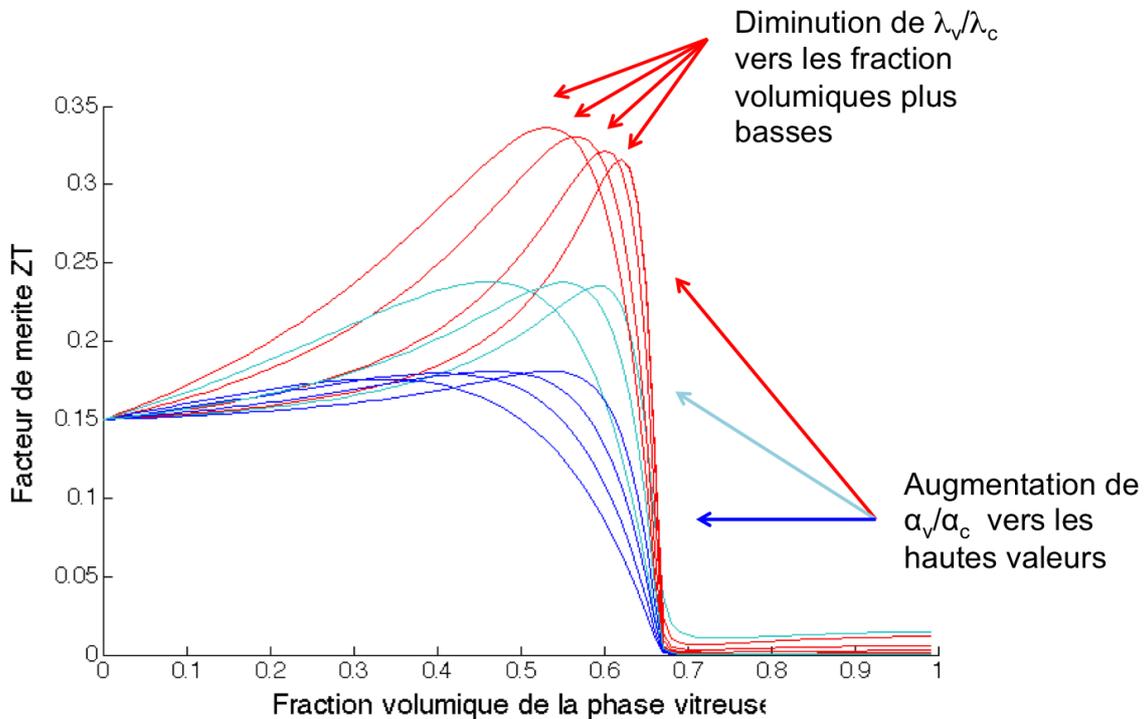


Figure V-27: Évolution du ZT calculé en fonction des rapports λ_v/λ_c et α_v/α_c , pour un composite imaginaire.

Un premier aperçu de ces résultats établit plusieurs constantes : en dessous du seuil de percolation de la phase cristalline (33%), soit au dessus de 67% de phase vitreuse, le facteur ZT, très faible n'évolue pas ou très peu. C'est après la percolation de la phase cristalline qu'une augmentation importante se produit, avec la présence d'un maximum ou non, dépendant des ratios λ_v/λ_c et α_v/α_c . L'augmentation de α_v/α_c déclenche une importante augmentation du maximum, tandis que la diminution de λ_v/λ_c décale le pic de ZT vers des fractions cristallines plus importantes, et vers des valeurs légèrement plus hautes. L'évolution selon le ratio ρ_v/ρ_c n'est pas tracée, et pour cause : elle est imperceptible !! Selon le modèle, la résistivité de la phase vitreuse n'a pas d'influence.

Dans ce cadre précis, on peut le comprendre qualitativement, car le pic de ZT se place au dessus du seuil de percolation, là où les propriétés électriques ne sont régies que par la phase la moins résistive.

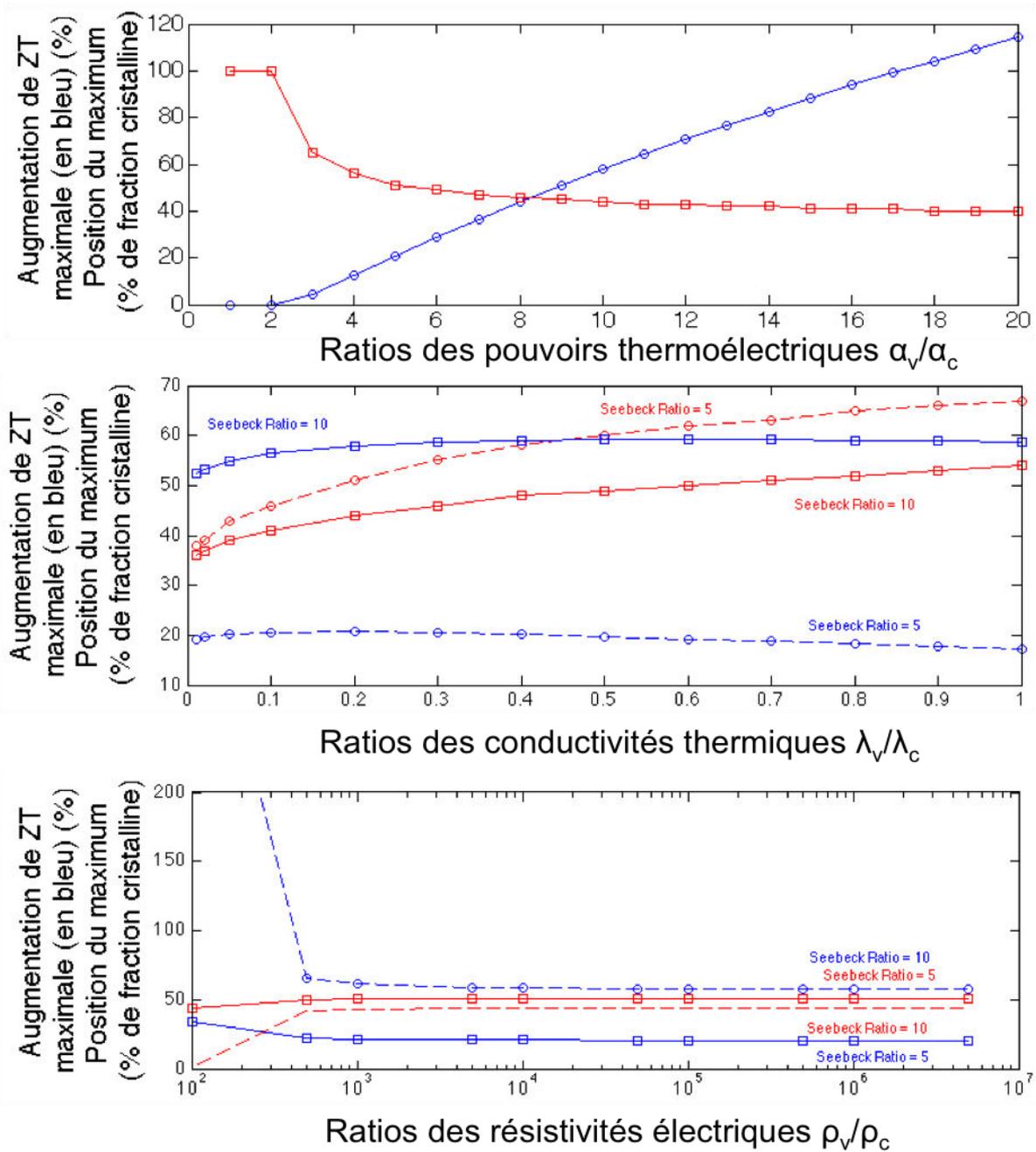


Figure V-28 : Évolution de l'augmentation de ZT (en %, en bleu) et de la position du maximum en fraction cristalline (en %, en rouge) selon les trois ratios α_v/α_c , λ_v/λ_c et ρ_v/ρ_c . Le coefficient Seebeck étant le paramètre ayant le plus d'influence, les variations des autres ratios sont tracées pour deux ratios de coefficients de Seebeck différents (5 et 10). Les ratios ont été tracés en fonction des valeurs cohérentes pour une phase vitreuse et une phase cristalline. Ainsi, même si une augmentation sensible est visible pour $\rho_v/\rho_c < 3000$, il ne faut pas oublier que les ratios de pouvoir thermoélectriques sont à 5 ou 10 en faveur du verre, donnant au verre des propriétés meilleures que celle du cristal (voir la courbe rouge en pointillé).

Dans la figure V-28, nous avons étudié l'évolution du pic de ZT en intensité (c'est-à-dire le pourcentage d'augmentation par rapport à ZT_c), en bleu sur chacune des figures

et sa position en terme de fraction cristalline (qui ne peut descendre en dessous de 33%) en rouge.

Les premières courbes donnent l'évolution selon les pouvoirs thermoélectriques : jusqu'à $\alpha_v/\alpha_c \approx 2$, aucune amélioration n'est visible, mais devient de plus en plus importante à mesure que ce ratio augmente. Le maximum de ZT se déplace également vers des fractions cristallines plus basses, asymptotiquement vers 40 %. Les ratios de conductivité thermique montrent, quant à eux, la nécessité d'obtenir un ratio λ_v/λ_c , le plus bas possible, non pas pour le maximum de ZT qui n'évolue pas beaucoup mais pour la position de ce maximum qui tend vers 33% avec la diminution du ratio. Pour les résistivités électriques, le ratio ne montre pas de caractère strictement requis. C'est la force du modèle : seules les propriétés au-dessus du seuil de percolation sont déterminantes. On pourra faire la remarque qu'il est particulièrement surprenant d'obtenir un ZT qui n'est pas encadré numériquement par les ZT des deux phases. En effet, la TME est basée sur ce fait précis qu'on obtient des propriétés effectives « moyennes » des deux phases. Mais ici, c'est toujours vérifié par chacune des trois propriétés impliquées. Seulement ce ne sont pas ρ , λ et α à qui on applique la TME mais ρ , λ et λ/α : il en découle alors une évolution différente de α par rapport aux deux autres propriétés, donnant alors naissance à un maximum.

En observant ces résultats, la combinaison verre chalcogénure/phase cristalline thermoélectrique se révèle correspondre parfaitement aux critères pré-requis : le contraste de coefficient Seebeck peut être grand (il existe des verres de chalcogénures pour lesquels $\alpha > 1\text{mV/K}$ à 300K) et de plus la conductivité thermique de ces verres est inférieure à 0,3 W/m.K, donnant finalement un bon accord avec les besoins du modèle (puisque les valeurs de résistivité ne sont pas importantes).

V.2.b Mise à l'épreuve du modèle théorique par la réalisation de composites verre de chalcogénure/phase cristalline thermoélectrique

Afin de tester la validité du modèle introduit dans la partie précédente, il nous a fallu choisir des matériaux tests. La première phase cristalline, devant être plutôt performante à température ambiante, le choix d'une phase $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ de type *p* s'est

imposé naturellement. Ce matériau, produit dans notre équipe et densifié par SPS, possède les propriétés suivantes dans la direction perpendiculaire à la direction de pressage à 300K : $\rho = 7,3 \Omega.m$, $\alpha = 164 \mu V.K$ et $\lambda = 1,4 W/m.K$. Notons que dans la direction parallèle au pressage, la plupart de ces propriétés diffèrent en raison du caractère anisotrope de la structure cristalline. Ainsi, les mêmes propriétés valent respectivement : $\rho = 10 \Omega.m$, $\alpha = 164 \mu V.K$ et $\lambda = 1,1 W/m.K$, dans cette dernière direction. Clairement, les verres que nous avons étudiés jusqu'à maintenant ne sont pas adéquats pour deux raisons principales :

- les ratios essentiels (relatifs au pouvoir thermoélectrique et à la conductivité thermique) sont trop faibles pour les verres Cu-As-Te, si on veut obtenir un bon contraste entre le ZT de la phase cristalline et le ZT maximale du composite,

- le ternaire $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ possède une structure cristalline similaire à la phase $\beta-As_2Te_3$. Les composites, que nous densifions par SPS à des températures de l'ordre de $140^\circ C$, voient alors la croissance de la phase $\beta-As_2Te_3$ directement sur la phase BiSbTe, ne permettant alors pas la fabrication d'un composite simplement biphasé.

La recherche d'un verre de chalcogénure adéquat pour ce travail nous a dirigé vers le système Si-As-Te. En particulier, nous avons retenu la composition $Si_{10}As_{15}Te_{75}$. Ce matériau présente une température de transition vitreuse, $T_g = 383 K$ et une température de cristallisation, $T_c = 448 K$ comme le montre la figure V-29.

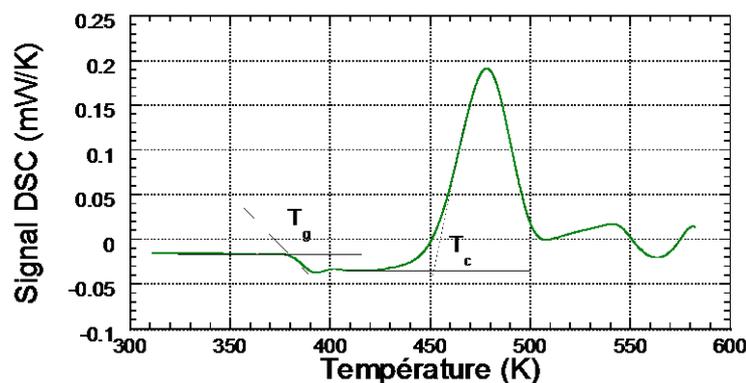


Figure V-29 : Analyse calorimétrique DSC du verre $Si_{10}As_{15}Te_{75}$. Les températures de transition vitreuse et de cristallisation sont respectivement de 380 et 453 K.

D'après [158, 181], les propriétés électriques de $Si_{10}As_{15}Te_{75}$ à 300K sont les suivantes : $\rho = 339 \Omega.m$ et $\alpha = 1.4 mV/K$. Nous avons mesuré la conductivité thermique, λ , de cette composition séparément, qui vaut $\lambda = 0,17 W/m.K$ à l'ambiante.

Le modèle présenté auparavant ne prenant pas en compte la qualité des interfaces entre les deux phases, nous avons choisi d'adjoindre un second composite à $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3 : \text{Si}_{10}\text{As}_{15}\text{Te}_{75}$. Il s'agit du composite $\beta\text{-As}_{1,985}\text{Te}_3\text{Sn}_{0,015} : \text{Si}_{10}\text{As}_{15}\text{Te}_{75}$, dont la phase cristalline est issue d'une étude de dopage de la phase $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$ par Sn et présentée en annexe B. Dans ce dernier composite, la phase cristalline, à base d'éléments du verre, est supposée montrer de meilleures interfaces que dans le cas de $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$.

V.2.b.1 Les composites $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3 : \text{Si}_{10}\text{As}_{15}\text{Te}_{75}$

Nous avons réalisé une série de composites $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3 : \text{Si}_{10}\text{As}_{15}\text{Te}_{75}$ par SPS, pour neuf fractions cristallines différentes : 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 et 50 % de phase $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$. Ces échantillons ont été densifiés par SPS, après mélange des poudres (mélange réalisé par broyage manuel), à 135°C pendant 5' pour chacune des fractions cristallines φ_c . Le frittage n'étant alors pas optimal pour chacun des φ_c , la densité relative de ces composites varie, avec des optimaux à basse fraction cristalline, comme tracé sur la figure V-30.

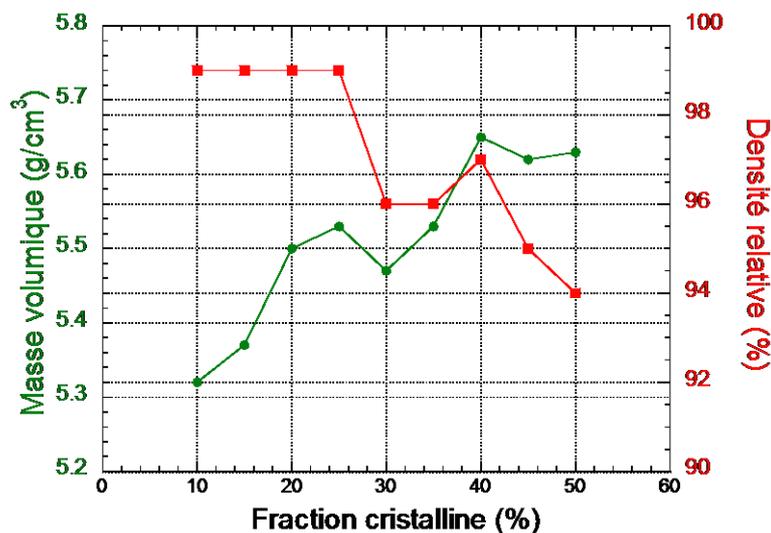


Figure V-30 : Évolution de la densité et de la densité relative des échantillons en fonction de la fraction cristalline volumique pour les composites $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3 : \text{Si}_{10}\text{As}_{15}\text{Te}_{75}$.

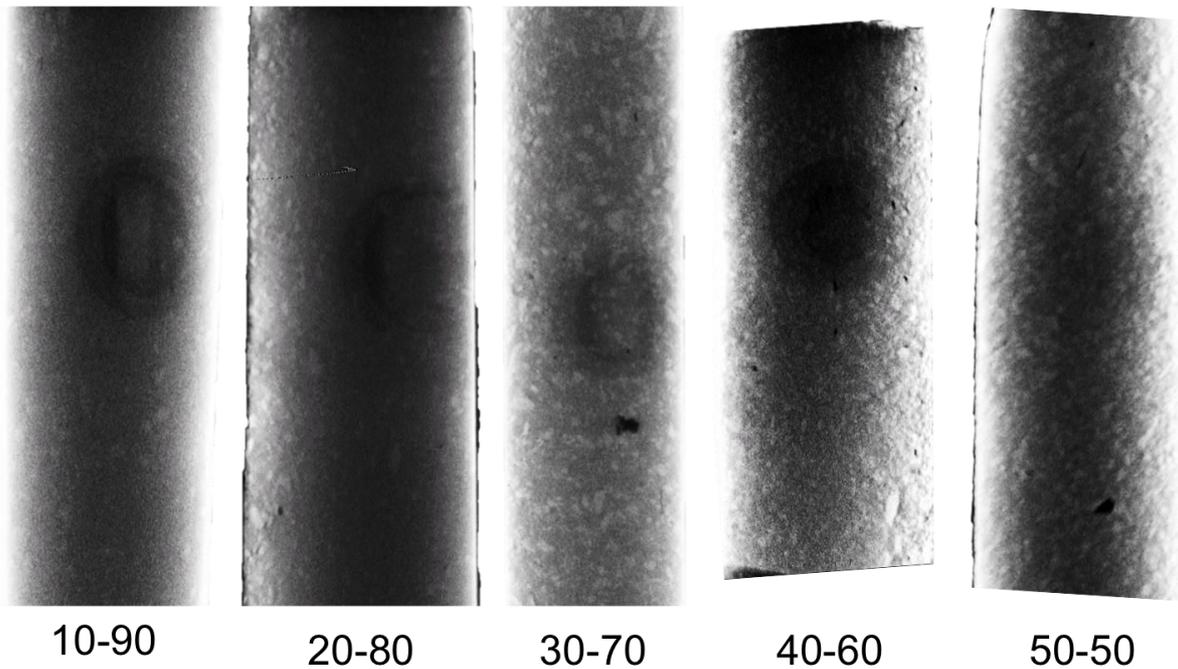


Figure V-31 : Évolution de la répartition des deux phases, vue par tomographie X, sur quelques tranches selon l'axe perpendiculaire à la direction de pressage. Les fractions cristallines correspondant à chaque image sont inscrites en dessous dans l'ordre cristal-verre. Les taches observées sur quelques images proviennent d'artefacts de reconstruction numérique du signal. Visuellement, l'augmentation de phase cristalline (phase plus claire) est évidente, mais le contraste entre les deux phases est peu marqué. Une largeur de tranche représente environ 1 mm.

La densification étant dépendante de la déformation visqueuse du verre, il est logique que la densité relative diminue avec l'augmentation de φ_c . Sur cette série de composites, quelques fractions cristallines ont été sondées par tomographie X (initialement afin de mettre des bornes au seuil de percolation effectif de la phase cristalline), révélant la microstructure et la répartition des phases à l'échelle de la centaine de microns. La figure V-31 présente quelques tranches des données obtenues, pour les fractions cristallines sondées. Ce type d'analyse restant globalement « macroscopique », plusieurs échantillons ont également été analysés par MEB. La figure V-32 présente ainsi quelques clichés à différentes échelles pour $\varphi_c = 40\%$.

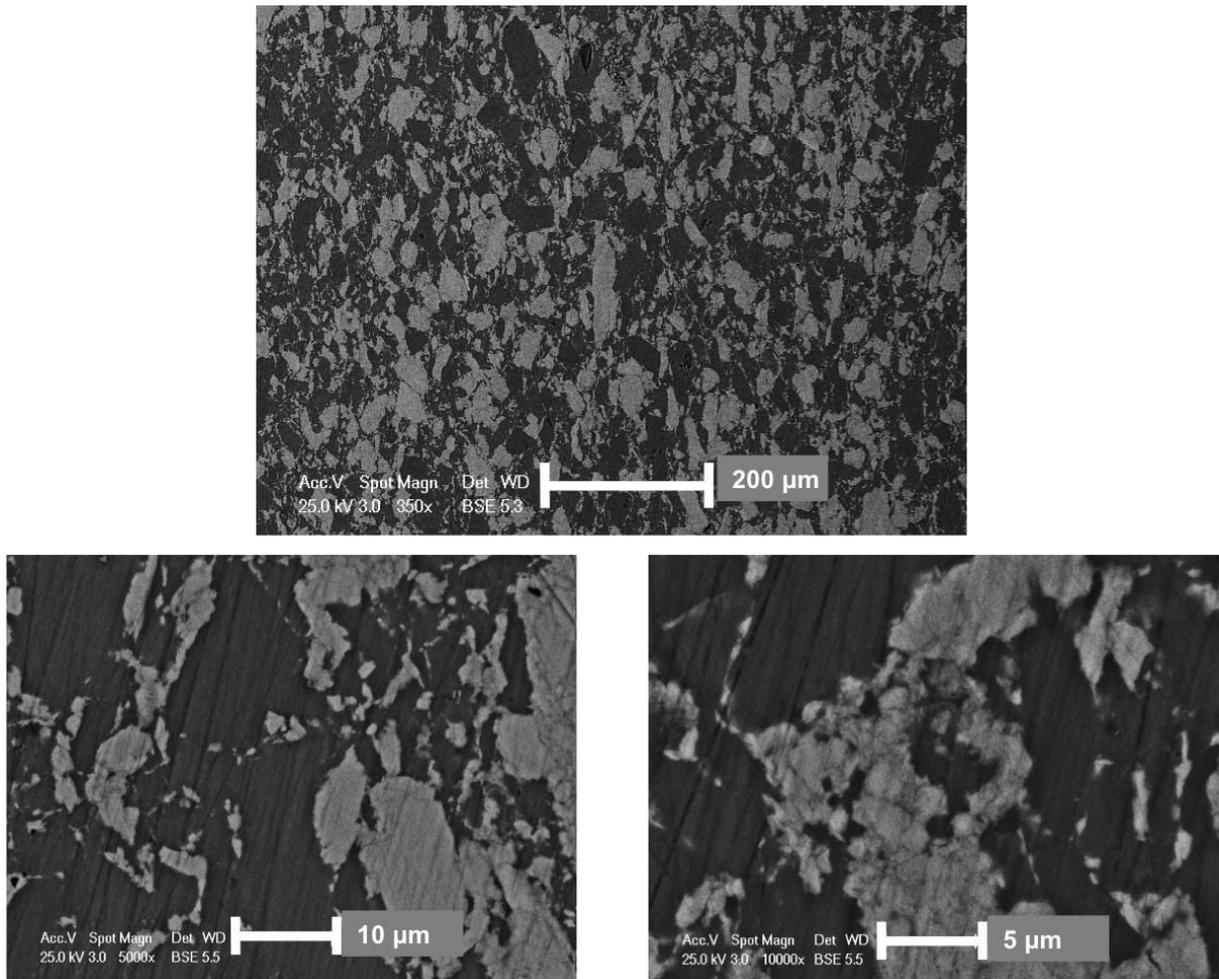


Figure V-32 : Images MEB du composite $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3\text{-Si}_{10}\text{As}_{15}\text{Te}_{75}$, pour $\varphi_c = 40\%$, à différentes échelles.

La répartition de la phase cristalline est beaucoup plus clairement définie que dans le cas de la tomographie. La structure observée est multi-échelle, montrant des agglomérats de phase cristalline de taille pouvant aller jusqu'à 100 μm dans la direction perpendiculaire au pressage : la microstructure est alors assez clairement orientée. Un examen minutieux des images à plus fort grossissement montre également des grains de taille micrométrique, participant vraisemblablement à la percolation. L'évaluation de la percolation par tomographie X ne pourra donc pas prendre en compte ces grains. On observe, en outre, une texturation pour certains grains cristallins (comme visible sur l'image en bas à droite de la figure V-32). Cette texturation peut provenir de deux effets : les grains peuvent être agglomérés sous la pression du SPS par le verre environnant, mais cela peut également provenir du matériau $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ initial, fritté initialement par SPS avant d'être réduit en poudre pour les besoins de cette étude. Vraisemblablement, les deux effets jouent un rôle ici.

Les quatre graphiques de la figure V-33 comparent les propriétés thermoélectriques mesurées expérimentalement avec les propriétés prédites par le modèle basé sur la TME pour 300 et 375 K et pour les directions parallèle et perpendiculaire à la direction de pressage de la phase initiale $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$.

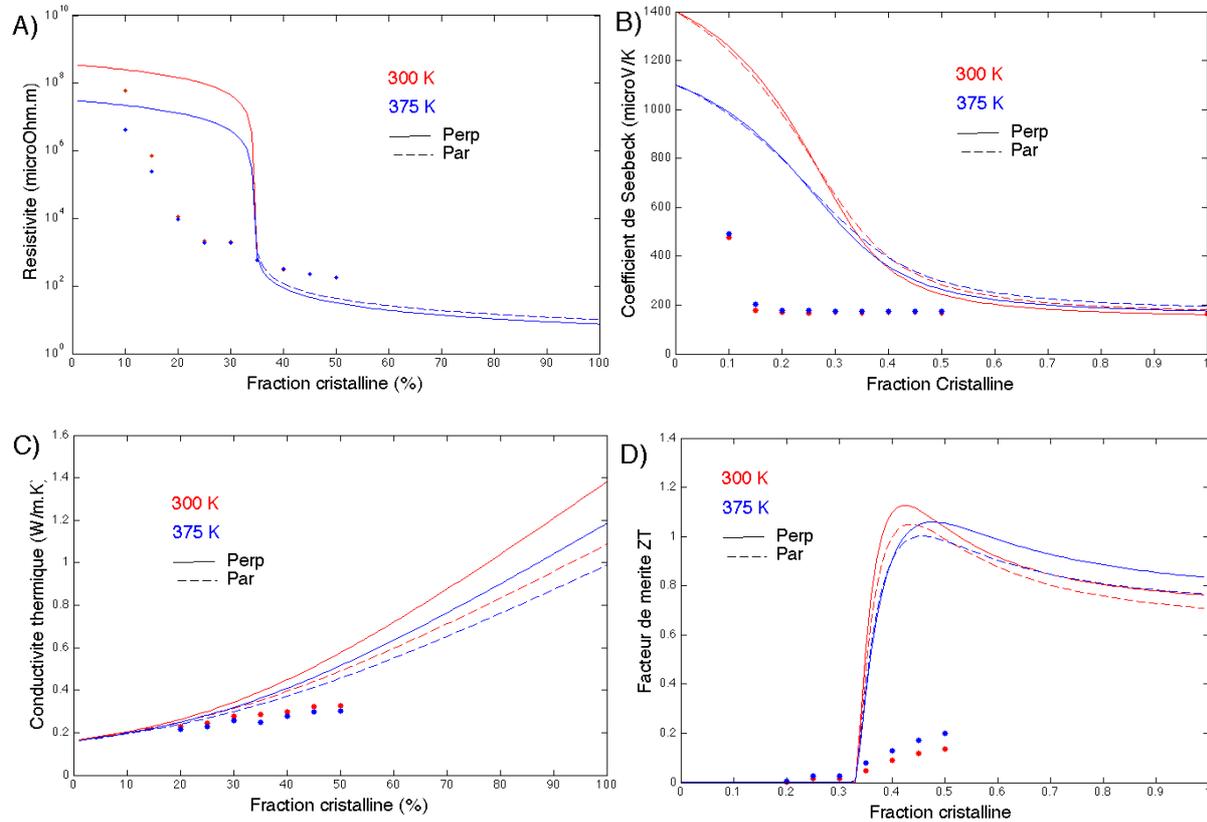


Figure V-33 : Comparaison des propriétés prédites par le modèle et des valeurs expérimentales réellement mesurées. En (A), la résistivité électrique, en (B), le pouvoir thermoélectrique, en (C), la conductivité thermique et en (D), le facteur de mérite ZT. Ces propriétés sont explicitées pour deux températures (300 et 375K) ainsi que pour les deux directions relatives aux propriétés de la phase cristalline native. Les courbes en trait plein représentent la direction perpendiculaire tandis que les courbes en trait pointillé, la direction parallèle.

La comparaison des prédictions avec les données expérimentales montre clairement une forte incohérence entre les deux. L'examen des propriétés électriques ρ et α suggère un seuil de percolation notablement plus bas que les 33% prédits par la TME (sans toutefois indiquer précisément si chacune des propriétés posséderait le même seuil de percolation – au sens mathématique du terme). La conductivité thermique, de son côté, montre une sous-estimation intéressante qui peut, au delà du problème de la percolation, signifier que la microstructure ou les interfaces possèdent un rôle important, ignoré du modèle basé sur la TME. Finalement, de manière évidente,

le ZT ainsi prédit ne montre aucun maximum sur la gamme sondée et suggère une montée lente jusqu'à $ZT = ZT_c$ pour $\varphi_c = 100\%$.

Ce problème du seuil de percolation, déjà évoqué précédemment, peut être contourné à l'aide de modèles généralisés de la TME, faisant la synthèse de cette théorie et de la théorie de la percolation elle-même [179, 180] [182]. Selon ces approches [179, 182], une propriété de transport ou mécanique χ d'un composite cristal-verre par exemple, peut-être évaluée, de manière générale, selon la formule suivante :

$$\varphi_c \frac{\chi_c^{1/t} - \chi_e^{1/t}}{\chi_c^{1/t} + A \cdot \chi_e^{1/t}} + (1 - \varphi_c) \frac{\chi_v^{1/t} - \chi_e^{1/t}}{\chi_v^{1/t} + A \cdot \chi_e^{1/t}} = 0 \quad (V.8)$$

où φ_c représente la fraction cristalline χ_c , χ_v et χ_e représentent respectivement les propriétés du cristal, du verre et la propriété effective, A un coefficient dépendant du seuil de percolation et t un coefficient dépendant de l'anisotropie des grains. Le coefficient A est égal à $(1 - \varphi_p) / \varphi_p$ où φ_p est le seuil de percolation réel. Ce seuil de percolation φ_p peut être grossièrement évalué de manière expérimentale (par exemple par tomographie X, on peut lui mettre des bornes numériques). Le facteur t quant à lui dépend à la fois de l'anisotropie des grains et de leur orientation : il ne peut donc pas être calculé a priori. Par conséquent, ces deux facteurs devront être ajustés aux données expérimentales. A priori, ces deux paramètres déterminants ne dépendent par fortement de la température [182]. Disposant des données entre 300 et 375K, il devrait alors être possible d'utiliser deux températures différentes afin d'accorder ces deux paramètres ensemble.

Afin d'obtenir des résultats cohérents, les paramètres t et φ_p doivent naturellement converger pour les trois propriétés. Dans notre cas, nous avons choisi d'accorder préférentiellement la résistivité ρ (puisque le travail de Mc Lachlan [179, 182] est expérimentalement vérifié sur cette propriété) puis de procéder à une vérification sur λ et ensuite sur α . Il faut toutefois noter que si l'utilisation de la TME généralisée est parfaitement légitime pour la conductivité thermique, son utilisation pour λ/α ne l'est peut-être pas tout autant. La figure V-34 montre les courbe optimisées pour ρ à 300 et 375 K ainsi que les courbes obtenues pour λ avec les mêmes paramètres t et φ_p .

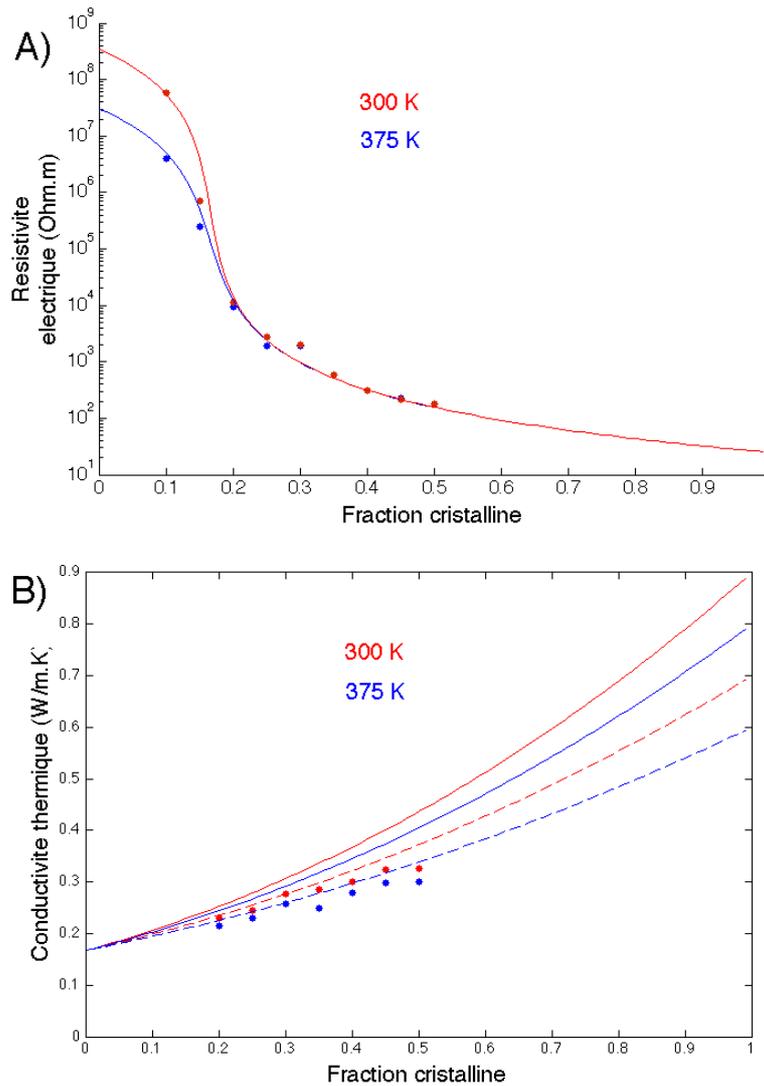


Figure V-34 : Modélisation de la résistivité électrique ρ (A) et de la conductivité thermique λ (B) à partir de la TME généralisée pour $t=2$ et $\varphi_p = 0.16$ (en trait plein), au coté des données expérimentales (marqueurs circulaires) pour 300 et 375K. Pour la conductivité thermique, le trait plein représente la prédiction dans le cas de la conductivité thermique de $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ calculée à partir de la résistivité obtenue par le fitting de ρ . Le trait pointillé représente un meilleur accord mais avec une conductivité thermique de réseau plus basse.

Pour le seuil de percolation φ_p , nous avons choisi d'utiliser la valeur de $1/6 \approx 16\%$ prédite par la théorie de la percolation (et non infirmée par l'étude de tomographie X qui semble montrer que φ_p est au maximum égal à 20%, si l'on prend en compte l'absence de prise en compte des motifs de taille inférieure à quelques microns) et d'ajuster t . Les reconstructions 3D pour les composites de fractions cristallines 10, 20 et 30% sont représentées sur la figure V-35.

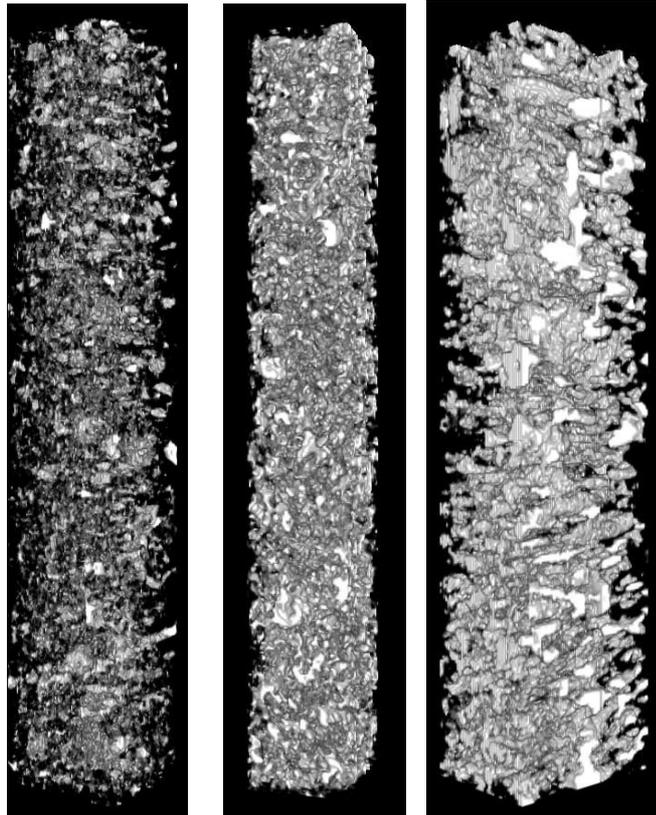


Figure V-35 : Reconstitutions spatiales de la distribution de la phase cristalline dans la matrice vitreuse (transparente), obtenue à partir des données de tomographie X, pour les fractions 10, 20 et 30%, respectivement de gauche à droite. Même si il est moins évident de juger sur une image que sur une animation, la fraction cristalline la plus basse ne présente pas visuellement de signes de percolation, tandis que cela semble acquis pour celle de 30%. Il est difficile de juger pour la fraction cristalline centrale du fait de l'absence des motifs de taille micronique, trop petits pour la résolution de l'appareil. Les représentations ont été réalisées pour des volumes d'environ 4 x 0,5 x 0,5 mm.

Cependant, l'accord plutôt mauvais sur la résistivité électrique nous a enjoint à considérer une variation légère dans la résistivité de la phase cristalline. En posant ρ_{BiSbTe} à 25 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ (sans considérer les directions parallèles ou perpendiculaires) et t à 2 (synonyme d'une anisotropie assez marquée), l'accord obtenu est très satisfaisant. Cette augmentation de la résistivité pourrait être justifiée par un dopage de la phase cristalline par l'un des éléments de la matrice vitreuse (même si le rôle des interfaces est encore à déterminer). Nous avons déjà rencontré ce phénomène avec l'élément Cu dans le cas d'un composite de même phase cristalline et de phase vitreuse CuAsTe. Un gradient de propriété peut aussi exister dans les grains de BiSbTe, qui ne sont probablement pas homogènes. L'utilisation de $t = 2$ et $\varphi_p = 1/6$ permet de simuler une courbe pour la conductivité thermique également. Parallèlement, on n'aura pas oublié

de diminuer λ du fait de l'évolution de la résistivité électrique, à travers la contribution électronique. La diminution de λ doit être alors d'environ 0,5 W/m.K, mais les courbes ainsi modélisées (en trait plein sur la figure) montrent encore une surestimation visible. Il faut encore descendre la conductivité thermique d'au moins 0,2 W/m.K avant d'obtenir un bon accord avec les données expérimentales. Deux justifications pourraient être apportées à cette diminution : l'abaissement de la conductivité thermique liée au réseau à cause du dopage de BiSbTe ou bien la densité d'interfaces présente dans le composite. En effet, la TME, aussi bien que sa version généralisée ne prennent pas en compte les interfaces et il y a fort à parier que leur rôle n'est pas anodin pour la diffusion des phonons et des porteurs de charge, du fait de la microstructure observée (particules de tailles 1 à 100 μm).

La figure V-36 compare la courbe de pouvoir thermoélectrique prédite par la TME avec la meilleure optimisation des paramètres φ_p et t de la généralisation. Même si l'accord est meilleur pour $t = 1$ et $\varphi_p = 0,05$, la prédiction est encore loin des propriétés mesurées. De plus, on ne retrouve pas les paramètres utilisés pour les deux autres propriétés, ce qui met un doute sérieux quant à la validité de ces équations dans le cas du coefficient Seebeck. Il y a fort à parier que la grande différence entre les deux coefficients Seebeck fait sortir le modèle des approximations de dérivation. En outre, l'effet de filtrage électronique du aux barrières de potentiel entre les grains peut également jouer un rôle non négligeable. Finalement, ce système type de composite ne permet pas de confirmer la validité du modèle de la TME pour la prédiction de ZT, mais, parallèlement, ne met pas un point final à l'amélioration possible de ZT dans les composites.

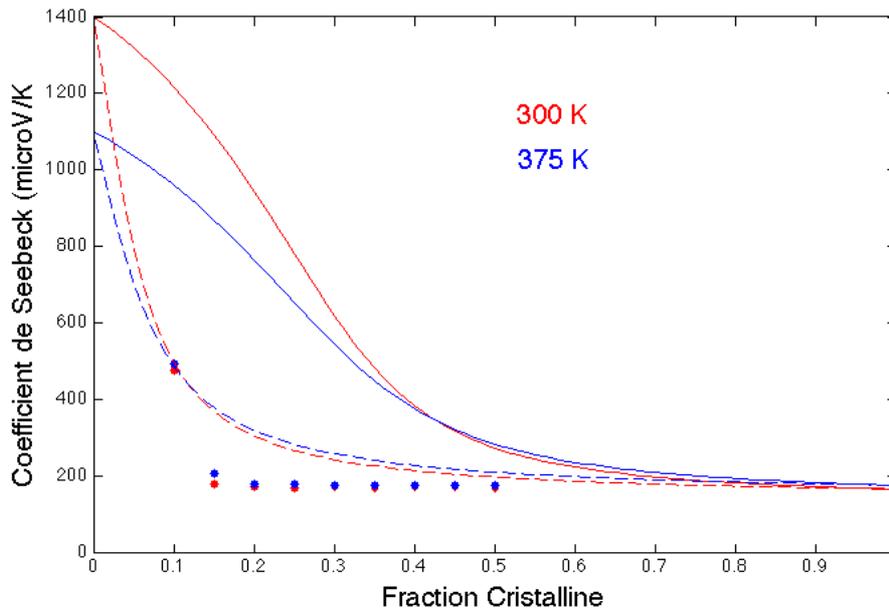


Figure V-36 : Modélisation du coefficient Seebeck par la TME (en trait plein) et par la TME généralisée (en trait pointillé) pour la meilleure optimisation (à $t=1$ et $\varphi_p=0.05$). Il est clair que cette dernière optimisation montre un accord encore douteux avec les données expérimentales (marqueurs circulaires).

Cette étude, basée sur une seule paire verre/cristal doit être complétée par l'utilisation d'une autre phase cristalline, afin d'en retirer des indices, quant à l'importance des paramètres d'ajustement de la TME généralisée ainsi que du rôle des interfaces. Nous avons donc poursuivi, en conservant la même phase vitreuse, avec son association à une phase dopée $\beta\text{-As}_{1.985}\text{Sn}_{0.015}\text{Te}_3$ qui présente des propriétés plutôt similaires à celles de $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$, mais une composition assez différente qui, du point de vue élémentaire, devrait engendrer des interfaces de meilleure qualité.

V.2.b.2 Les composites $\beta\text{-As}_{1.985}\text{Sn}_{0.015}\text{Te}_3$: $\text{Si}_{10}\text{As}_{15}\text{Te}_{75}$

La phase $\beta\text{-As}_{1.985}\text{Sn}_{0.015}\text{Te}_3$, de même pouvoir thermoélectrique que la phase $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ (c'est-à-dire environ $160 \mu\text{V/K}$), présente une conductivité thermique sensiblement réduite (en moyenne $0,6 \text{ W/m.K}$), impactant sur la résistivité électrique selon la même tendance (environ $40 \mu\Omega.m$). La fabrication par SPS a été réalisée dans les mêmes conditions que pour les composites précédents mais pour un nombre de fractions cristallines réduit : 10, 20, 30, 40 et 50%. L'évolution en densité est également similaire, avec des tendances pour la densité relative dépendant de la fraction cristalline. Les propriétés de conduction électrique et thermique mesurées ainsi que plusieurs

simulations basées à la fois sur la TME et sur sa version généralisée sont tracées dans la figure V-37.

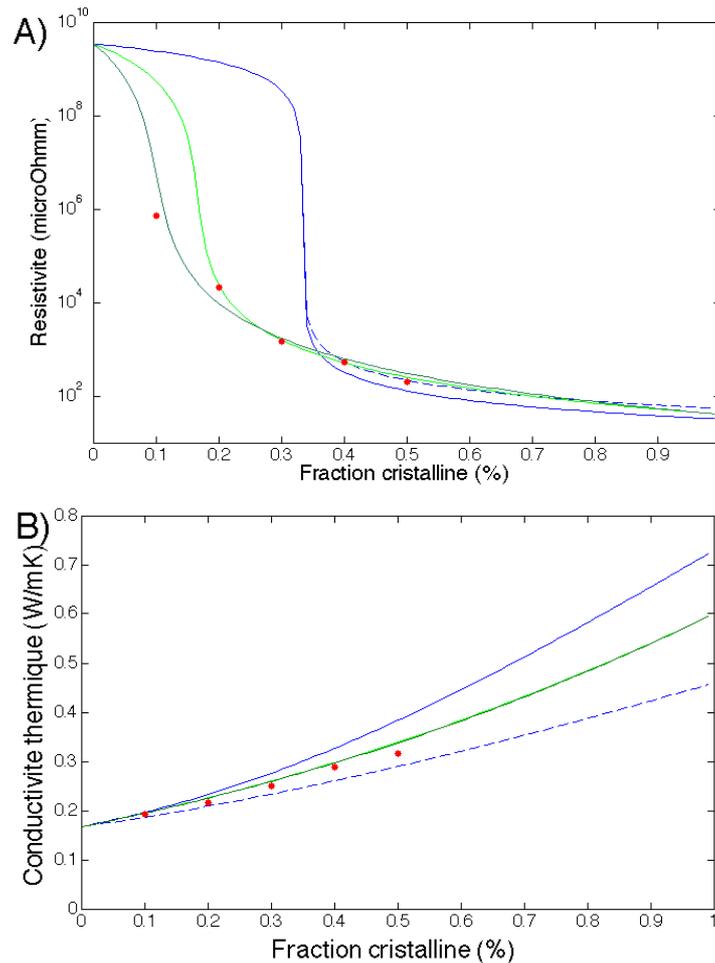


Figure V-37 : Comparaison des propriétés prédites par le modèle de la TME généralisée et des valeurs expérimentales réellement mesurées. En (A), la résistivité électrique et en (B), la conductivité thermique. Les courbes bleues représentent les accords obtenus pour la TME simple (en trait plein dans la direction perpendiculaire et en trait pointillé la direction parallèle). La courbe verte claire pour $t=2$ et $\varphi_p=16\%$, et la courbe vert foncé, optimale, pour $t=2,5$ et $\varphi_p=10\%$.

L'accord obtenu sur la résistivité électrique ρ est, à nouveau, satisfaisant, mais pour des paramètres différents de ceux obtenus précédemment : $\varphi_p = 10\%$ et $t = 2,5$; suggérant un seuil de percolation plus bas et une anisotropie plus forte. Cette fois-ci le seuil de percolation est considérablement plus difficile à délimiter du fait du contraste de phase extrêmement faible pour ces deux phases, empêchant ainsi une analyse par tomographie X et une mauvaise qualité d'images MEB en BSE. Le seuil de percolation plus bas, pourrait provenir de la granulométrie de la poudre. D'autre part, le facteur d'anisotropie, parallèlement à l'orientation des grains qui n'est pas supposée changer, pourrait provenir simplement d'une anisotropie légèrement plus forte de la phase elle-

même. Cette fois-ci, nul besoin de modifier les propriétés de la phase cristalline afin d'obtenir un accord très satisfaisant à la fois pour ρ et λ . En outre, en portant attention aux courbes modèles de la TME généralisée (en vert clair et foncé) pour la conductivité thermique, on constate que la différence, pour deux paramètres différents, est minimale. On retrouve ici que pour des propriétés peu éloignées (inférieur à un ordre de grandeur) la TME généralisée peut être approximée par le modèle simple. C'est d'ailleurs pour cette raison que l'accord avec les mesures du pouvoir thermoélectrique ne conviennent pas : dans ce cas, pour des α peu différents, le modèle de la TME est une bonne approximation mais le cas général n'est pas correctement décrit pas la version généralisée et demande un développement plus profond. La figure V-38 illustre à nouveau le manque d'accord entre l'expérience et les calculs.

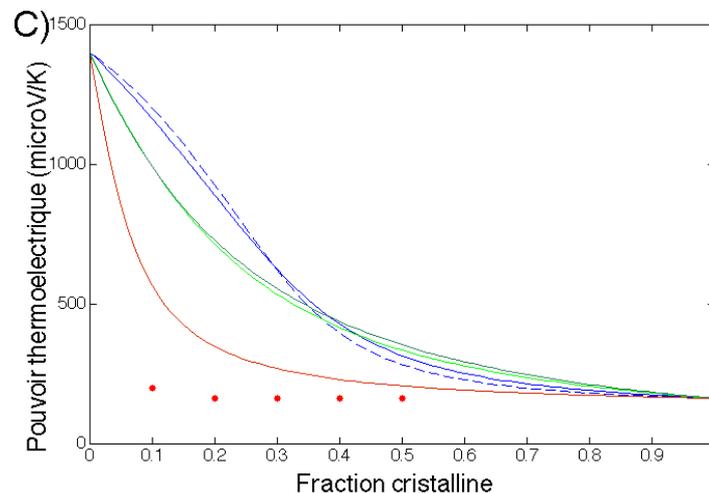


Figure V-38 : Comparaison entre les propriétés mesurées (marqueurs rouges) et les prédictions de la TME (en bleu, perp/trait plein, par/trait pointillé) et de la TME généralisée pour $t=2$ et $\varphi_p=16\%$, en vert claire et, pour $t=2,5$ et $\varphi_p=10\%$ en vert foncé. Le meilleur accord, bien qu'encore médiocre, est à nouveau obtenu pour $t=1$ et $\varphi_p=5\%$ et est tracé en rouge.

V.2.b.3 Conclusions sur l'intérêt de la TME et de ses dérivés en thermoélectricité

Finalement, même si les propriétés de conceptions électrique et thermique sont aisément modélisables, aussi compliquée la microstructure soit-elle, le coefficient Seebeck reste l'obstacle majeur à la prédiction directe du facteur de mérite ZT dans les matériaux composites thermoélectriques. Bien sur, l'applicabilité du travail de Sonntag [176] n'est pas mise en doute pour une microstructure idéale et des propriétés assez

peu éloignées pour les deux phases. Mais dans le cas de matériaux biphasés verre/cristal à la microstructure complexe, il n'est pas encore possible d'obtenir un modèle prédictif robuste. Toutefois, le développement d'un modèle prédictif basé sur la TME de ZT ne semble pas complètement hors de portée, le point le plus important étant probablement la prise en compte du rôle des interfaces.

CONCLUSION

A l'origine de ce projet, ce sont les résultats préliminaires obtenus pour quelques composés vitreux du système ternaire Cu-As-Te, s'appuyant sur le facteur de puissance, qui nous ont paru encourageants [2]. Une telle classe de matériaux dont la conductivité thermique est naturellement très basse, comme requis en thermoélectricité, méritait une étude plus approfondie. C'est dans cette optique que s'est inscrit le projet VTG (pour Verres ThermoGénérateurs), dans le cadre duquel cette thèse a été réalisée, son but étant d'approfondir deux voies d'amélioration des verres de chalcogénures du point de vue thermoélectrique. C'est ainsi que l'étude a été divisée en deux parties majeures : d'un côté, l'étude des propriétés des verres en fonction de leur composition et de l'autre, leur vitrocéramisation.

Ce travail a montré que dans les verres de chalcogénures, seule la résistivité électrique semble être un réel désavantage du point de vue de la thermoélectricité. La meilleure stratégie pour abaisser les valeurs de résistivité consiste à incorporer des éléments métalliques comme le cuivre. Avec l'introduction de Cu, la conductivité thermique n'évolue pas et le coefficient Seebeck n'est que légèrement détérioré menant à des facteurs de mérite ZT améliorés. Toutefois, comme classiquement mis en avant en thermoélectricité, des compromis doivent être faits pour optimiser les propriétés du matériau (dans les matériaux cristallisés traditionnels, un gain sur la résistivité électrique se traduit par une détérioration de la conductivité thermique ou du pouvoir thermoélectrique). Ici le dopage par un élément métallique dont la conséquence favorable est l'abaissement de résistivité électrique détériore fortement la stabilité du matériau vis-à-vis de la cristallisation. La substitution partielle de Te par Se permet d'améliorer légèrement ce paramètre sans trop impacter les propriétés thermoélectriques. Finalement, les meilleurs ZT obtenus pour le système étudié Cu-As-Te sont compris entre 0,01 et 0,1, avec un maximum à 0,08 à 375K, pour le composé vitreux $\text{Cu}_{30}\text{As}_{10}\text{Te}_{54}\text{Se}_6$. Contrairement aux affirmations des études préliminaires (qui s'appuyait seulement sur le facteur de puissance, la conductivité thermique n'ayant jamais été mesurée), les ZT obtenus pour les verres restent décevants car inférieurs à 0,1 et ne peuvent prétendre concurrencer les matériaux thermoélectriques actuels.

La vitrocéramisation dans les verres de chalcogénures a, en revanche, montré des résultats plus encourageants, avec des facteurs ZT supérieurs à 0,1 pour des vitrocéramiques du composé $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30}\text{Te}_{55}$ (proche de 0,2 à 375K). En outre, plusieurs étapes d'optimisation restent à réaliser, notamment des étapes d'optimisation de la microstructure, laissant penser qu'il est possible d'améliorer encore légèrement ces propriétés. Ce travail sur la microstructure devra également être accompagné d'une étude sur une modification fine de la composition, dans le but de cristalliser préférentiellement certaines phases, tout en optimisant les propriétés de la phase vitreuse. En effet, les propriétés de la phase cristallisée sont essentielles pour optimiser les propriétés de la vitrocéramique finale. Il est même possible de faire croître des phases métastables et peu connues, comme la phase $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$, qui pourraient s'avérer être intéressantes pour la thermoélectricité en tant que telles.

L'influence directe des propriétés de chacune des phases sur les propriétés matériau biphasé (verre/cristal) est toutefois difficile à appréhender. Même si des modèles satisfaisants ont pu être mis en place pour prédire la résistivité électrique et la conductivité thermique de composites, en fonction de la fraction cristalline, une modélisation fidèle du pouvoir thermoélectrique nous échappe encore. Un modèle complet, prenant en compte à la fois chacune des propriétés et la microstructure, permettrait alors de prédire le facteur ZT de n'importe quel matériau biphasé, et servirait de guide à l'élaboration de matériaux aux performances thermoélectriques accrues (même pour des mélanges de matériaux connus). Mais franchir cette étape demande encore des efforts théoriques importants.

Le travail réalisé ici, même s'il n'apporte pas de réelles avancées au monde de la thermoélectricité en termes de performances, contribue à l'approfondissement de la compréhension des propriétés électriques et thermiques dans les systèmes désordonnés qui sont souvent peu étudiés. Actuellement, la nécessité de diminuer la conductivité thermique des matériaux thermoélectriques dirige le domaine vers des matériaux aux structures de plus en plus désordonnées. Les conclusions obtenues ici pourront être utilisées pour mieux appréhender les conséquences impliquées par le désordre structural sur les propriétés thermoélectriques dans l'avenir du domaine, et peut-être,

pour proposer de nouvelles stratégies pour le développement de matériaux thermoélectriques. Les composites thermoélectriques représentent également une nouvelle voie de développement, même si celle-ci n'a pas pu être complètement aboutie dans ce travail. Finalement, en dehors de l'apport de connaissances fondamentales sur les verres et vitrocéramiques de chalcogénures, ce travail de thèse a également permis de mettre en avant de nouvelles voies d'amélioration des matériaux thermoélectriques, qui, peut-être, auront un impact notable dans le futur.

BIBLIOGRAPHIE

1. Pereira Gonçalves, A., et al., *Conducting glasses as new potential thermoelectric materials: the Cu-Ge-Te case*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(8): p. 1516.
2. Gonçalves, A.P., et al., *Chalcogenide Glasses as Prospective Thermoelectric Materials*. Journal of Electronic Materials, 2011. **40**(5): p. 1015-1017.
3. Seebeck, T., *Evidence of Thermal Current of the Combination Ti-Cu by its Action on Magnetic Needle*. Royal Academy of Science, Berlin (1822-1823), 1823: p. 265.
4. Peltier, J., *Nouvelles expériences sur la caloricité des courants électriques*. Ann. chim, 1834. **56**: p. 371.
5. Thomson, W., *On a mechanical theory of thermoelectric currents*. Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, 1851. **91**: p. 1851.
6. Onsager, L., *Reciprocal relations in irreversible processes. II*. Physical Review, 1931. **38**(12): p. 2265.
7. Rowe, D.M., *Thermoelectrics handbook: macro to nano*2006: CRC press.
8. Heacock, R.L., *The Voyager Spacecraft*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, 1980. **194**(28): p. 211-224.
9. Ashcroft, N.W. and N.D. Mermin, *Solid State Physics*. Rinehart and Winston, New York, 1976. **19761**.
10. Klemens, P., *The scattering of low-frequency lattice waves by static imperfections*. Proceedings of the Physical Society. Section A, 1955. **68**(12): p. 1113.
11. Ioffe, A.F., et al. *On increasing the efficiency of semiconductor thermocouples*. in *Soviet Physics Doklady*. 1956.
12. Caillat, T., et al., *Thermoelectric properties of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ single crystal solid solutions grown by the T.H.M. method*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1992. **53**(8): p. 1121-1129.
13. Hogarth, C.A., *Materials used in semiconductor devices*1966: Interscience Publishers.
14. Meisner, G., et al., *Structure and lattice thermal conductivity of fractionally filled skutterudites: Solid solutions of fully filled and unfilled end members*. Physical Review Letters, 1998. **80**(16): p. 3551.
15. Goldsmid, H.J. and A.W. Penn, *Boundary scattering of phonons in solid solutions*. Physics Letters A, 1968. **27**(8): p. 523-524.
16. Bhandari, C.M. and D.M. Rowe, *Boundary scattering of phonons*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1978. **11**(9): p. 1787.
17. Rowe, D.M. and V.S. Shukla, *The effect of phonon-grain boundary scattering on the lattice thermal conductivity and thermoelectric conversion efficiency of heavily doped fine-grained, hot-pressed silicon germanium alloy*. Journal of Applied Physics, 1981. **52**(12): p. 7421-7426.
18. Bhandari, C.M. and D.M. Rowe, *The effect of phonon-grain boundary scattering, doping and alloying on the lattice thermal conductivity of lead telluride*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1983. **16**(4): p. L75.
19. Minnich, A.J., et al., *Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects*. Energy & Environmental Science, 2009. **2**(5): p. 466-479.

20. Joshi, G., et al., *Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured p-type Silicon Germanium Bulk Alloys*. Nano letters, 2008. **8**(12): p. 4670-4674.
21. Poudel, B., et al., *High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys*. Science, 2008. **320**(5876): p. 634-638.
22. Kanatzidis, M.G., *Nanostructured Thermoelectrics: The New Paradigm?*. Chemistry of Materials, 2009. **22**(3): p. 648-659.
23. Sales, B., D. Mandrus, and R.K. Williams, *Filled skutterudite antimonides: A new class of thermoelectric materials*. Science, 1996. **272**(5266): p. 1325-1328.
24. Sales, B., et al., *Filled skutterudite antimonides: Electron crystals and phonon glasses*. Physical Review B, 1997. **56**(23): p. 15081.
25. Nolas, G., D. Morelli, and T.M. Tritt, *Skutterudites: A phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications*. Annual Review of Materials Science, 1999. **29**(1): p. 89-116.
26. Nolas, G., et al., *The effect of rare - earth filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites*. Journal of Applied Physics, 1996. **79**(8): p. 4002-4008.
27. Shi, X., et al., *Low thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in n-type Ba_xYb_yCo₄Sb₁₂ double-filled skutterudites*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(18): p. 182101-3.
28. Kvenvolden, K.A., *Methane hydrate — A major reservoir of carbon in the shallow geosphere?* Chemical Geology, 1988. **71**(1-3): p. 41-51.
29. Nolas, G., et al., *Semiconducting Ge clathrates: Promising candidates for thermoelectric applications*. Applied Physics Letters, 1998. **73**(2): p. 178-180.
30. Chakoumakos, B.C., et al., *Structural disorder and thermal conductivity of the semiconducting clathrate Sr₈Ga₁₆Ge₃₀*. Journal of Alloys and Compounds, 2000. **296**(1-2): p. 80-86.
31. Anno, H., et al., *Gallium composition dependence of crystallographic and thermoelectric properties in polycrystalline type-I Ba₈Ga_xSi_{46-x} (nominal x=14-18) clathrates prepared by combining arc melting and spark plasma sintering methods*. Journal of Solid State Chemistry, 2012. **193**(0): p. 94-104.
32. Bientien, A., et al., *Thermal conductivity of thermoelectric clathrates*. Physical Review B, 2004. **69**(4): p. 045107.
33. Li, J.C., et al., *A study of the vibrational and thermoelectric properties of silicon type I and II clathrates*. Journal of Applied Physics, 2009. **105**(4): p. 043503.
34. Cohn, J., et al., *Glasslike heat conduction in high-mobility crystalline semiconductors*. Physical Review Letters, 1999. **82**(4): p. 779.
35. Christensen, M., et al., *Avoided crossing of rattler modes in thermoelectric materials*. Nature materials, 2008. **7**(10): p. 811-815.
36. Kauzlarich, S.M., S.R. Brown, and G. Jeffrey Snyder, *Zintl phases for thermoelectric devices*. Dalton Transactions, 2007. **0**(21): p. 2099-2107.
37. Zevalkink, A., et al., *Thermoelectric properties of Sr₃GaSb₃ - a chain-forming Zintl compound*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(10): p. 9121-9128.
38. Toberer, E.S., A.F. May, and G.J. Snyder, *Zintl Chemistry for Designing High Efficiency Thermoelectric Materials*. Chemistry of Materials, 2009. **22**(3): p. 624-634.
39. Toberer, E.S., A. Zevalkink, and G.J. Snyder, *Phonon engineering through crystal chemistry*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(40): p. 15843-15852.
40. Venkatasubramanian, R., *Lattice thermal conductivity reduction and phonon localizationlike behavior in superlattice structures*. Physical Review B, 2000. **61**(4): p. 3091-3097.

41. Dresselhaus, M.S., et al., *New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials*. *Advanced Materials*, 2007. **19**(8): p. 1043-1053.
42. Chen, G. and M. Neagu, *Thermal conductivity and heat transfer in superlattices*. *Applied Physics Letters*, 1997. **71**(19): p. 2761-2763.
43. Chen, G., *Thermal conductivity and ballistic-phonon transport in the cross-plane direction of superlattices*. *Physical Review B*, 1998. **57**(23): p. 14958-14973.
44. Venkatasubramanian, R., et al., *Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit*. *Nature*, 2001. **413**(6856): p. 597-602.
45. Hicks, L.D. and M.S. Dresselhaus, *Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit*. *Physical Review B*, 1993. **47**(19): p. 12727-12731.
46. Heremans, J.P., et al., *When thermoelectrics reached the nanoscale*. *Nat Nano*, 2013. **8**(7): p. 471-473.
47. Heremans, J.P., et al., *Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States*. *Science*, 2008. **321**(5888): p. 554-557.
48. Jaworski, C.M., V. Kulbachinskii, and J.P. Heremans, *Resonant level formed by tin in Bi₂Te₃ and the enhancement of room-temperature thermoelectric power*. *Physical Review B*, 2009. **80**(23): p. 233201.
49. Heremans, J.P., B. Wiendlocha, and A.M. Chamoire, *Resonant levels in bulk thermoelectric semiconductors*. *Energy & Environmental Science*, 2012. **5**(2): p. 5510-5530.
50. Cahill, D.G., S.K. Watson, and R.O. Pohl, *Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals*. *Physical Review B*, 1992. **46**(10): p. 6131-6140.
51. Zachariasen, W.H., *The atomic arrangement in glass*. *Journal of the American Chemical Society*, 1932. **54**(10): p. 3841-3851.
52. Fairman, R. and B. Ushkov, *Semiconducting Chalcogenide Glass I: Glass Formation, Structure, and Simulated Transformations in Chalcogenide Glasses*. Vol. 78. 2004: Access Online via Elsevier.
53. Vaidhyanathan, B., et al., *Origin of Carrier-Type Reversal in Pb-Ge-Se Glasses: A Detailed Thermal, Electrical, and Structural Study* §. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997. **101**(47): p. 9717-9726.
54. Ioffe, A. and A. Regel, *Non-crystalline, amorphous and liquid electronic semiconductors*. *Prog. Semicond*, 1960. **4**: p. 237-291.
55. Anderson, P.W., *Absence of Diffusion in Certain Random Lattices*. *Physical Review*, 1958. **109**(5): p. 1492-1505.
56. Feldman, J.L., et al., *Thermal conductivity and localization in glasses: Numerical study of a model of amorphous silicon*. *Physical Review B*, 1993. **48**(17): p. 12589-12602.
57. Zeller, R.C. and R.O. Pohl, *Thermal Conductivity and Specific Heat of Noncrystalline Solids*. *Physical Review B*, 1971. **4**(6): p. 2029-2041.
58. Alexander, S., O. Entin-Wohlman, and R. Orbach, *Phonon-fracton anharmonic interactions: The thermal conductivity of amorphous materials*. *Physical Review B*, 1986. **34**(4): p. 2726-2734.
59. Jagannathan, A., R. Orbach, and O. Entin-Wohlman, *Thermal conductivity of amorphous materials above the plateau*. *Physical Review B*, 1989. **39**(18): p. 13465-13477.
60. Minnich, A.J., *Thermal transport: Naturally glassy crystals*. *Nat Nano*, 2013. **8**(6): p. 392-393.

61. Phillips, W.A., *Tunneling states in amorphous solids*. Journal of Low Temperature Physics, 1972. **7**(3-4): p. 351-360.
62. Black, J., *Relationship between the time-dependent specific heat and the ultrasonic properties of glasses at low temperatures*. Physical Review B, 1978. **17**(6): p. 2740.
63. Phillips, W., *Two-level states in glasses*. Reports on Progress in Physics, 1987. **50**(12): p. 1657.
64. Allen, P.B., et al., *Diffusons, locons and propagons: Character of atomic vibrations in amorphous Si*. Philosophical Magazine B, 1999. **79**(11-12): p. 1715-1731.
65. Karpov, V. and D. Parshin, *On the Thermal Conductivity of Glasses at Temperatures below the Debye Temperature*. Zh. Eksp. Teor. Fiz, 1985. **88**(6): p. 2212-2227.
66. Elliott, S.R., *Physics of amorphous materials*. Vol. 192. 1984: Longman London.
67. Yu, C.C. and J.J. Freeman, *Thermal conductivity and specific heat of glasses*. Physical Review B, 1987. **36**(14): p. 7620-7624.
68. Allen, P.B. and J.L. Feldman, *Thermal Conductivity of Glasses: Theory and Application to Amorphous Si*. Physical Review Letters, 1989. **62**(6): p. 645-648.
69. Allen, P.B. and J.L. Feldman, *Thermal conductivity of disordered harmonic solids*. Physical Review B, 1993. **48**(17): p. 12581-12588.
70. Thouless, D.J., *Electrons in disordered systems and the theory of localization*. Physics Reports, 1974. **13**(3): p. 93-142.
71. Mott, N.F. and E.A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials* 1982: Oxford University Press.
72. Lee, P.A. and T.V. Ramakrishnan, *Disordered electronic systems*. Reviews of Modern Physics, 1985. **57**(2): p. 287-337.
73. Thouless, D., *Relation between the Kubo-Greenwood formula and the Boltzmann equation for electrical conductivity*. Philosophical Magazine, 1975. **32**(4): p. 877-879.
74. Moliton, A. and B. Ratier. *Propriétés électroniques et schémas de bandes dans les semi-conducteurs amorphes. I. Concepts fondamentaux*. in *Annales de Physique*. 1991. Les Editions de Physique.
75. Moliton, A. and B. Ratier. *Propriétés électroniques et schémas de bandes dans les semi-conducteurs amorphes. II. Etude des phénomènes de transport*. in *Annales de Physique*. 1991. Les Editions de Physique.
76. Zvyagin, I., *On the theory of hopping transport in disordered semiconductors*. physica status solidi (b), 1973. **58**(2): p. 443-449.
77. Böttger, H. and V. Bryksin, *Hopping conductivity in ordered and disordered solids (II)*. physica status solidi (b), 1976. **78**(2): p. 415-451.
78. Whall, T., *The conductivity and Seebeck coefficient in the nearest-neighbour hopping regime of a Fermi glass*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1981. **14**(29): p. L887.
79. Nagels, P., M. Rotti, and R. Gevers, *Thermoelectric power due to variable-range hopping*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1983. **59**: p. 65-68.
80. Overhof, H. and W. Beyer, *On the transport mechanism in chalcogenide glasses*. Philosophical Magazine Part B, 1984. **49**(1): p. L9-L14.
81. Spear, W., et al., *A new approach to the interpretation of transport results in a-Si*. Philosophical Magazine B, 1980. **41**(4): p. 419-438.
82. Tanaka, K., *Amorphous chalcogenide semiconductors and related materials* 2011: Springer Science+ Business Media.

83. Kastner, M., D. Adler, and H. Fritzsche, *Valence-Alternation Model for Localized Gap States in Lone-Pair Semiconductors*. Physical Review Letters, 1976. **37**(22): p. 1504-1507.
84. Adler, D., *Amorphous-semiconductor devices*. Scientific American, 1977. **236**: p. 36-48.
85. Adler, D. and E.J. Yoffa, *Electronic Structure of Amorphous Semiconductors*. Physical Review Letters, 1976. **36**(20): p. 1197-1200.
86. Kolobov, A., *On the origin of p-type conductivity in amorphous chalcogenides*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996. **198**: p. 728-731.
87. Tohge, N., et al., *Preparation of n - type semiconducting GeBiSe glass*. Applied Physics Letters, 1979. **34**: p. 640.
88. Tohge, N., T. Minami, and M. Tanaka, *Electrical transport in n-type semiconducting Ge₁₂₀BixSe_{70-x}Te₁₀ glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1980. **37**(1): p. 23-30.
89. Tohge, N., H. Matsuo, and T. Minami, *Electrical properties of n-type semiconducting chalcogenide glasses in the system Pb-Ge-Se*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1987. **95-96, Part 2**(0): p. 809-816.
90. Murugavel, S. and S. Asokan, *Carrier-type reversal in Pb-modified chalcogenide glasses*. Physical Review B, 1998. **58**(8): p. 4449-4453.
91. Ganesan, R., et al., *Carrier type reversal in Pb_xGe_{4-2x}Se₅₋₈ and Pb_{2-0Ge_ySe₈₋₀}* glasses exhibited in thermal diffusivity measurements. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2001. **3**(2): p. 467-472.
92. Pearson, A.D., *The Hall Effect-Seebeck Effect Sign Anomaly in Semiconducting Glasses*. Journal of The Electrochemical Society, 1964. **111**(6): p. 753.
93. Male, J., *Hall effect measurement in semiconducting chalcogenide glasses and liquids*. British Journal of Applied Physics, 1967. **18**(11): p. 1543.
94. Grunewald, M., P. Thomas, and D. Wurtz, *The sign anomaly of the Hall effect in amorphous tetrahedrally bonded semiconductors: a chemical-bond orbital approach*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1981. **14**(28): p. 4083.
95. Borisova, Z.U., *Glassy Semiconductors* 1985: Plenum Press.
96. Edmond, J.T., *Measurements of electrical conductivity and optical absorption in chalcogenide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1968. **1**(1): p. 39-48.
97. Hu, J., et al., *Studies on structural, electrical, and optical properties of Cu doped As-Se-Te chalcogenide glasses*. Journal of Applied Physics, 2007. **101**(6): p. 063520.
98. El Mandouh, Z.S., *Transport properties in Se-Te-Ge glasses*. Journal of Applied Physics, 1995. **78**(12): p. 7158-7162.
99. Green, M. and N.A. Radjy, *Electrical transport in chalcogenide (Se-Te-As-Ge) glasses*. Philosophical Magazine Part B, 1979. **39**(1): p. 65-79.
100. Mahadevan, S. and K.J. Rao, *Thermoelectric power of As · Se · Te glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1979. **34**(1): p. 53-62.
101. Mott, N.F., *The increase in the conductivity of chalcogenide glasses by the addition of certain impurities*. Philosophical Magazine, 1976. **34**(6): p. 1101-1108.
102. Giridhar, A. and S. Mahadevan, *Silver as a dopant and as a constituent in As · Ag · Te glasses: electrical conductivity*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996. **197**(2): p. 228-234.
103. Wasse, J.C., I. Petri, and P.S. Salmon, *Structure of glassy AsTe: the effect of adding a small quantity of Cu or Ag*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2001. **13**(28): p. 6165.

104. Kumeda, M., et al., *Influence of Mn Impurity in Te-As-Ge-Si Glasses*. Japanese Journal of Applied Physics, 1976. **15**(2).
105. Giridhar, A. and S. Mahadevan, *Mean atomic volume, T_g and electrical conductivity of $Cu_x(As_{0.4}Te_{0.6})_{100-x}$ glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **238**(3): p. 225-233.
106. Zima, V., et al., *Electrical conductivity of $Ag_x(As_{40}Se_{60})_{100-x}$ bulk glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **326-327**: p. 159-164.
107. Ahmed, A.M., et al., *Conduction behaviour and thermoelectric power of $Ag_x(As_{0.4}Se_{0.6})_{100-x}$ chalcogenide system*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005. **66**(7): p. 1274-1280.
108. Ferhat, A., et al., *Etude des verres du système Ag-Ge-Te*. Le Journal de Physique IV, 1992. **02**(C2): p. C2-201-C2-206.
109. Gonçalves, A.P., et al., *Semiconducting glasses: A new class of thermoelectric materials?* Journal of Solid State Chemistry, 2012. **193**(0): p. 26-30.
110. Singh, P., et al., *Doping of chalcogenide glassy semiconductor by implanting Ni ions*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. **191**(1-2): p. 146-154.
111. Gomi, T., et al., *Electrical and optical properties of chalcogenide amorphous semiconductors modified with Ni*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1980. **41**(1): p. 37-46.
112. Goyal, N., et al., *Electrical properties of nickel-doped arsenic trisulphide*. Pramana, 1993. **40**(5): p. 377-389.
113. Minaev, V. and S. Timoshenkov, *Glass-formation in chalcogenide systems and periodic system*. Semiconductors and Semimetals, 2004. **78**: p. 1-50.
114. Marquez, E., et al., *Structural and electrical properties of the glassy semiconductor system Cu-As-Te*. Journal of Materials Science, 1988. **23**(4): p. 1399-1404.
115. Lingner, J., M. Letz, and G. Jakob, *SrTiO₃ glass-ceramics as oxide thermoelectrics*. Journal of Materials Science, 2012. **48**(7): p. 2812-2816.
116. Cahn, R.W. and P. Haasen, *Physical Metallurgy* 1996: Elsevier Science.
117. Liebermann, H.H. and C.D. Graham, *Production of amorphous alloy ribbons and effects of apparatus parameters on ribbon dimensions*. Magnetics, IEEE Transactions on, 1976. **12**(6): p. 921-923.
118. Egami, T., *Magnetic amorphous alloys: physics and technological applications*. Reports on Progress in Physics, 1984. **47**(12): p. 1601.
119. Katayama, K., K. Nakamura, and T. Amano, *Structural formation during melt spinning process*. Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, 1968. **226**(2): p. 125-134.
120. YOSHINO, et al., *Conducting polymer fibre prepared by melt-spinning method from fusible polythiophene derivative*. Vol. 28. 1987, Guildford, ROYAUME-UNI: Butterworth.
121. G.F. T., *Apparatus for Making Hard Metal Compositions*, 1933: US.
122. Honda, H., Y. Sanada, and K. Inoue, *Diamond synthesis by electric discharge shock technique*. Carbon, 1964. **1**(2): p. 127-128, IN1-IN2, 129-131.
123. Katsuyama, S. and H. Okada, *Synthesis of rare earth filled skutterudite composite with dispersed oxide particles by mechanical milling and SPS techniques and investigation of its thermoelectric properties*. Funtai Oyobi Fummatsu Yakin/Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 2007. **54**(5): p. 375-380.

124. Kuo, C.H., et al., *P-Type PbTe thermoelectric bulk materials with nanograins fabricated by attrition milling and spark plasma sintering*. Journal of Electronic Materials, 2009. **38**(9): p. 1956-1961.
125. Li, J.F. and J. Liu, *Effect of nano-SiC dispersion on thermoelectric properties of Bi₂Te₃ polycrystals*. Physica Status Solidi (A) Applications and Materials, 2006. **203**(15): p. 3768-3773.
126. Liu, W.-S., et al., *Thermoelectric property of fine-grained CoSb₃ skutterudite compound fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(2): p. 566.
127. Recknagel, C., et al., *Application of spark plasma sintering to the fabrication of binary and ternary skutterudites*. Science and Technology of Advanced Materials, 2007. **8**(5): p. 357.
128. Zhang, J.X., et al., *Synthesis and thermoelectric properties of CoSb₃ compounds by spark plasma sintering*. Materials Letters, 2004. **58**(14): p. 1981-1984.
129. Tokita, M., *Development of large-size ceramic/metal bulk FGM fabricated by spark plasma sintering*. Materials Science Forum, 1999. **308-311**: p. 83-88.
130. Chen, W., et al., *Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: I. Effect of dc pulsing on reactivity*. Materials Science and Engineering A, 2005. **394**(1-2): p. 132-138.
131. Groza, J.R. and A. Zavaliangos, *Nanostructured bulk solids by field activated sintering*. Reviews on Advanced Materials Science, 2003. **5**(1): p. 24-33.
132. Tokita, M., *Mechanism of Spark Plasma Sintering*. J. Japan Soc. Powder & Powder Metal., 1993. **30**: p. 790.
133. Parker, W.J., et al., *Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity*. Journal of Applied Physics, 1961. **32**(9): p. 1679-1684.
134. Cowan, R.D., *Proposed Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures*. Journal of Applied Physics, 1961. **32**(7): p. 1363-1370.
135. Cowan, R.D., *Pulse method of measuring thermal diffusivity at high temperatures*. Journal of Applied Physics, 1963. **34**(4): p. 926-927.
136. Cape, J.A. and G.W. Lehman, *Temperature and Finite Pulse - Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity*. Journal of Applied Physics, 1963. **34**(7): p. 1909-1913.
137. Josell, D., J. Warren, and A. Cezairliyan, *Comment on "Analysis for determining thermal diffusivity from thermal pulse experiments"*. Journal of Applied Physics, 1995. **78**(11): p. 6867-6869.
138. Faure, J., Détermination de la diffusivité thermique des isolants par la méthode du signal très bref, 1964. **Rapport Ispra EUR - 1822-FR**.
139. Jamet, J., R. Jalin, and C. Letourneur, *Etude expérimentale de la dégradation thermique d'un matériau ablatif*. Recherche aérospatiale, 1974. **4**: p. 233-244.
140. Clark III, L.M. and R.E. Taylor, *Radiation loss in the flash method for thermal diffusivity*. Journal of Applied Physics, 1975. **46**(2): p. 714-719.
141. Blumm, J. and J. Opfermann, *Improvement of the mathematical modeling of flash measurements*. High Temperatures. High Pressures, 2002. **34**(5): p. 515-521.
142. Degiovanni, A., *Identification de la diffusivité thermique par l'utilisation des moments temporels partiels*. High Temp., High Pressure, 1985. **17**: p. 683.
143. Maillet, D., S. André, and A. Degiovanni, *Les erreurs sur la diffusivité thermique mesurée par méthode flash: confrontation théorie-expérience*. Journal de Physique III, 1993. **3**(4): p. 883-809.

144. Balageas, D.L., *Nouvelle méthode d'interprétation des thermogrammes pour la détermination de la diffusivité thermique par la méthode impulsionnelle (méthode « flash »)*. Revue Phys. Appl., 1982. **17**: p. 227-237.
145. Degiovanni, A. and M. Laurent, *Une nouvelle technique d'identification de la diffusivité thermique par la méthode flash*. Rev. Phys. Appl., 1986. **21**: p. 229-237.
146. Zotov, N., et al., *Effect of copper on the structure and other physical properties of Cu · As · Te chalcogenide glasses*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1997. **58**(10): p. 1625-1630.
147. Ligeró, R., et al., *A study of the crystallization kinetics of some Cu-As-Te glasses*. Journal of Materials Science, 1991. **26**(1): p. 211-215.
148. Vázquez, J., et al., *Structural and electrical properties of the glassy semiconductor system Cu-As-Te*. Journal of Materials Science, 1988. **23**(5): p. 1709-1717.
149. Wagner, C., et al., *Copper coordination hypotheses and atomic arrangement in the glassy alloy Cu_{0.25}As_{0.30}Te_{0.45}*. Il Nuovo Cimento D, 1994. **16**(3): p. 233-242.
150. Wagner, C., et al., *Local order hypotheses and atomic arrangement in the glassy alloy Cu_{0.20}As_{0.35}Te_{0.45} by X-ray diffraction*. Journal of Materials Science, 1994. **29**(12): p. 3316-3322.
151. Zotov, N., et al., *Structure of Cu · As · Te glasses-Neutron diffraction and reverse Monte Carlo simulations*. Physica B: Condensed Matter, 1997. **234**: p. 424-425.
152. Zotov, N., et al., *Continuous random network models of Cu-As-Te glasses*. Physica B: Condensed Matter, 2000. **276**: p. 463-464.
153. Phillips, J.C. and M. Thorpe, *Constraint theory, vector percolation and glass formation*. Solid State Communications, 1985. **53**(8): p. 699-702.
154. Hrubý, A., *Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA*. Czechoslovak Journal of Physics B, 1972. **22**(11): p. 1187-1193.
155. Pauling, L., *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry*. Vol. 18. 1960: Ithaca, NY, Cornell University Press.
156. Benmore, C. and P. Salmon, *Structure of Fast Ion Conducting and Semiconducting Glassy Chalcogenide Alloys*. Physical Review Letters, 1994. **73**(2): p. 264-267.
157. Alekseev, I., et al., *110mAg tracer diffusion studies of CdSe-AgI-As₂Se₃ glasses*. Solid State Ionics, 2010. **181**(33-34): p. 1467-1472.
158. Tohge, N., T. Minami, and M. Tanaka, *Thermo-Electric Power of Si-As-Te and Ge-As-Te Glasses*. Jpn. J. Appl. Phys., 1977. **16**(6): p. 977-979.
159. Ozawa, T., *Kinetics of non-isothermal crystallization*. Polymer, 1971. **12**(3): p. 150-158.
160. Shu, H.W., S. Jaulmes, and J. Flahaut, *Système As₁bTe-Mise en évidence et étude structurale d'une nouvelle variété de As₂Te₃ metastable*. Materials research bulletin, 1986. **21**(12): p. 1509-1514.
161. Toscani, S., et al., *Polymorphism of As₂Te₃: structural studies and thermal behaviour of rhombohedral β-As₂Te₃*. Thermochemica Acta, 1991. **186**(2): p. 247-251.
162. Scheidemantel, T., J. Meng, and J. Badding, *Thermoelectric power and phase transition of polycrystalline As₂Te₃ under pressure*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005. **66**(10): p. 1744-1747.
163. Neuville, D.R., L. Cormier, and D. Caurant, *Du verre au cristal: Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications* 2013: EDP Sciences.
164. Williamson, G. and W. Hall, *X-ray line broadening from fumed aluminium and wolfram*. Acta Metallurgica, 1953. **1**(1): p. 22-31.

165. Fleurial, J., et al., *Thermal properties of high quality single crystals of bismuth telluride—Part I: Experimental characterization*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1988. **49**(10): p. 1237-1247.
166. Liu, H., et al., *Copper ion liquid-like thermoelectrics*. Nat Mater, 2012. **11**(5): p. 422-425.
167. Sridhar, K. and K. Chattopadhyay, *Synthesis by mechanical alloying and thermoelectric properties of Cu_2Te* . Journal of Alloys and Compounds, 1998. **264**(1): p. 293-298.
168. Zhu, D.-c., et al., *Effects of annealing process on electrical conductivity and mechanical property of Cu-Te alloys*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006. **16**(2): p. 459-462.
169. Bruggeman, D., *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. II. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten von Vielkristallen der nichtregulären Systeme*. Annalen der Physik, 1936. **417**(7): p. 645-672.
170. Landauer, R., *The electrical resistance of binary metallic mixtures*. Journal of Applied Physics, 1952. **23**(7): p. 779-784.
171. Odelevskii, V., *Calculation of the generalized conductivity of heterogeneous systems*. Zh. Tekh. Fiz, 1951. **21**(6): p. 678-685.
172. Kyratsi, T., et al., *Seebeck and thermal conductivity analysis in amorphous/crystalline $\beta\text{-K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$ nanocomposite materials*. Journal of Applied Physics, 2011. **110**(3): p. 033713.
173. Sonntag, J., *Disordered electronic systems. II. Phase separation and the metal-insulator transition in metal-metalloid alloys*. Physical Review B, 2005. **71**(11).
174. Sonntag, J., *Disordered electronic systems. III. Thermoelectric power in alloys with phase separation*. Physical Review B, 2006. **73**(4).
175. Sonntag, J., et al., *High-throughput characterization of the Seebeck coefficient of $\alpha\text{-}(\text{Cr}(1-x)\text{Si}(x))(1-y)\text{O}(y)$ thin film materials libraries as verification of the extended thermopower formula*. J Phys Condens Matter, 2011. **23**(26): p. 265501.
176. Sonntag, J., *Thermoelectric power in alloys with phase separation (composites)*. J Phys Condens Matter, 2009. **21**(17): p. 175703.
177. Bergman, D.J. and L.G. Fel, *Enhancement of thermoelectric power factor in composite thermoelectrics*. Journal of Applied Physics, 1999. **85**(12): p. 8205-8216.
178. Heremans, J.P. and C.M. Jaworski, *Experimental study of the thermoelectric power factor enhancement in composites*. Applied Physics Letters, 2008. **93**(12): p. -.
179. McLachlan, D.S., M. Blaszkiewicz, and R.E. Newnham, *Electrical Resistivity of Composites*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(8): p. 2187-2203.
180. Zallen, R. and H. Scher, *Percolation on a Continuum and the Localization-Delocalization Transition in Amorphous Semiconductors*. Physical Review B, 1971. **4**(12): p. 4471-4479.
181. Nunoshita, M. and H. Arai, *Energy-band gap and density of $\text{Si} \cdot \text{As} \cdot \text{Te}$ amorphous semiconductors*. Solid State Communications, 1972. **11**(2): p. 337-341.
182. McLachlan, D.S., *An equation for the conductivity of binary mixtures with anisotropic grain structures*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1987. **20**(7): p. 865.

ANNEXE A : Grands instruments et dispositifs de mesure additionnels

A.1 Détermination de la structure des verres Cu-As-Te : grands instruments et simulation

Les mesures de diffraction des neutrons ont été réalisées par Brigitte Beneu et Claudia Pantalei au diffractomètre sur poudres 7C2 du LLB à Saclay en France. Les échantillons sous forme de poudre (masse totale de quelques g) ont été placés dans des portes-échantillons cylindriques en vanadium (0,1 mm d'épaisseur, 6 mm de diamètre). Les données ont été collectées pour une longueur d'onde incidente de 0,72Å puis corrigées pour tenir compte de la ligne de base et de la sensibilité du détecteur.

Les expériences de diffraction des rayons X ont été réalisées sur l'instrument BW5 de la ligne de haute énergie de l'ancien Hasylab (Hambourg – Allemagne, fermé en 2012). Une radiation monochromatique d'énergie 100 keV a été utilisée. Les échantillons ont été placés dans des capillaires en quartz de 2 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur. Les intensités de diffusion ont été mesurées à l'aide d'un détecteur au germanium à l'état solide et les données brutes ont été corrigées pour tenir compte de la ligne de base, des effets de polarisation et de l'effet Compton.

Les modèles structuraux ont été obtenus en accordant les cinq types de données enregistrées (diffraction des rayons X et des neutrons, et mesures d'EXAFS aux seuils K de Cu, As et Te) simultanément avec la technique de simulation Monte Carlo inversée. Les boîtes de simulation Monte Carlo (volume imaginaire de matériau dans lequel on réalise les étapes de simulation) contenaient 20000 atomes. Les valeurs des distances interatomiques minimales ont été imposées à 2,3 ; 2,65 ; 2,4 ; 2,35 ; 2,3 et 2,5 Å pour les liaisons As-As, As-Cu, As-Te, Cu-Cu, Cu-Te et Te-Te, respectivement. Les déplacements aléatoires violant ces distances minima ont été immédiatement rejetés. Le déplacement aléatoire maximum permis a été de 0,15 Å selon chacune des coordonnées.

A.2 Thermodiffraction par les neutrons dans le système Cu-As-Te

Les mesures de diffraction des neutrons en température ont été menées à l'Institut Laue-Langevin (ILL, Grenoble - France), sur l'instrument de diffraction D1B, à l'aide d'un rayonnement de longueur d'onde 2,52 Å. Environ 10 g d'échantillons sous forme de poudre (dont les résultats sont présentés pour trois d'entre eux dans les chapitres IV et V) ont été placés dans des contenants cylindriques non scellés (diamètre 8 mm et épaisseur 0,2 mm). A l'aide d'un four ILL standard (four vertical avec introduction par le haut), les diffractogrammes ont été collectés de manière continue pour les échantillons soumis à une rampe de température de 5K/min (correspondant à un diffractogramme enregistré toutes les 2 minutes), de la température ambiante jusqu'à 363 K puis à une rampe plus faible de 0,1 K/min de 363 à 473 K (correspondant à un diffractogramme enregistré toutes les minutes). Après extinction du four, des diffractogrammes ont été enregistrés toutes les 5 minutes jusqu'au retour à la température ambiante .

A.3 Diffusion inélastique des neutrons pour des composés du système Cu-As-Te

Afin d'obtenir des informations sur le comportement des phonons dans les verres de chalcogénure du système Cu-As-Te, nous avons également réalisé des mesures de diffusion inélastique des neutrons sur deux instruments de l'ILL : IN4 pour les mesures à basse température et IN6 pour les mesures entre 50 et 300 K. Quatre échantillons ($\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{60}$ pour $x = 0, 10, 20$ et 24) ont été mesurés, dans des creusets en vanadium contenant environ 10 g, avec un rayonnement incident de 4,1 Å. Les spectres de densité d'états phononiques ont été enregistrés à 4, 50, 100 et 300 K. Certains d'entre eux sont présentés et succinctement analysés sur la figure A-1.

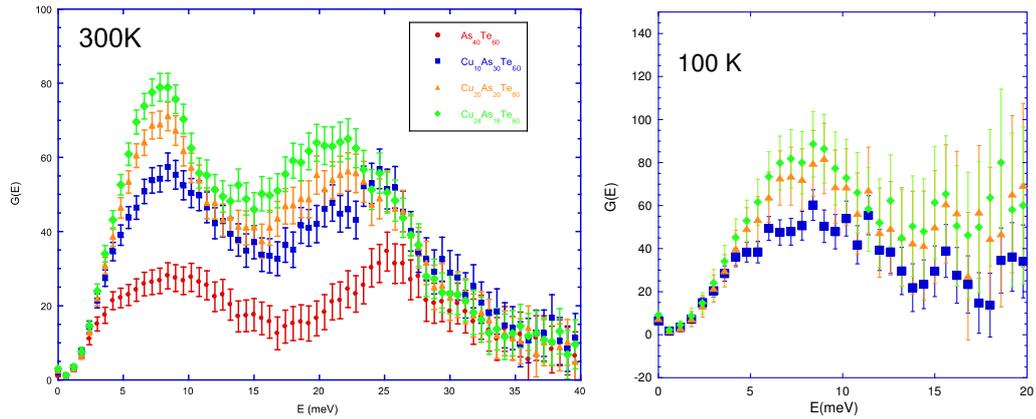


Figure A-0-1 : Densité d'énergie vibrationnelle des verres $\text{Cu}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{60}$ pour $x = 0, 10, 20$ et 24 , pour deux températures : 300 et 100 K. On observe deux pics principaux autour de 19 et 25 meV. Les intensités augmentent avec la concentration de Cu et semblent se décaler légèrement vers la gauche.

Ce travail reste cependant incomplet : des simulations, utilisant également les données de structure des verres sont actuellement en cours et permettront d'obtenir des informations plus précises sur le transport thermique dans ces composés vitreux.

A.4 Dispositif de mesure d'effet Hall

En parallèle des mesures thermoélectriques « classiques », décrites dans le chapitre III, des mesures d'effet Hall sur des phases As_2Te_3 dopées ont également été réalisées à l'aide du PPMS (cf. annexe B). Ce système, travaillant entre 2 – 400 K, permet la mesure des propriétés thermoélectriques dont la résistivité électrique ρ et des propriétés galvanomagnétiques dont la constante de Hall R_H . Cette dernière permet de remonter à la concentration de porteurs de charge n ou p (selon le type de porteurs de charge : négatif ou positif) selon la formule (A.1). Cette formule, valide dans le cas de matériaux métalliques ou de semi-conducteurs fortement générés ordonnés, est en revanche non valide dans le cas des matériaux vitreux. En outre, en combinant ρ et n selon la formule (A.2), il est également possible d'obtenir la mobilité de Hall des porteurs de charge μ_H .

$$R_H = -\frac{1}{n \cdot e} \text{ ou } -\frac{1}{p \cdot e} \quad (\text{A.1})$$

$$\mu_H = \frac{1}{e \cdot n \cdot \rho} \text{ ou } \frac{1}{e \cdot p \cdot \rho} \tag{A.2}$$

où e est la charge élémentaire.

Un second dispositif développé en interne permet de sonder la constante de Hall ainsi que la résistivité électrique entre 300 et 800 K. La résistivité électrique est mesurée à l'aide de la méthode Van der Pauw [1] qui est une méthode de mesure quatre contacts. Les contacts sont placés aux extrémités d'un échantillon, idéalement carré, d'aire S et de faible épaisseur d . Selon Van der Pauw, [1] la résistivité électrique ρ est calculée selon la formule :

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln(2)} \cdot \frac{R_A + R_B}{2} \cdot f \tag{A.3}$$

où R_A et R_B sont des résistances caractéristiques, décrites dans la figure A-2. Le facteur de forme f est une fonction qui ne dépend que du rapport $x = R_A/R_B$. Cette dernière satisfait à l'équation :

$$\frac{x - 1}{x + 1} = \frac{f}{\ln(2)} \cdot \operatorname{arccosh} \left(\frac{e^{\frac{\ln(2)}{f}}}{2} \right) \tag{A.4}$$

La résistivité électrique est donc obtenue par la mesure des deux résistances R_A et R_B , comme présenté dans la figure A-2.

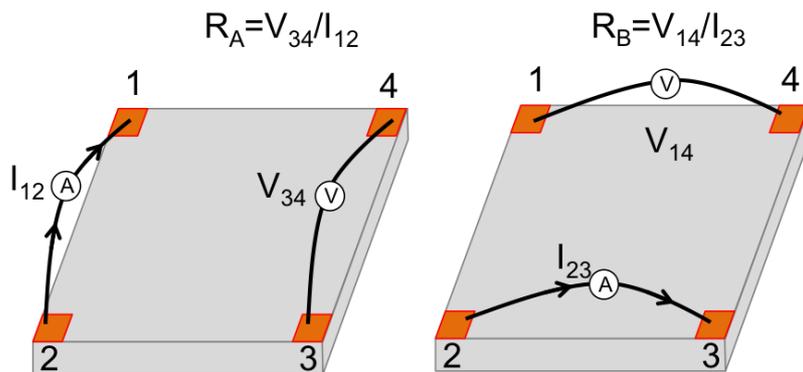


Figure A-0-2 : Schéma de montage pour la mesure de la résistivité électrique par la méthode van der Pauw.

La mesure de constante de Hall est effectuée en appliquant un champ magnétique B perpendiculairement à l'échantillon d'épaisseur d parcouru par un courant I entre deux contacts diagonaux (par exemple, entre les contacts 1 et 3), puis en mesurant la

tension V_H obtenue dans l'autre diagonale (entre les contacts 2 et 4 dans ce cas). R_H vaut alors :

$$R_H = \frac{V_H \cdot d}{I \cdot B} \quad (\text{A.5})$$

Le dispositif utilisé a été mis au point par l'équipe de Nancy et permet de mesurer ces propriétés entre 300 et 800 K sur des échantillons d'épaisseur ≈ 1 mm et de section comprise entre 4x4 et 6x6 mm². La canne de mesure est placée dans l'entrefer d'un aimant pour les mesures d'effet Hall.

Ce dispositif est décrit précisément dans la figure A-3. Un régulateur de température (Lakeshore), une source de courant (Keithley), un nanovoltmètre (Keithley) ainsi qu'un scanner (Keithley) complètent les équipements. Nous avons contribué à la mise à jour du dispositif expérimental du point de vue logiciel et physique lors de la jouvence de l'aimant et de sa source d'alimentation électrique. Le logiciel, programmé en langage Testpoint, a également été amélioré afin de :

- calculer plus finement le facteur de forme f à l'aide d'un algorithme par récurrence développé par Chan [2] ;
- prendre en compte les effets de magnétorésistance et affiner le calcul de R_H ;
- améliorer l'ergonomie globale en permettant la gestion et l'affichage des différents paramètres.

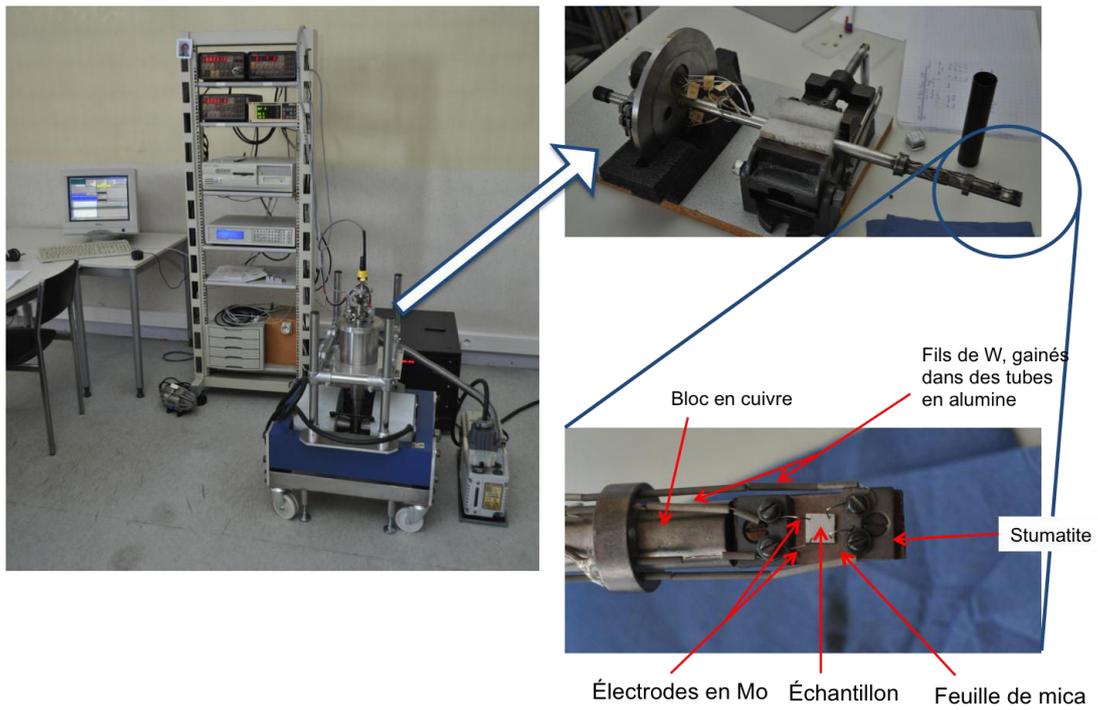


Figure A-0-3 : Dispositif de mesure d'effet Hall. A gauche, le dispositif lui-même et à droite, la canne de mesure (en vue large et zoomée). Pour le chauffage et son contrôle, une cartouche chauffante et une sonde de température sont logées dans le bloc de cuivre.

ANNEXE B : Propriétés thermoélectriques des phases thermoélectriques allotropes α - et β - As_2Te_3 et étude du dopage par Sn

B.1 Structure cristallographique des phases β - et α - As_2Te_3

Intéressons-nous tout d'abord à la phase β qui, même si elle est métastable à température et pression ambiantes, est une phase isostructurale à d'autres phases thermoélectriques bien connues : Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 . Ce composé cristallise dans une structure à symétrie rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}m$ et de paramètres de maille $a = 4,058 \text{ \AA}$ et $c = 29,59 \text{ \AA}$, en notation hexagonale, selon Toscani et al. [3]. La maille élémentaire rhomboédrique est notablement plus petite et ne comprend que 5 atomes.

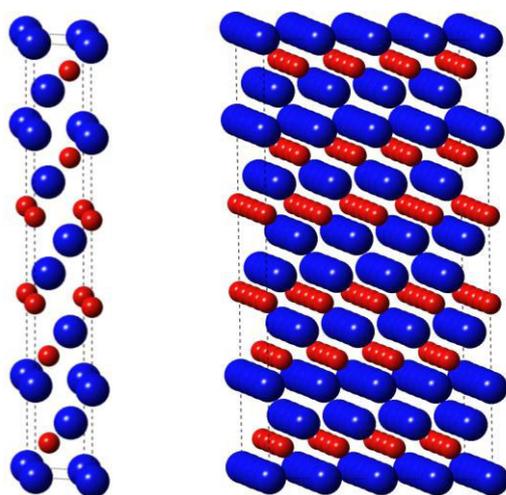


Figure B-0-1 : Structure cristallographie de la maille hexagonale (à gauche) β - As_2Te_3 et de quatre mailles assemblées (à droite). Les atomes d'As sont représentés en rouge et les atomes de Te en bleu.

Comme pour les composés Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 , il existe trois sites cristallins : un pour As (équivalent à ceux de Bi ou Sb) et deux sites différents pour Te. Les atomes d'As, tout comme les atomes de Te sur les deux sites, sont ici coordonnés de manière octaédrique.

Cette structure est représentée sur la figure B-1 selon une représentation hexagonale (multiplicité de trois) et un assemblage de plusieurs mailles hexagonale, mettant en évidence la structure en couche de ce composé.

La structure du composé $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ est très proche de celle du composé β . $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ cristallise dans une structure monoclinique de groupe d'espace $C2/m$, avec une maille élémentaire comprenant 20 atomes, de paramètres de maille $a = 14,339$, $b = 4,006$, $c = 9,873$ et un angle $\beta = 95^\circ$. Cette fois-ci, deux types de sites cristallins sont non équivalents pour As et trois le sont pour Te. Alors que Te est systématiquement triplement coordonné, As peut ici posséder un environnement tétraédrique ou bien octaédrique, selon le site en question. Cette structure est représentée sur la figure B-2 pour une maille élémentaire et un assemblage de plusieurs mailles, mettant en avant la structure en couche de ce composé. Les atomes de Te ne forment plus des feuillets parfaitement plans, comme observé pour la phase β , mais se positionnent alternativement au-dessus puis en dessous de la position moyenne de la couche. En outre, alors que dans la phase β , on observe des successions de feuillets $-\text{As}_1\text{-Te}_2\text{-Te}_2\text{-As}_1\text{-Te}_1$, ici la succession change et devient $-\text{As}_2\text{-Te}_{1-2}\text{-As}_1\text{-As}_1\text{-Te}_{1-2}\text{-As}_2\text{-Te}_3$.

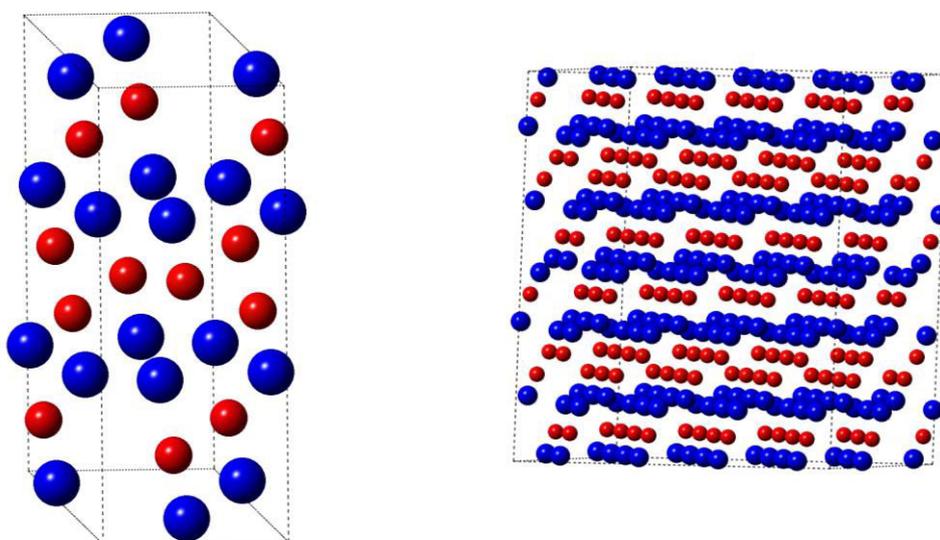


Figure B-0-2 : Structure cristallographie d'une maille élémentaire (à gauche) et de seize mailles assemblées (à droite). De la même manière que pour la phase β , les atomes d'arsenic (figure B-1) sont représentés en rouge et les atomes de Te en bleu.

Les densités des deux phases sont également légèrement différentes, avec une densité de 6,29 g/cm³ pour la phase β et une densité légèrement inférieure de 6,21 g/cm³ pour la phase α .

A.2 Synthèse des deux phases et dopage par Sn

La phase métastable β -As₂Te₃ a été préparée à partir d'un mélange de copeaux des éléments arsenic et tellure en proportion stoechiométrique. Ce mélange a été placé dans une ampoule en silice (diamètre interne 6 mm, externe 8 mm) sous vide secondaire (< 5.10⁻⁷ bar) et porté à fusion à 650°C pendant deux heures puis trempé dans de l'eau salée à température ambiante. Les lingots obtenus ont ensuite été broyés mécaniquement. Puis, des pastilles de 10 mm de diamètre et 8 mm d'épaisseur d'une densité relative supérieure à 95%, ont été préparées par pressage uniaxial à froid sur 4 g de poudre de β -As₂Te₃ sous une pression de 800 MPa (6T). La densité finale vaut environ 6,04 g/cm³.

La phase α -As₂Te₃ a, quant à elle, été obtenue en recuisant la phase β -As₂Te₃ pendant 72h à 345°C. Après réduction en poudre, des pastilles ont été préparées par frittage « SPS » sur 4 g de poudre à 345°C pendant 2 min sous 50 MPa pour la phase non dopée. Les phases dopées à l'étain ont été densifiées à 300°C pendant 2 min sous 50 MPa. La densité relative finale approche les 99%.

Pour les deux phases, plusieurs taux de dopage d'étain ont été réalisés :

- dans α -As_{2-x}Sn_xTe₃, quatre échantillons ont été synthétisés pour $x = 0 ; 0,025 ; 0,05$ et $0,075$.
- dans β -As_{2-x}Sn_xTe₃, six échantillons ont été synthétisés pour $x = 0 ; 0,015 ; 0,025 ; 0,035 ; 0,05$ et $0,075$. Pour la phase β -As₂Te₃, nous avons cherché à obtenir une optimisation plus fine du dopage, du fait d'études préliminaires plus encourageantes en terme de facteur ZT.

A.3 Mesure des propriétés thermoélectriques

Chaque échantillon, α - β -As_{2-x}Sn_xTe₃ a été mesuré dans les deux directions : parallèle et perpendiculaire à la direction de pressage. Les trois propriétés impliquées dans le facteur de mérite (c'est-à-dire la résistivité électrique, le coefficient Seebeck et la conductivité thermique), ainsi que le coefficient de Hall (permettant de suivre l'évolution de la concentration de porteurs de charge et de leur mobilité avec x) ont été mesurées entre 300 et 425 K. Nous n'approfondirons pas l'analyse des propriétés de transport de ces composés, qui ne sont pas le sujet principal de cette thèse. De plus, les compositions exactes n'ont pas encore été identifiées et les mesures réalisées (DRX, Mössbauer) ne nous ont pas encore permis d'affirmer avec certitude sur quel site se place l'atome de Sn. Des mesures à basse température (5 – 330 K) ont également été réalisées mais ne seront pas présentées ici.

A.3.a Propriétés thermoélectriques de la phase α -As_{2-x}Sn_xTe₃

La résistivité électrique, le pouvoir thermoélectrique et la conductivité thermique, ainsi que le facteur ZT des composés de la phase α -As_{2-x}Sn_xTe₃ sont présentés sur les figures B-3 et B-4. Le composé non dopé, x = 0, montre un caractère semi-conducteur (décroissance en T) et une résistivité électrique élevée (> 1 m Ω .m). Le pouvoir thermoélectrique positif suggère que les porteurs majoritaires sont les trous. De plus, la forte diminution observée avec la température indique que les porteurs minoritaires sont déjà à l'œuvre à des températures proches de la température ambiante. On peut estimer la largeur du gap E_g à l'aide de la formule $E_g = 2e \alpha_{\max} T_{\max}$ où α_{\max} est le pouvoir thermoélectrique maximal sur la gamme température, atteint à T_{\max} et e est la charge élémentaire [ref]. Pour la phase non dopée et en supposant une température maximale de 300 K, le gap vaut environ 66 meV. Le dopage par Sn permet d'abaisser la résistivité électrique d'un ordre de grandeur, tout en augmentant d'un facteur trois le pouvoir thermoélectrique jusqu'à des valeurs proches de 300 μ V/K.

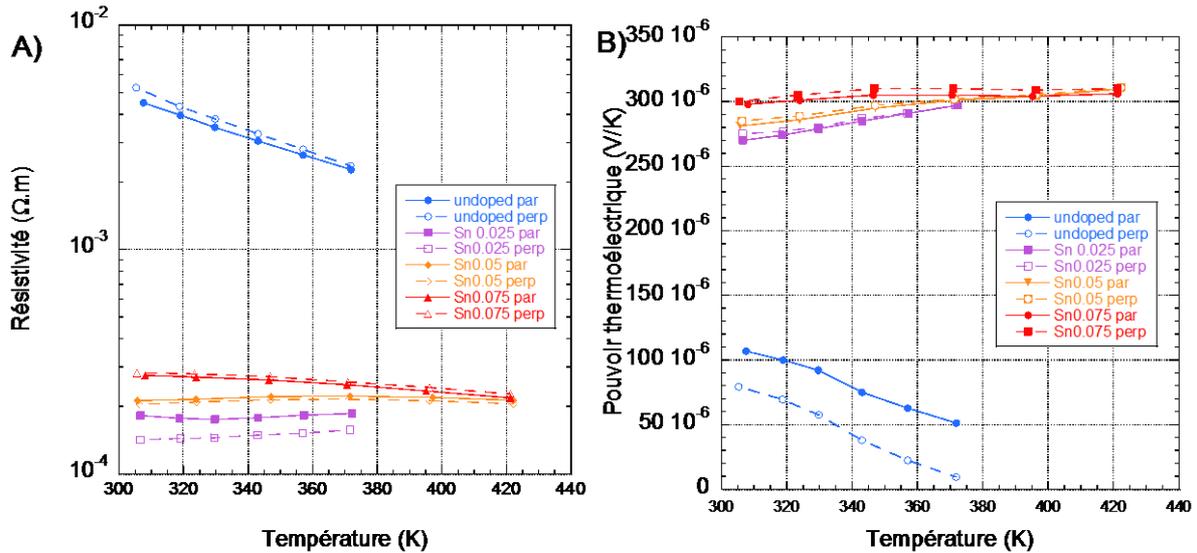


Figure B-0-3 : Résistivité électrique (A) et pouvoir thermoélectrique (B) des composés de la phase $\alpha\text{-As}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ (pour $x = 0 ; 0,025 ; 0,05$ et $0,075$).

Les conductivités thermiques sont basses ($< 1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ à 300 K diminuant jusqu'à $0,5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ à 425 K pour $x = 0,075$) ce qui conduit à des facteurs ZT qui atteignent 0,15 à 300 K et 0,3 à 425 K. Le meilleur dopage est obtenu pour $x = 0,025$ (grâce à sa plus basse résistivité électrique), même si une optimisation plus avancée semble encore possible. L'anisotropie est ici de l'ordre de 20 % pour la résistivité électrique et la conductivité thermique entre les valeurs mesurées dans les directions parallèle et perpendiculaire.

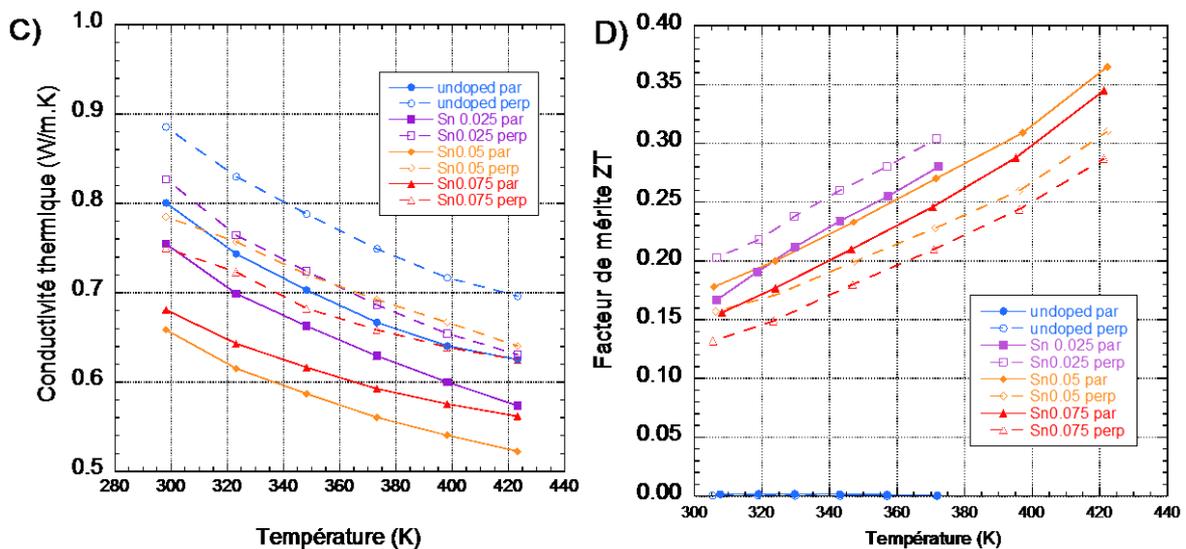


Figure B-0-4 : Conductivité thermique (C) et facteur de mérite ZT (D) des composés de la phase $\alpha\text{-As}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ (pour $x = 0 ; 0,025 ; 0,05$ et $0,075$).

La figure B-5 montre la dépendance en température de la concentration de porteurs p et la mobilité de Hall μ_H obtenus à partir des mesures d'effet Hall. La mobilité calculée pour le composé non dopé est la plus faible de la série. Pour les autres dopages, il n'y a pas d'évolution nette de p , en termes d'ordre de grandeur, mais seulement en terme de pente. C'est le composé qui possède le ZT le plus élevé qui présente la mobilité la plus élevée.

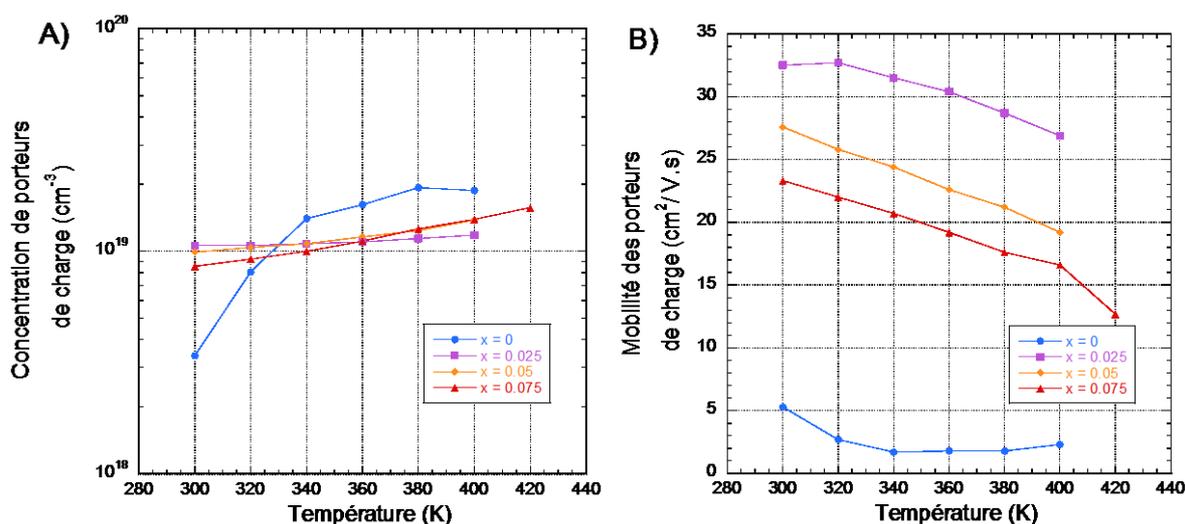


Figure B-0-5 : Concentration de porteurs de charge (A) et mobilité des trous (B) pour les composés de la phase α - $\text{As}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ (pour $x = 0 ; 0,025 ; 0,05$ et $0,075$).

Voyons maintenant les différences fondamentales de propriétés entre les phases α et β .

A.3.b Propriétés thermoélectriques de la phase β - As_2Te_3

La résistivité électrique et le pouvoir thermoélectrique des composés de la phase β - $\text{As}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ sont présentés sur la figure B-6. La résistivité électrique montre des valeurs comprises entre 20 et 120 $\mu\Omega\cdot\text{m}$, bien plus basses que celles observées dans la phase α . ρ augmente de manière monotone jusque $x = 0,05$ puis décroît pour la dernière composition ($x = 0,075$). L'anisotropie est également bien plus importante, allant jusqu'à environ 50% pour le composé $x = 0,05$. Au regard de la pente de ρ en température, on peut affirmer que le composé de comportement métallique à $x = 0$ atteint un comportement semi-conducteur au dessus de $x = 0,015$. On lève probablement en partie la dégénérescence du semi-conducteur initial. L'évolution du pouvoir thermoélectrique montre la même tendance, avec une augmentation, jusque $x = 0,025$ cette fois-ci, suivie d'une diminution. L'augmentation de α de presque un facteur deux entre le composé non dopé et $x = 0,025$ pourrait suggérer un caractère résonnant pour le dopage de Sn dans

As_2Te_3 , corroboré par la présence de ce comportement pour Sn dans le composé isomorphe Bi_2Te_3 , mis en évidence par Jaworski et al [4].

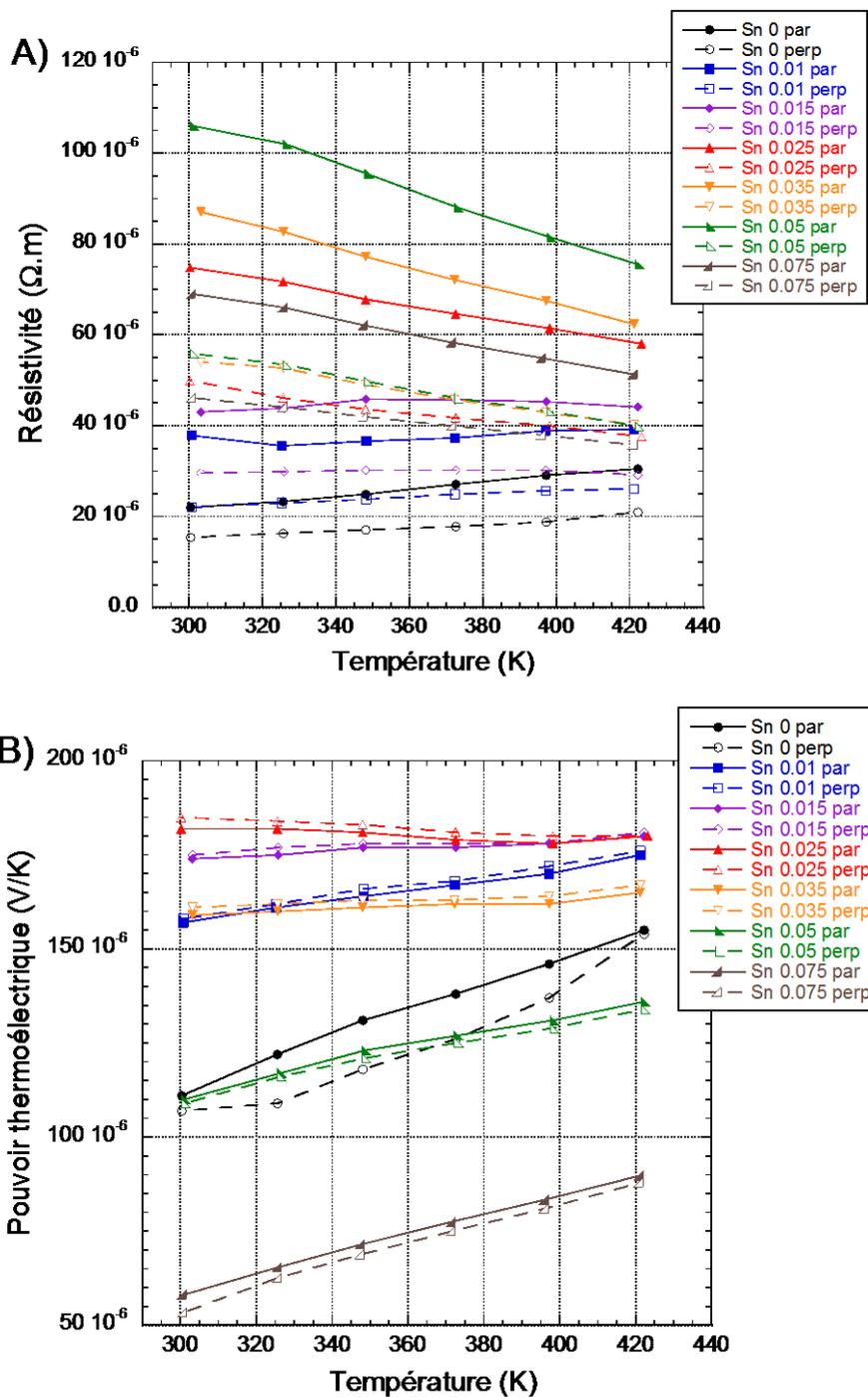


Figure B-0-6 : Résistivité électrique (A) et pouvoir thermoélectrique (B), des composés de la phase $\beta\text{-As}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ (pour $x = 0 ; 0,015 ; 0,025 ; 0,035 ; 0,05$ et $0,075$).

La figure B-7 présente ensuite les dépendances en température de la conductivité thermique et du facteur ZT des composés $\beta\text{-As}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ pour $x = 0 ; 0,01 ; 0,015 ; 0,025 ; 0,035 ; 0,05$ et $0,075$. L'examen de la conductivité thermique révèle deux éléments

essentiels : une forte anisotropie (environ 40%) pour tous les échantillons et des valeurs particulièrement basses (moins de 0,5 W/m.K pour le composé $x = 0,025$). L'analyse (non présentée ici) des contributions électronique λ_e et de réseau λ_r montre seulement une légère augmentation de λ_r avec l'augmentation de x (de 0,26 W/m.K pour $x = 0$ à 0,4 W/m.K pour $x = 0,075$ dans la direction parallèle). La forte diminution de λ_{tot} est donc principalement due à la diminution de la résistivité électrique. La conductivité thermique suit une évolution semblable aux propriétés électriques, avec une diminution jusque $x = 0,025$ suivie d'une augmentation pour des dopages plus importants.

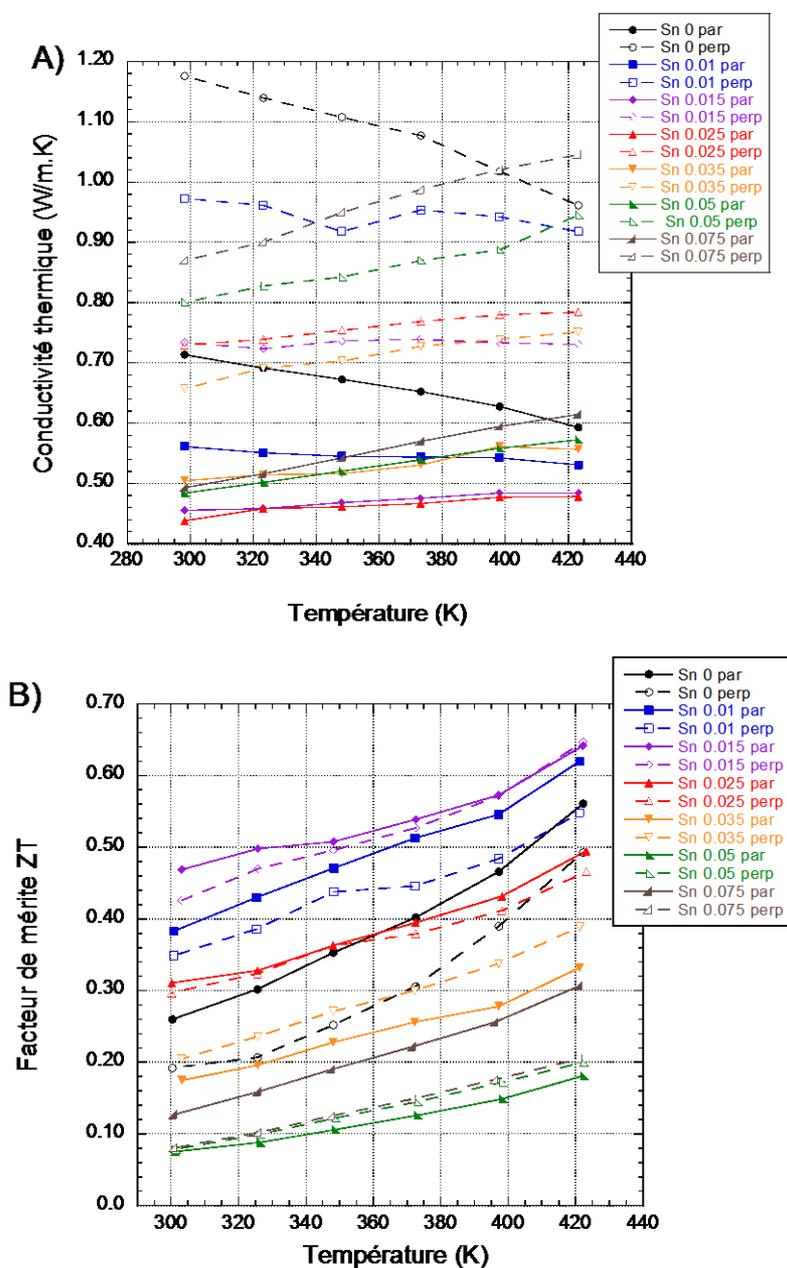


Figure B-0-7 : Conductivité thermique (A) et facteur de mérite ZT (B) des composés de la phase $\beta\text{-As}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ (pour $x = 0 ; 0,015 ; 0,025 ; 0,035 ; 0,05$ et $0,075$).

Le facteur de mérite montre également une évolution comparable aux propriétés séparées, croissant jusqu'à 0,47 à 300 K pour $x = 0,015$ puis diminuant ensuite de manière importante jusqu'à 0,08 à 300 K pour $x = 0,075$. La valeur maximale est obtenue à 425 K pour $x = 0,015$ et vaut 0,64, un ZT relativement intéressant pour un composé dans cette gamme de température. A titre de comparaison, les composés solution solides $(\text{Bi/Sb})_2\text{Te}_3$ affichent des ZT de l'ordre de 1 sur la même gamme de température. Même si les propriétés montrent une forte anisotropie, celle-ci n'a qu'une faible influence sur le facteur ZT hormis pour les compositions extrêmes. On remarquera que si la direction parallèle est la plus favorable jusque $x = 0,025$, c'est ensuite la direction perpendiculaire qui possède les facteurs ZT les plus élevés.

Les concentrations de porteurs de charge ainsi que les mobilités de Hall des porteurs sont représentées sur la figure B-8. Une diminution de p jusqu'à $x = 0,025$ est observée suivie d'une forte augmentation pour des dopages plus importants. La mobilité des porteurs est en revanche quasiment monotone, avec une forte décroissance, de $x = 0$ jusque $x = 0,075$.

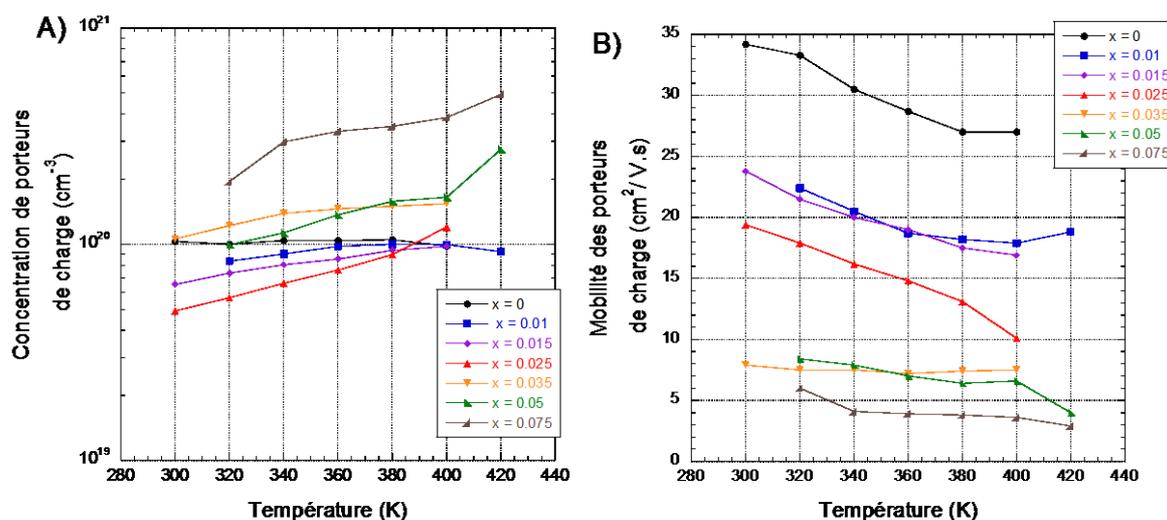


Figure B-0-8 : Concentration de porteurs de charge (A) et mobilité des trous (B) dans les composés de la phase $\beta\text{-As}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ (pour $x = 0 ; 0,015 ; 0,025 ; 0,035 ; 0,05$ et $0,075$).

1. Van der PAUW, L., *A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape-Philips technical review*, 1958.
2. Chan, W.K., *On the calculation of the geometric factor in a van der Pauw sheet resistance measurement*. Review of Scientific Instruments, 2000. **71**: p. 3964-3965.

3. Toscani, S., et al., *Polymorphism of As₂Te₃: structural studies and thermal behaviour of rhombohedral β -As₂Te₃*. Thermochemica Acta, 1991. **186**(2): p. 247-251.
4. Jaworski, C.M., V. Kulbachinskii, and J.P. Heremans, *Resonant level formed by tin in Bi₂Te₃ and the enhancement of room-temperature thermoelectric power*. Physical Review B, 2009. **80**(23): p. 233201.

Résumé (version française) :

Les matériaux thermoélectriques sont des matériaux capables de convertir l'énergie thermique en énergie électrique en exploitant l'effet Seebeck et vice-versa, en exploitant l'effet Peltier. Grâce à ces deux effets, il est possible de récupérer l'énergie perdue sous forme de chaleur dans la plupart des activités humaines (industrie, automobile,...) ou bien de produire du froid de manière efficace et silencieuse. Pour une efficacité optimale, il faut se tourner vers des matériaux qui possèdent simultanément une faible résistivité électrique, (ρ), une faible conductivité thermique (λ) et un fort pouvoir thermoélectrique (ou coefficient Seebeck α). En d'autres termes, on peut montrer que le facteur à optimiser est le facteur de mérite $ZT = \alpha^2.T/\rho.\lambda$ (une valeur de ZT de 1 est considérée comme élevée). Les verres de chalcogénures, grâce à leurs structures désordonnées, présentent naturellement un λ bas mais sont trop résistifs (à l'opposé des matériaux thermoélectriques classiques dont on cherche à diminuer la conductivité thermique).

Dans ce travail, deux stratégies ont été mises en place afin d'abaisser la résistivité électrique et d'augmenter ainsi les performances thermoélectriques des verres de chalcogénures. En nous focalisant sur les verres de tellures, nous avons d'abord cherché à modifier leur composition et ajouter des éléments métalliques tels que Cu. La substitution de Te par Se dans le système Cu-As-Te a également permis d'augmenter la stabilité en température. Finalement pour des matériaux vitreux, un ZT maximum de l'ordre de 0,1 a été obtenu à 375K, pour le composé $Cu_{30}As_{10}Te_{54}Se_6$.

La seconde solution consiste en une vitrocéramisation de ces verres : en profitant du mélange de matériau vitreux et de matériau cristallin, il est possible de tirer parti des propriétés de chacun (respectivement une conductivité thermique basse et une résistivité électrique basse) et d'augmenter le facteur ZT . En optimisant les vitrocéramiques de la composition $Cu_{15}As_{30}Te_{55}$, nous avons pu obtenir un ZT proche de 0,2 à 375K. L'évolution des propriétés en fonction de la fraction cristalline et de la microstructure n'est toutefois pas facile à prédire, ce qui nous a également mené à la mise en place d'un modèle de transport dans les composites biphasés, donnant quelques indications sur les directions à suivre pour finalement améliorer ces matériaux davantage.

Abstract (English version) :

Thermoelectrics are materials capable of converting thermal energy into electrical energy through Seebeck effect, and vice-versa through Peltier effect. By using these two phenomena, it becomes possible to salvage heat loss from most human activities (industries, cars,...) or on the other side, to efficiently and silently produce cold. To obtain an efficient material, it is necessary to look for materials that simultaneously possess a low electrical resistivity, a low thermal conductivity and a high thermoelectric power α (or Seebeck coefficient). In other words, it is possible to show that we need to optimize the figure of merit $ZT = \alpha^2.T/\rho.\lambda$ (a ZT as high as 1 can be considered as efficient). Chalcogenide glasses, due to favorably disordered structures, exhibit a naturally low thermal conductivity, but have a too high electrical resistivity (oppositely to classical thermoelectrics of which we seek to lower the thermal conductivity).

In this work, two strategies were set up into lowering electrical resistivity and then further enhance the thermoelectric performance of chalcogenide glasses. Focusing on telluride glasses, we firstly tried to modify their composition and add metallic elements such as copper. Substituting Te par Se in the ternary system Cu-As-Te allowed increasing their thermal stability. For vitreous materials, we finally obtained a maximal ZT around 0.1 at 375K, for the compound $Cu_{30}As_{10}Te_{54}Se_6$.

The second solution consists in partially crystallizing these glasses: by taking advantage of the favorable properties of each phase (the low thermal conductivity of the glassy phase and the low electrical resistivity of the crystalline phase), the figure of merit can be raised. By optimizing glass-ceramics of composition $Cu_{15}As_{30}Te_{55}$, a ZT close to 0.2 at 375K has been obtained. However, predicting how the thermoelectric properties evolve with crystalline fraction or microstructure is complex. That led us to set up a transport model for two-phases composites, giving finally some insights to further improve these materials.