



HAL
open science

Élaboration de monocristaux de la solution solide $\text{Bi}_{40}\text{Te}_{54}\text{Se}_6$ par les méthodes Bridgman et "travelling heater method": influence de la méthode d'élaboration sur les propriétés thermoélectriques

Daniel Perrin

► **To cite this version:**

Daniel Perrin. Élaboration de monocristaux de la solution solide $\text{Bi}_{40}\text{Te}_{54}\text{Se}_6$ par les méthodes Bridgman et "travelling heater method": influence de la méthode d'élaboration sur les propriétés thermoélectriques. Matériaux. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995. Français. NNT : 1995INPL130N . tel-01751664

HAL Id: tel-01751664

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751664v1>

Submitted on 1 Mar 2023

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

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



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>



THESE

(M) 1995 PERRIN, D.

présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'I.N.P.L.

Spécialité : Science et Génie des Matériaux

par

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

Daniel PERRIN

**ELABORATION DE MONOCRISTAUX DE LA SOLUTION SOLIDE $\text{Bi}_{40}\text{Te}_{54}\text{Se}_6$
PAR LES METHODES BRIDGMAN ET "TRAVELLING HEATER METHOD"**

**INFLUENCE DE LA METHODE D'ELABORATION
SUR LES PROPRIETES THERMOELECTRIQUES**

soutenue publiquement le 30 octobre 1995 devant la commission d'examen

Membres du jury :

M. :	A. GEORGE	Président
MM. :	R. TRIBOULET	Rapporteur
	P. SCHLICKLIN	Rapporteur
	A. THOMY	Examineur
	S. SCHERRER	Examineur
	H. SCHERRER	Examineur

Ce travail a été réalisé dans le cadre des fonctions d'ingénieur que j'ai le plaisir d'exercer au Laboratoire de Métallurgie Physique et Science des Matériaux (L.M.P.S.M.) de l'Ecole des Mines de Nancy.

Je remercie avant tout Monsieur le Professeur Stanislas Scherrer qui est à l'origine des travaux sur la thermoélectricité au L.M.P.S.M.. Il m'a accueilli dans son équipe de recherche et a dirigé cette étude. Sa compétence et ses connaissances m'ont permis de la mener à bien. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordée lors de la réalisation de ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Amand George, Directeur de Recherche au C.N.R.S. et Directeur du L.M.P.S.M. pour son soutien et pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury.

Monsieur Robert Triboulet, Ingénieur de Recherche au Laboratoire C.N.R.S. de Meudon-Bellevue, a accepté de m'accueillir et de me prodiguer des conseils avisés lors des déplacements que j'ai eu à effectuer dans son laboratoire. Il a témoigné de l'intérêt pour ce travail, a accepté de le juger et d'y apporter des remarques. Je l'en remercie très sincèrement.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur Philippe Schlicklin, Ingénieur au Laboratoire de Recherche de Pont à Mousson, qui n'a cessé, malgré ses diverses activités, de manifester un vif intérêt pour ce sujet et qui a accepté d'être rapporteur de cette thèse.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur André Thomy, Directeur de Recherche et à Monsieur le Professeur Hubert Scherrer qui ont accepté de consacrer de leur temps pour examiner ce travail.

Je remercie très sincèrement Madame Anne Dauscher et Monsieur Bertrand Lenoir pour leur aide précieuse et leurs utiles conseils.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à toute l'équipe thermoélectricité : Annabelle, Carole, Claude, Rocio, Sylvain, Xavier mais aussi à Marie-Odile, Gabriel, Pierre et les collègues du L.M.P.S.M. pour l'amitié qu'ils m'ont témoignée.

A ma femme et mes enfants.

A mes parents.

Sommaire

CHAPITRE I : Introduction

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

<i>1. Introduction</i>	11
<i>2. Influence des propriétés de transport sur les performances thermoélectriques</i>	11
2.1. La conductivité thermique	11
2.2. Pouvoir thermoélectrique et conductivité électrique	13
2.3. Le facteur de mérite	14
<i>3. Diagramme de phase des solutions solides Bi,Te,Se</i>	17
<i>4. Propriétés cristallines des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$</i>	17
<i>5. Les dopants possibles dans les solutions solides à base de Bi_2Te_3</i>	19
5.1. Ionisation des dopants donneurs d'électrons	21
5.2. Diffusivité dans les solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$	21
5.3. Solubilité dans les solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$	22
5.4. Activité électronique et site occupé par le dopant	22
5.5. Le réseau cristallin et les grandeurs thermoélectriques	23
<i>6. Propriétés de transport des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$</i>	24
6.1. La structure lamellaire	24
6.2. La structure de bande	24
<i>7. Quelques résultats typiques</i>	25

CHAPITRE III : Méthodes de croissance usuelles et homogénéité des lingots

<i>1. La méthode Bridgman-Stockbarger</i>	29
1.1. Description	29
1.2. Quelques résultats bibliographiques	31
<i>2. La fusion de zone</i>	33
2.1. Description	33
2.2. Distribution théorique d'un soluté dans un lingot	33
2.3. Quelques résultats bibliographiques	34
<i>3. La méthode Czochralski</i>	35

3.1. Description.....	35
3.2. Quelques résultats bibliographiques.....	37
4. Influence de la méthode de croissance sur les grandeurs thermoélectriques.....	38
5. Remarques sur la solidification des solutions solides $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$	39
5.1. Inhomogénéités en composition.....	39
5.2. Influence de la vitesse de croissance sur l'homogénéité des lingots.....	39
5.3. Choix des méthodes de croissance.....	40

CHAPITRE IV : Elaboration de la solution solide S10 et caractérisation physico-chimique des lingots

1. Introduction.....	44
2. Préparation des ampoules de croissance et des matériaux.....	44
3. Elaboration des lingots par la méthode Bridgman-Stockbarger et caractérisation.....	45
3.1. Croissance et techniques de caractérisation.....	45
3.2. Evolution de la composition le long des lingots.....	47
3.2.1. Les lingots dopés S10 + Br.....	47
3.2.2. Les lingots S10 + Te.....	53
3.3. Conclusion.....	53
4. La méthode T.H.M.....	56
4.1. Principe de la méthode.....	41
4.2. Le diagramme de phase.....	42
4.3. Détermination des conodes et de la courbe d'isoconcentration.....	59
5. Mise en œuvre de la méthode T.H.M.....	61
5.1. Le four de croissance.....	61
5.2. Préparation du lingot source.....	63
5.3. Support de germination et puits thermique dans l'ampoule.....	64
6. Elaboration des lingots par la méthode T.H.M. et résultats.....	67
6.1. Influence du puits sur la hauteur de la zone au cours de la croissance.....	68
6.2. Influence du germe sur le nombre de grains dans le lingot cristallisé.....	69
6.3. Analyse par microsonde le long des lingots T0, T0' et T1.....	71
6.4. Observations et mesures effectuées sur un plan clivé le long du lingot T1.....	71
7. Résumé.....	77

CHAPITRE V : Techniques de recuit et de caractérisation thermoélectrique

1. Traitement thermique des échantillons	79
2. Techniques de caractérisation	81
2.1. Brasage des échantillons	81
2.2. Caractérisations thermoélectriques à 300 K.....	82
2.2.1. Mesure de résistivité électrique.....	82
2.2.2. Mesure du coefficient de Seebeck	82
2.2.3. Mesure de la conductivité thermique	84
2.3. Mesures électriques en fonction de la température	85
2.3.1. Principe	85
2.3.2. Dispositif de mesure.....	86
2.4. Calcul d'erreurs	88
2.5. Mesures thermoélectriques en fonction de la température.....	90

CHAPITRE VI : Caractérisation thermoélectrique

1. Caractérisation des lingots cristallisés par la méthode Bridgman-Stockbarger.....	92
1.1. Cas du matériau S10 ayant la composition du pseudo-binaire.....	92
1.1.1. Caractérisation le long des lingots B0 et B2 à 300 K	92
1.1.2. Influence du brome sur les propriétés thermoélectriques	95
1.1.3. Mesure de Z en fonction de la température sur le lingot B2.....	100
1.2. Cas des lingots S10 riches en tellure	100
1.3. Discussion des résultats obtenus sur les lingots Bridgman-Stockbarger	106
2. Caractérisation des lingots cristallisés par la méthode T.H.M.	113
2.1. Caractérisation des lingots bruts à température ambiante.....	113
2.2. Coefficient de partage de l'excès de tellure après recuits.....	115
2.3. Caractérisation des échantillons saturés de tellure par recuits.....	118
2.3.1. Etude des propriétés électriques de 100 K à 300 K.....	118
2.3.2. Grandeurs électriques et thermoélectriques à température ambiante	123
3. Conclusion	123
3.1. Influence de la méthode de croissance.....	124
3.2. Influence du dopant	125

CHAPITRE VII : Analyse des résultats

<i>1. Propriétés de transport</i>	128
<i>2. Approche théorique de l'analyse des résultats</i>	128
<i>3. Modélisation des propriétés de transport</i>	133
3.1. Le modèle.....	133
3.2. Résultats de la modélisation	135
<i>4. Conclusion</i>	135
CONCLUSION GÉNÉRALE	138
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	141
ANNEXES	146

Liste des symboles utilisés

α	coefficient de Seebeck
B	champ magnétique
C_0	concentration initiale de soluté dans le mélange
C_L	concentration de soluté dans le liquide
C_S	concentration de soluté dans le solide
D	coefficient de diffusion du soluté
δ	épaisseur de la couche de diffusion
E	énergie des porteurs de charge
e	charge de l'électron ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C)
F_n	intégrale de Fermi d'ordre n
G	gradient thermique
Γ	fonction Gamma
h	constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s)
\hbar	$\hbar = h / 2\pi$
η	énergie réduite des porteurs de charge
k_B	constante de Boltzman ($1,381 \cdot 10^{-23}$ J.K ⁻¹)
k_0	coefficient de partage à l'équilibre
k_e	coefficient de partage effectif
L	nombre de Lorenz
ξ	facteur de Lorenz
λ	conductivité thermique totale
λ_R	conductivité thermique de réseau
λ_e	conductivité thermique électronique
m_{ii}^*	masse effective
m_0	masse de l'électron libre ($9,110 \cdot 10^{-31}$ kg)
m_d	masse effective de densité d'états
μ	mobilité des porteurs
μ_c	mobilité des porteurs dans un semiconducteur intrinsèque
n	concentration de porteurs de charge
R_H	coefficient de Hall
r_H	facteur de Hall
ρ	résistivité électrique
s	paramètre de diffusion des porteurs de charge
σ	conductivité électrique

T	température absolue
T_F	température de fusion
τ	temps de relaxation
τ_0	constante de temps de relaxation
V	vitesse de croissance
x	fraction cristallisée d'un lingot
ξ	niveau de Fermi réduit
Z	facteur de mérite thermoélectrique

Chapitre I

Introduction

Les matériaux thermoélectriques permettent la conversion de l'énergie thermique en énergie électrique et inversement. Depuis la découverte des phénomènes thermoélectriques, le développement de la thermoélectricité a connu une évolution irrégulière.

En 1822, Thomas Seebeck [1] découvrit qu'un apport d'énergie thermique à la jonction de deux matériaux électriquement conducteurs et de nature différente créait une différence de potentiel. Ce phénomène, nommé effet Seebeck a d'abord été utilisé pour les thermocouples. Il constitue la base de la thermoélectricité.

L'effet opposé fut mis en évidence par le physicien français Jean Peltier [2] : en 1834, il montra que le passage d'un courant électrique continu, dans une succession de conducteurs de natures différentes, créait une différence de température entre les jonctions successives. Il s'établissait ainsi un transfert de chaleur de la jonction "froide", qui absorbe de la chaleur, à la jonction "chaude" qui la rejette.

Il a fallu attendre 1930 pour que Ioffe à Leningrad, fasse renaître l'intérêt pour la thermoélectricité en développant des matériaux thermoélectriques semiconducteurs à la base des applications actuelles.

Selon leurs utilisations, nous distinguons deux catégories :

- à haute température (700 - 800 K), les thermoéléments sont utilisés en qualité de générateur d'électricité. Ils sont essentiellement constitués de tellure de plomb, de disiliciure de fer ou de l'alliage silicium - germanium. Cette première catégorie est notamment utilisée pour alimenter en électricité les sondes spatiales, en relais avec les panneaux solaires. Dans ce cas, la source chaude est alimentée par un petit réacteur nucléaire.

- à basse et moyenne température (200 - 500 K), le tellure de bismuth et ses dérivés sont utilisés tant pour la génération d'électricité que pour la réfrigération thermoélectrique. Nous pouvons citer les travaux de Goldsmid [3], qui le premier a montré la possibilité de la réfrigération thermoélectrique. Dans ce domaine, la thermoélectricité s'est maintenue pour des applications de refroidissement ponctuel et connaît depuis une quinzaine d'années un développement régulier pour répondre à des besoins de plus en plus diversifiés.

Depuis quelques années, le laboratoire a développé un programme de recherche concernant les matériaux semiconducteurs utilisés pour la production de froid. Les études menées sur les composés Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 ont été étendues aux matériaux type p et type n obtenus respectivement à partir des systèmes ternaires (Bi,Sb,Te) et (Bi,Te,Se). L'objectif est d'obtenir des matériaux de référence, à partir desquels les propriétés thermoélectriques peuvent être optimisées.

Le présent travail concerne l'étude de la solution solide $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$ notée S10, car constituée de 10 % de Bi_2Se_3 et 90 % de Bi_2Te_3 . Nous nous sommes particulièrement attachés

à analyser l'influence de la méthode de croissance sur les propriétés de transport et donc sur les performances thermoélectriques du matériau.

Dans le chapitre II, nous rappelons rapidement les propriétés générales des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ et nous faisons le point sur les données de la littérature.

Le chapitre III donne une description brève des méthodes de croissance les plus souvent utilisées dans le cas des solutions solides (Bi,Te,Se). A partir des données bibliographiques typiques présentées, il est possible de relier les conditions de croissance et l'homogénéité en composition le long d'un lingot. Ceci permet notamment d'apporter des données utiles quant au choix de la méthode d'élaboration des cristaux.

Le chapitre IV concerne l'élaboration de la solution solide S10 proprement dite, soit par la méthode Bridgman-Stockbarger, soit par "Travelling Heater Method" (T.H.M.). Dans un premier temps, nous présentons les résultats d'analyse de l'homogénéité en composition des lingots élaborés par Bridgman-Stockbarger, dopés au brome ou par excès de tellure. La suite du chapitre est consacrée à la détermination du diagramme de phase, en vue d'élaborer la solution solide S10 par T.H.M.. La mise en œuvre de cette méthode est décrite en détail pour mettre en évidence les paramètres importants à contrôler au cours de l'expérience.

Après avoir rappelé la technique de recuit de saturation, qui permet d'obtenir des échantillons présentant des écarts à la stœchiométrie, le chapitre V décrit les techniques de mesure des paramètres thermoélectriques de ces échantillons.

L'ensemble des résultats expérimentaux de caractérisation thermoélectrique permet de discuter du comportement des propriétés de transport le long de lingots bruts cristallisés soit par la méthode Bridgman-Stockbarger, soit par T.H.M. (chapitre VI). La détermination du solidus en terme de concentration de porteurs est également abordée.

L'analyse plus fine des résultats obtenus à partir d'échantillons ayant la composition de la ligne solidus (écart à la stœchiométrie maximal) ainsi qu'un essai de modélisation des propriétés de transport sont présentés dans le chapitre VII, avant la conclusion générale.

Chapitre II

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

- 1. Introduction*
- 2. Influence des propriétés de transport sur la qualité d'un matériau thermoélectrique*
- 3. Diagramme de phase des solutions solides Bi,Te,Se*
- 4. Propriétés cristallines des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$*
- 5. Les dopants possibles dans les solutions solides à base de Bi_2Te_3*
- 6. Propriétés de transport des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$*
- 7. Quelques résultats typiques*

1. Introduction

Les phénomènes physiques déterminés par le mouvement des charges électriques sous l'action de champs ou sous l'action de différences de température sont appelés effets de transport. Les propriétés thermoélectriques font partie des propriétés de transport et la performance d'un matériau thermoélectrique est déterminée par le facteur de mérite Z qui doit être le plus élevé possible. Il dépend du coefficient de Seebeck α , de la résistivité électrique ρ et de la conductivité thermique λ (annexe 1) et est défini selon :

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

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

2. Influence des propriétés de transport sur les performances d'un matériau thermoélectrique

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

2.1. La conductivité thermique

Dans le cas des matériaux thermoélectriques à base de Bi_2Te_3 , la conductivité thermique totale λ est constituée de trois composantes : la conductivité thermique de réseau λ_R , la conductivité thermique électronique λ_e et la conductivité bipolaire λ_b , soit : $\lambda = \lambda_R + \lambda_e + \lambda_b$.

Drable [4] et Goldsmid [5] montrent que la contribution de λ_R est importante dans les semiconducteurs covalents. Spitzer [6] et Slack [7] constatent que λ_R est faible lorsque le nombre d'atomes dans la maille est important. Keyes [8] propose une relation pour estimer λ_R , soit :

$$\lambda_R = \frac{B}{T} \frac{T_F^{3/2} \rho^{2/3}}{A^{7/6}} \quad (\text{II.2})$$

avec :

$$B = \frac{R^{3/2}}{3 \gamma^2 \epsilon_m^3 N_0^{1/3}} \quad (\text{II.3})$$

où T_F : la température de fusion,
 ρ : la densité du composé,
 A : la masse atomique moyenne,

- T : la température,
- R : la constante des gaz parfaits,
- N_0 : le nombre d'Avogadro,
- γ : la constante de Grüneisen,
- ϵ_m : la constante de réseau.

La figure II.1 représente les variations du produit $(\lambda_R T)$ en fonction du facteur $(T_m^{3/2} \rho^{2/3} A^{-7/6})$ pour différents matériaux. Cette figure montre que les alliages à base du système (Bi,Te), ainsi que Se et Sb sont des matériaux à faible conductivité thermique de réseau.

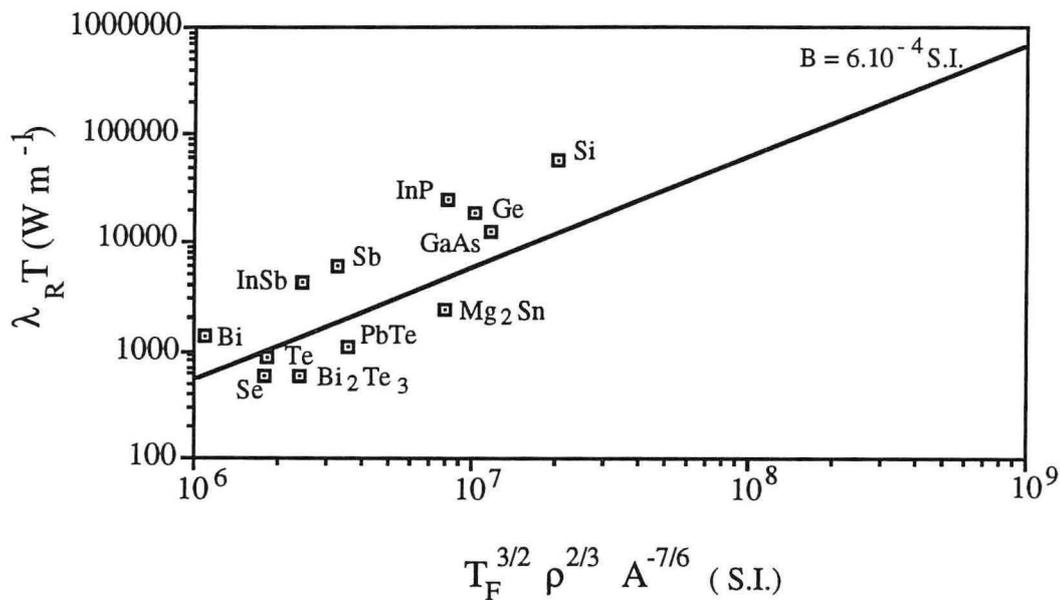


Figure II.1 : Conductivité thermique de réseau en fonction de la température de fusion, de la densité et de la masse atomique selon la relation de Keyes

Pour présenter une faible conductivité thermique de réseau, le matériau doit donc avoir une masse atomique élevée et un point de fusion bas. Selon Liebfied et Schlöman [9] la température de Debye doit également être basse. D'après Ioffe [10,11], la conductivité thermique de réseau peut aussi être diminuée en alliant des composés isomorphes tels que Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 .

La conductivité thermique électronique λ_e résulte du mouvement des porteurs de charge. Sa contribution est importante dans les semiconducteurs dégénérés ou semi-dégénérés. La loi de Wiedmann-Franz établit que la conductivité thermique est proportionnelle au produit de la conductivité électrique σ par la température T, d'où :

$$\lambda_e = L \sigma T \quad (II.4)$$

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

La conductivité thermique bipolaire λ_b , troisième composante de la conductivité thermique, se manifeste par la diffusion de paires électrons-trous. Elle n'apparaît que dans le domaine intrinsèque. La recombinaison des paires électrons-trous libère une énergie du même ordre de grandeur que la largeur de la bande interdite du réseau. Cette contribution bipolaire est significative dans les semiconducteurs à faible gap, comme Bi_2Te_3 .

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

2.2. Pouvoir thermoélectrique et conductivité électrique

La statistique classique (annexe II.8) ne peut être appliquée aux matériaux dégénérés ou semi-dégénérés. Néanmoins, elle peut être utilisée en première approche pour le calcul des grandeurs thermoélectriques.

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

$$\alpha = - \frac{k_B}{e} \left(\frac{5}{2} + s - \xi \right) \quad (\text{II.5})$$

- où :
- le signe négatif se réfère au transport par électrons,
 - k_B est la constante de Boltzmann,
 - ξ représente le niveau de Fermi réduit, défini par :

$$\xi = \frac{E_F}{k_B T} \quad (\text{II.6})$$

E_F étant le niveau de Fermi

- s représente le paramètre caractéristique du mode de diffusion des porteurs de charge. Il est représentatif du libre parcours moyen des porteurs, ou ce qui revient au même du temps de relaxation τ , en fonction de leur énergie E exprimée en joule :

$$\tau = \tau_0 E^s \quad (\text{II.7})$$

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

Dans le cas de la diffusion par les phonons acoustiques, $s = \frac{1}{2}$; par les phonons optiques, $s = -\frac{1}{2}$; par les impuretés ionisées, $s = \frac{3}{2}$.

L'origine des énergies est prise au bas de la bande de conduction et les énergies sont comptées positivement vers l'intérieur de celle-ci.

Il apparaît donc que le coefficient de Seebeck diminue en valeur absolue lorsque le niveau de Fermi monte dans la bande de conduction ou descend dans la bande de valence. Les fortes concentrations de porteurs s'opposent donc à l'obtention d'un facteur de mérite élevé.

* La conductivité électrique s'écrit :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = n e \mu \quad (\text{II.8})$$

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

De fortes concentrations de porteurs seraient souhaitables, si leur mobilité ne devenait alors trop faible. Il est donc nécessaire de trouver un compromis pour ajuster la concentration de porteurs. Les valeurs habituellement utilisées sont de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} . Elles correspondent donc à des semiconducteurs semi-dégénérés.

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

2.3. Le facteur de mérite

La statistique de Fermi-Dirac permet d'exprimer les grandeurs thermoélectriques et donc le quantité ZT en fonction du niveau de Fermi. Par cette méthode applicable aux semiconducteurs tant dégénérés que semi-dégénérés, il est possible de définir la concentration de porteurs optimale, nécessaire à l'obtention d'un facteur de mérite élevé.

Le calcul décrit par Rowe et Bhandari [12] prend également en compte le paramètre s , caractéristique du mode de diffusion.

La quantité ZT obtenue par la statistique de Fermi-Dirac s'exprime par :

$$ZT = \frac{\left[\xi - \left(s + \frac{5}{2} \right) \right]^2}{(\beta \exp \xi)^{-1} + \left(s + \frac{5}{2} \right)} \quad (\text{II.9})$$

avec :

$$\beta = \text{cte} \frac{\mu_c}{\lambda_R} \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2} T^{5/2}$$

où - m_0 est la masse de l'électron libre,

- m^* est la masse effective,

- μ_c est la mobilité des porteurs pour un semiconducteur intrinsèque,

- la constante est égale à $5,74 \cdot 10^{-12}$ en unités CGS.

Le facteur β ne dépend que des propriétés de transport intrinsèques dans le matériau. Par conséquent, pour un paramètre de diffusion donné, il est possible de faire varier le niveau de Fermi réduit dans la relation (II.9) et ainsi d'obtenir la valeur maximale de ZT et le niveau de Fermi correspondant.

Sur les figures II.2a, II.2b et II.2c sont représentés les résultats des calculs de ZT (ξ) obtenus pour diverses valeurs de s et β .

Pour les matériaux thermoélectriques connus, β est toujours inférieur à 0,5. Ainsi, il apparaît que la valeur de ZT est maximale lorsque $\xi \in [-1; 1]$. Dans ces conditions, la concentration de porteurs est supérieure à 10^{19} cm^{-3} . Le matériau optimisé est effectivement semi-dégénéré.

En conclusion, la valeur de ZT ne peut être élevée que si β est grand, c'est à dire si le rapport $\frac{\mu_c}{\lambda_R}$ est grand. Ceci confirme la nécessité d'élaborer des matériaux qui présentent d'une part, une faible conductivité thermique de réseau et d'autre part une grande mobilité électronique. La première condition ne peut être remplie qu'en incorporant du sélénium au tellure de bismuth. La seconde condition ne sera satisfaite que si les matériaux présentent une bonne qualité cristalline. La méthode d'élaboration doit donc être bien adaptée.

Compte tenu des résultats typiques concernant la caractérisation thermoélectrique (chapitre II.7), la croissance de monocristaux de composition $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$ appelée S10, devrait nous permettre d'obtenir un matériau thermoélectrique performant.

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

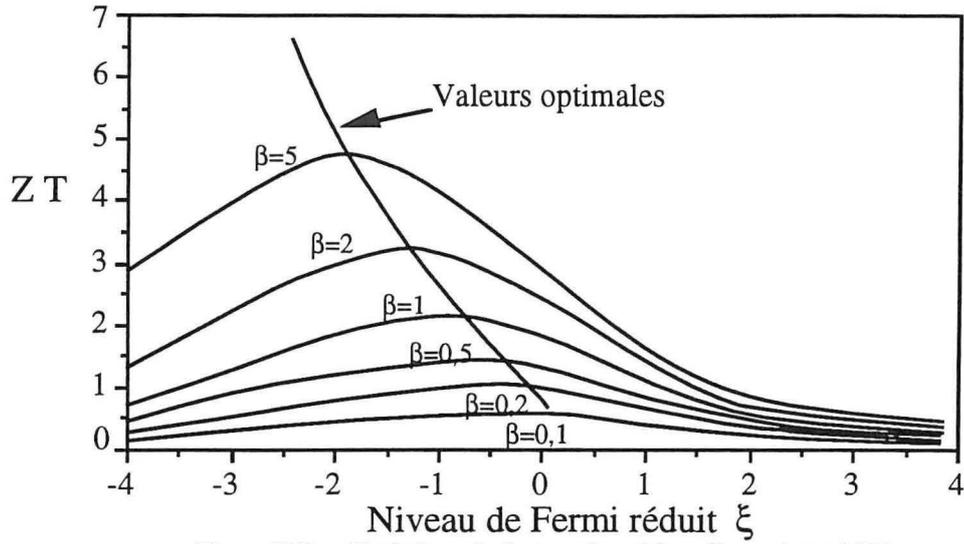


Figure II.2 a : Variations du facteur de mérite adimensionnel ZT en fonction du niveau de Fermi réduit ξ pour $s = -0,5$

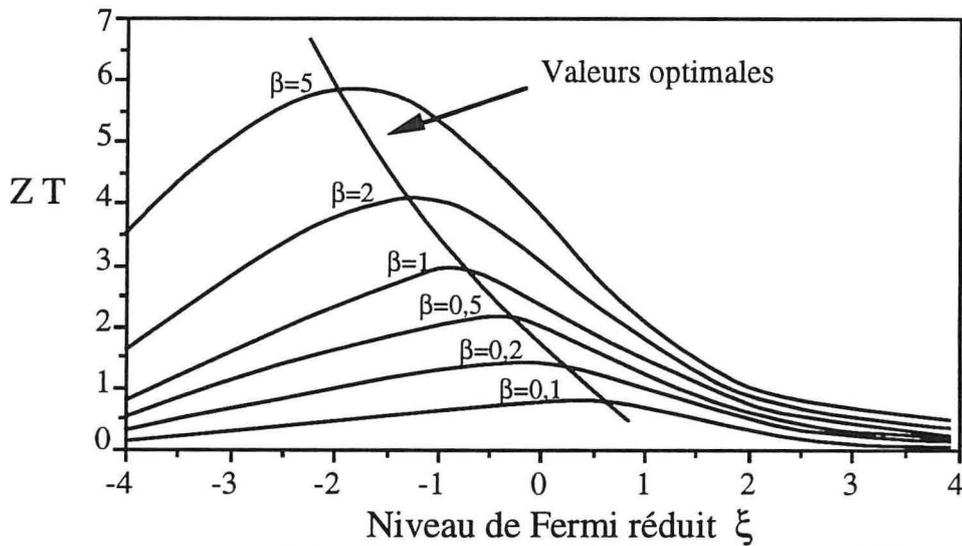


Figure II.2 b : Variations du facteur de mérite adimensionnel ZT en fonction du niveau de Fermi réduit ξ pour $s = 0,5$

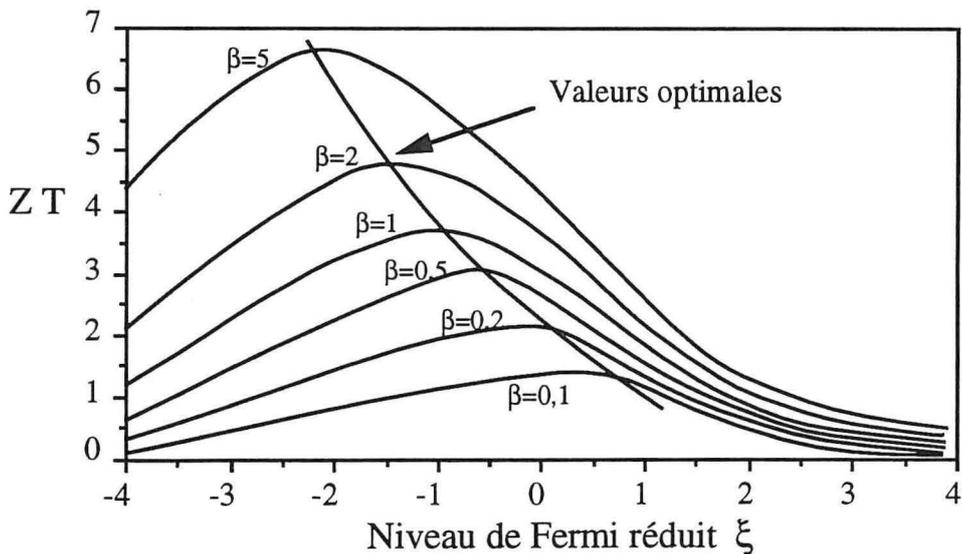


Figure II.2 c : Variations du facteur de mérite adimensionnel ZT en fonction du niveau de Fermi réduit ξ pour $s = 1,5$

3. Diagramme de phase des solutions solides Bi,Te,Se

Le diagramme ternaire (Bi,Te,Se), représenté sur la figure II.3, décrit l'existence de deux composés de base: Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 . Les points de fusion congruente sont respectivement 585,5 °C et 706 °C. Satterthwaite [13] et Fleurial [14] ont montré que la conductivité électrique de Bi_2Te_3 est de type p lorsque le mélange initial est stœchiométrique. Des cristaux de type n peuvent être obtenus à partir d'un mélange dont la concentration atomique en tellure est supérieure à 62,5 %.

L'observation de ce diagramme fait également apparaître que ces deux composés sont solubles en toutes proportions. La section pseudo-binaire qui les joint a été déterminée par Mc Hugh et Tiller [15] par Analyse Thermique Différentielle (A.T.D.), mais les vitesses de croissance des échantillons utilisés étant très élevées, leurs résultats nous ont paru discutables.

Ces mesures ont été reprises au laboratoire [16], à partir d'échantillons dont la température d'élaboration était rigoureusement connue, d'une part pour affiner la détermination des températures du liquidus et du solidus sur le pseudo-binaire $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$, mais aussi pour déterminer la température de la nappe du liquidus, située du côté riche en tellure et ainsi construire les isothermes dans cette partie du diagramme.

Ainsi, sur le pseudo-binaire, l'isotherme 591 °C coupe le solidus et le liquidus à des concentrations molaires respectivement égales à : $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$ et $Bi_2(Te_{0,943}Se_{0,057})_3$. Ainsi, pour S10, le coefficient de partage $k_0 = \frac{c_s}{c_l}$ par rapport à Bi_2Se_3 , est égal à 1,74.

4. Propriétés cristallines des solutions solides $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$

Les solutions solides $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$ ont la structure cristallographique d'une roche, la tétradymite Bi_2Te_2S [17] et cristallisent dans le système $R\bar{3}m$. La maille élémentaire, représentée sur la figure II.4a est rhomboédrique.

Il est commode de représenter cette structure par une maille hexagonale (figure II.4b), dont l'axe c est perpendiculaire à la séquence de cinq plans (un quintet). Cette maille est constituée de trois quintets.

Toutes les couches constituées d'un seul type d'atomes sont perpendiculaires à l'axe d'ordre 3 et s'alternent selon la séquence :



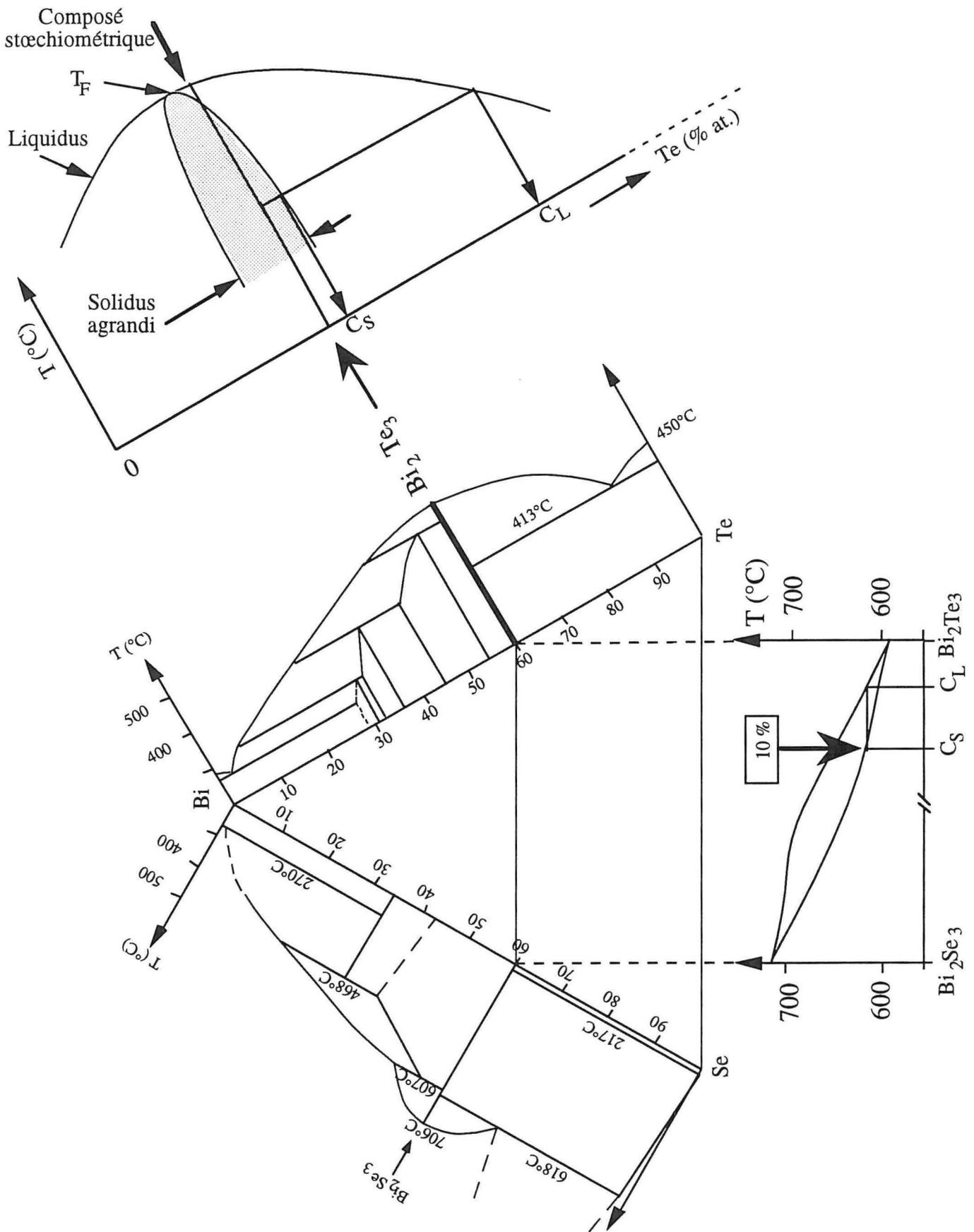


Figure II.3 : Diagramme ternaire de la solution solide $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$

L'environnement des différents atomes Te(1) et Te(2) justifie la distinction entre les deux sites : les atomes de Te(2) ont pour plus proches voisins six atomes de Bi à égales distances, alors que les Te(1) sont entourés de trois atomes de Bi et de trois atomes de Te(1). Il semble que les atomes de sélénium se substituent prioritairement aux atomes de Te(2), placés sur des sites énergétiquement favorables.

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

$$a = 4,3835 \text{ \AA} \text{ et } c = 30,360 \text{ \AA} [18]$$

$$a = 4,1340 \text{ \AA} \text{ et } c = 28,546 \text{ \AA} [19, 20, 21]$$

La contraction moyenne de la maille, observée lorsque le sélénium se substitue au tellure, est également visible pour $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$ dont les paramètres, à température ambiante, ont pour valeur :

$$a = 4,370 \text{ \AA} \quad c = 30,300 \text{ \AA}$$

Elle s'explique par le fait que le sélénium a un rayon atomique (1,98 Å) inférieur à celui du tellure (2,21 Å).

Les liaisons atomiques Bi - Te(1) et Bi - Te(2) sont de type covalent, tandis que, entre les quintets, la liaison Te(1) - Te(1) est de type Van der Waals [4, 22]. Elle a pour longueur 3,627 Å. La faiblesse de cette liaison confère à ces solutions solides une grande facilité de clivage perpendiculairement à l'axe ternaire.

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

5. Les dopants possibles dans les solutions solides à base de Bi_2Te_3

Devant la difficulté à contrôler les écarts à la stœchiométrie, de nombreux auteurs (tableau II.1) ont ajusté empiriquement la concentration de porteurs en utilisant des dopants. Néanmoins, les conditions opératoires sont trop souvent éludées et les concentrations effectives de dopant sont peu contrôlées. De plus, faute de matériaux de référence, les effets des dopants sur les caractéristiques thermoélectriques sont souvent mal décrits.

En vue d'élaborer la solution solide S10, avec un dopant de type donneur, rappelons les conditions nécessaires à un dopage efficace et durable :

- l'énergie d'ionisation du dopant doit être faible,
- le dopant ne doit pas diffuser dans le solide,
- le dopant doit être soluble dans le matériau,

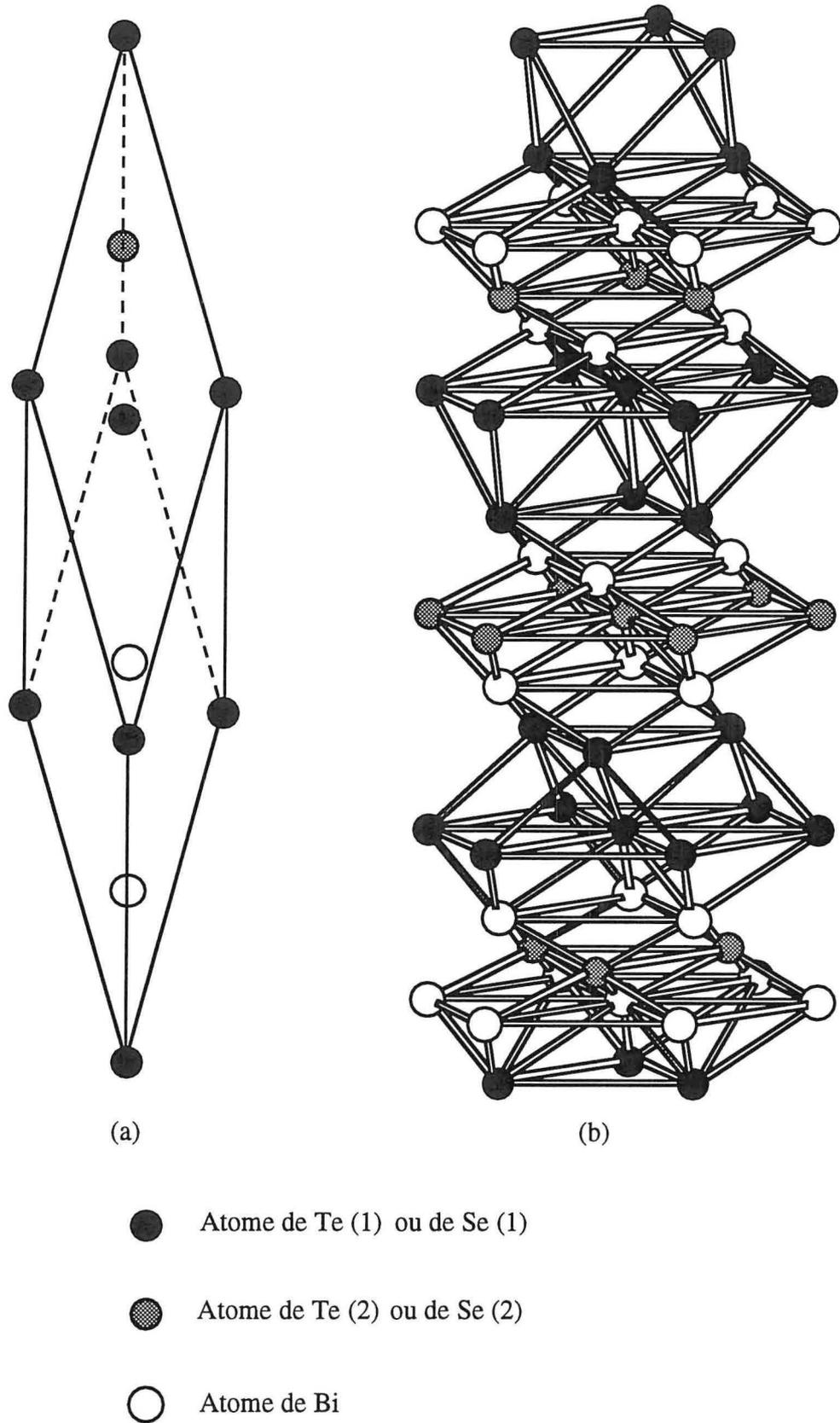


Figure II.4 : Maille rhomboédrique (a) et maille hexagonale (b) des solutions solides ternaires Bi-Te-Se

- le dopant doit présenter une grande activité électronique,
- le réseau cristallin ne doit pas être trop déformé par le dopant,
- la ségrégation doit être faible lors de la solidification.

Voyons plus en détail les données bibliographiques qui apportent des précisions sur ces critères.

5.1. Ionisation des dopants donneurs d'électrons

Les dopants ne peuvent être actifs que si leur énergie d'ionisation est faible. Pour élaborer des lingots type n, le choix se porte naturellement sur les halogènes. Leur énergie d'ionisation dans Bi_2Te_3 est de l'ordre de 1 meV [23]. Elle est donc très faible devant le gap (200 meV).

5.2. Diffusivité dans les solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$

Afin d'éviter au cours du temps une dégradation des caractéristiques thermoélectriques des matériaux, il est indispensable que les constituants ne subissent aucune migration, ni sous l'effet d'une élévation de température, ni en présence d'un champ électrique.

La diffusion des halogènes dans Bi_2Te_3 à l'état solide est faible [23]. Pour l'iode, selon l'axe perpendiculaire au plan de clivage, on note à 400 °C : $D_{\perp} = 3.10^{-13} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et selon l'axe parallèle au plan de clivage $D_{//} = 6.10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Même sous champ électrique, la diffusion reste insignifiante.

Ces dopants sont mélangés aux constituants du lingot sous forme de composés. Les halogénures alcalins, trop stables, n'apportent pas d'effet de dopage dans Bi_2Te_3 [23]. Les métaux de transition, associés à un halogène, ont été utilisés par plusieurs auteurs [24, 25]. Les mesures de leurs coefficients de diffusion D , à 100 °C, ont montré que ces éléments sont à exclure [26]. C'est également le cas du cuivre : $D_{\perp} = 2.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et $D_{//} = 10^{-4} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ [24]. Nous constatons que le mécanisme de diffusion est très anisotrope mais surtout que ce métal se déplace entre les plans de clivage aussi facilement que dans un liquide. De ce fait, ces atomes se concentrent rapidement entre les quintets [27]. Ainsi, des dépôts macroscopiques de cuivre ont été retrouvés sur les plans de clivage [23].

Bien que la présence de sélénium réduise la diffusivité de ces métaux [23], leur utilisation est peu souhaitable dans $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$.

De nombreux auteurs (tableau II.1) utilisent les halogènes associés à l'antimoine ou au bismuth, car ces semi-métaux diffusent beaucoup moins que les métaux de transition. Stark [28] a constaté que des dispositifs constitués de thermoéléments dopés de cette manière aux halogènes ont gardé les mêmes caractéristiques pendant six ans à température ambiante.

Notons que le chlore, qui présente le rayon atomique le plus petit et la tension de vapeur la plus élevée, commence à diffuser à des températures supérieures à 200 °C.

5.3. Solubilité dans les solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$

Les diagrammes de phase, Bi_2Te_3 - halogène, ne sont pas connus. Cependant, on constate en utilisant Hg_2Cl_2 et SbI_3 que les grandeurs thermoélectriques tendent vers des valeurs asymptotiques lorsque leurs concentrations massiques excèdent 1500 ppm [29]. Au delà, l'excès de dopant est donc électroniquement inactif. On peut en déduire que cette concentration coïncide avec la limite de solubilité.

5.4. Activité électronique et site occupé par le dopant

Par des mesures de densité, Goldsmid [30] a vérifié que les halogènes (Cl, Br, I) se substituent au tellure dans Bi_2Te_3 . Gol'tsman [23] estime alors que ces atomes libéreraient chacun un électron.

Beckman [31], en dopant la solution solide $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$ avec BiI_3 montre que l'halogène est effectivement en substitution sur les sites de Te mais il estime son activité apparente seulement à 0,5 électron par atome. Les résultats de Bennett et Wiese [32] sembleraient confirmer ces résultats. Mais, compte tenu des conditions de croissance trop éloignées de l'équilibre thermodynamique, Golt'sman [23] émet des doutes sur leur fiabilité.

Abrikosov [33] a réalisé la croissance de la solution solide $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,96}\text{Se}_{0,04})_3$, dopée avec BiI_3 , SbI_3 et SbCl_3 . Avec le premier dopant, le matériau obtenu apparaît très résistif quelle que soit la teneur en dopant, car seule une fraction limitée de l'iode (en substitution sur des sites de tellure) serait active. L'activité globale serait là aussi égale à 0,5 électron par atome. Par contre, l'activité de SbI_3 et celle de SbCl_3 seraient égales à 1,5 électron par atome. Cette activité élevée, confirmée par Gordiakova [34], peut être due à l'importante solubilité de ces composés dans Bi_2Te_3 et ses alliages, mais aussi à la qualité cristalline du matériau qui, ne présentant pas de joint de grains, limite le rejet du dopant sous forme d'agrégats non actifs. Par ailleurs, Stark [28] observe, lors d'un recuit à 200 °C, l'évolution des paramètres thermoélectriques du ternaire $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,8}\text{Se}_{0,2})_3$ dopé avec du chlore. Il considère qu'au cours de cette opération, l'halogène initialement sur les sites de $\text{Te}^{(2)}$, est transféré soit sur les sites de $\text{Te}^{(1)}$ soit sur ceux de Bi. Dans le premier cas, un atome de dopant libèrerait trois électrons et seulement deux dans le second cas.

Face à ces résultats divergents, il est difficile de désigner le dopant le plus actif. Remarquons que les conditions de croissance variées, la présence ou non de microhétérogénéités, ainsi que les difficultés à déterminer les concentrations réelles de porteurs et les teneurs effectives de dopants, contribuent à la dispersion de ces données [23, 35].

5.5. Le réseau cristallin et les grandeurs thermoélectriques

Lorsque l'encombrement stérique de l'élément dopant est trop important, le réseau cristallin subit une distorsion. Mais, indépendamment de cet aspect géométrique, une impureté ionisée induit sur son environnement une importante polarisation. Ces deux phénomènes sont à l'origine de centres diffusants, qui réduisent la mobilité électronique et le coefficient de Seebeck. Mais selon le dopant, cette influence est plus ou moins sensible. Ainsi, Abrikosov [33] a constaté que pour des lingots de $Bi_2(Te_{0,96}Se_{0,04})_3$ dopés avec $SbCl_3$, l'augmentation de la teneur en dopant entraîne une décroissance modérée du coefficient de Seebeck. La décroissance est plus rapide lorsque le matériau est dopé avec SbI_3 .

De plus, Birkholtz [36] a montré, avec des alliages $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$, que la mobilité des porteurs de charge décroît lentement pour des teneurs croissantes en sélénium, lorsque le dopant est le brome. Par contre, ce facteur chute plus rapidement lorsque ce matériau est dopé avec l'iode. L'auteur explique cette observation par le fait que l'important rayon atomique de l'iode déforme davantage le réseau cristallin, lorsque celui-ci se contracte sous l'effet du sélénium. Le brome induit donc moins de perturbations que les autres halogènes. En outre, Ure [37] estime que les centres diffusants, induits par les halogènes, perturbent moins la mobilité des électrons à la température ambiante qu'à basse température.

En conclusion, le dopant qui répond le mieux aux critères cités précédemment semble être le brome. En effet, il paraît avoir une activité électronique assez bonne. Il n'est pas mobile dans le réseau et ne semble pas déformer la maille. Les résultats obtenus par Sotirova [38] confirment l'intérêt de cet halogène, puisque, parmi tous les dopants qu'elle a testés, le brome est effectivement le meilleur, lorsqu'il est utilisé sous forme de $SbBr_3$. Rappelons qu'il est essentiel d'éviter tout excès de dopant. Pour cela, l'idéal serait de définir les conditions dans lesquelles on peut élaborer un lingot dont la concentration de porteurs de type n est minimale. La synthèse, dans les mêmes conditions de lingots judicieusement dopés, devrait permettre d'obtenir des matériaux thermoélectriquement performants. Si cette démarche semble séduisante, sa mise en application est délicate car elle implique tout d'abord de savoir élaborer ces matériaux à fusion incongruente sous forme de lingots de caractéristiques uniformes. De plus, si nous voulons une bonne mobilité des porteurs, ces lingots doivent être à la fois monocristallins et macroscopiquement homogènes.

6. Propriétés de transport des solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$

Le comportement des solutions solides, du point de vue des propriétés de transport, résulte de deux faits essentiels : la structure cristallographique en feuillets et les particularités de la structure de bande.

6.1. La structure lamellaire

La structure lamellaire confère une forte anisotropie aux grandeurs thermoélectriques, comme la résistivité électrique et la conductivité thermique. Peu d'études ont été consacrées à l'anisotropie de ces solutions solides [39, 40]. Les résultats les plus récents ont été obtenus au laboratoire, pour les solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ avec $x = 0,025$ et $x = 0,050$ [16]. Le coefficient de Seebeck se comporte de façon quasi-isotrope. La résistivité électrique observée est fortement anisotrope. En effet, ρ_{33}/ρ_{11} est égal ou supérieur à 4. Les indices 11 et 33 font référence respectivement aux directions perpendiculaire et parallèle à l'axe c . En ce qui concerne la conductivité thermique, on constate que $\lambda_{33}/\lambda_{11} \approx 0,5$.

Ces résultats sont tout à fait similaires à ceux qui ont été observés avec le composé Bi_2Te_3 . D'une manière générale, on peut se rendre compte que les performances thermoélectriques des matériaux à base de (Bi,Te,Se) sont très sensibles à l'orientation cristalline.

6.2. La structure de bande

La connaissance de la structure de bande du matériau est nécessaire à l'interprétation des propriétés thermoélectriques.

L'étude théorique d'une structure multibande a été abordée pour le composé Bi_2Te_3 et quelques résultats expérimentaux ont déjà été publiés en ce qui concerne les solutions solides de type n . La structure de bande de Bi_2Te_3 comporte deux minima pour la bande de conduction, séparés en énergie par 0,030 eV et deux maxima pour la bande de valence, séparés en énergie par 0,016 eV. Les principaux extrema imposent un gap indirect dont la largeur est égale à 0,140 eV [41]. Les surfaces d'énergie constante sont constituées de six ellipsoïdes centrés sur les plans de réflexion et d'axes perpendiculaires à ces plans de la zone de Brillouin (figure II.5).

Ce modèle, associé à un mécanisme de diffusion des porteurs par les phonons acoustiques, permet de rendre assez bien compte du comportement des grandeurs thermoélectriques pour les solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ [14, 42].

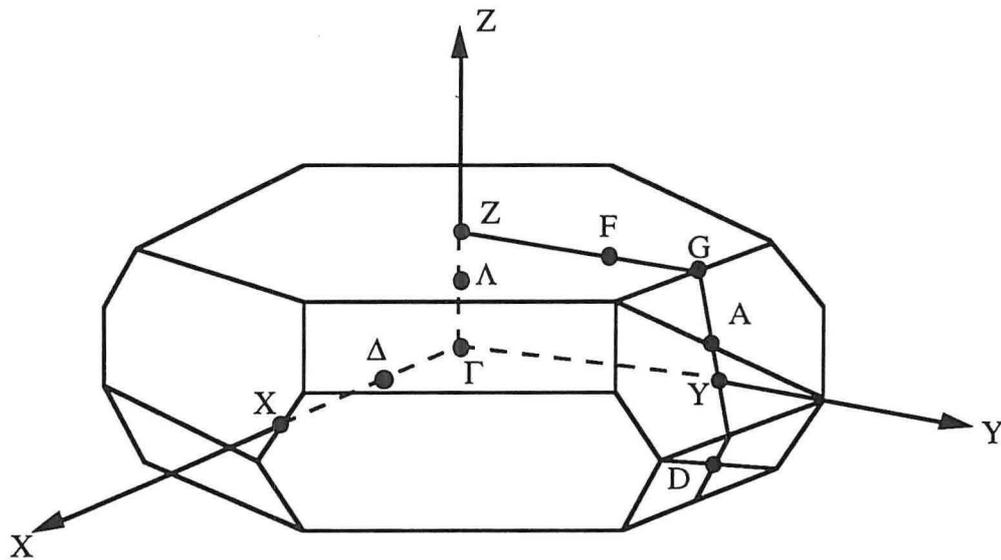


Figure II.5 : Première zone de Brillouin des solutions solides ternaires Bi-Te-Se

Pour modéliser les propriétés de transport dans le cas de ces solutions solides, on admet généralement [46, 47, 48] que le modèle précédent est bien adapté.

S'il n'y a pas eu de détermination directe de la structure de bande des solutions solides à base de Bi_2Te_3 , quelques études de transmission infrarouge sur le système $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ ont été publiées par Austin et Sheard [49]. Ils observent une augmentation linéaire de la largeur de la bande interdite de 0,14 eV à 0,31 eV entre Bi_2Te_3 et $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ ($x \approx 33\%$ molaire de Bi_2Se_3).

Pour des concentrations plus fortes en Bi_2Se_3 , le gap décroît brusquement, indiquant probablement un changement dans la structure de bande. Les solutions solides stœchiométriques ont alors une conductivité de type p [20, 50].

7. Quelques résultats typiques

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

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

Composition	α ($\mu\text{V.K}^{-1}$)	ρ ($\mu\Omega.\text{m}$)	λ ($\text{Wm}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	Z ($10^{-3}.\text{K}^{-1}$)	C. porteurs (10^{19}cm^{-3})	Méthode de croissance	Réf.
$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 2\% \text{Bi}_2\text{Se}_3$	-212	9,0			$4,7.10^{19}$		[51]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 4\% \text{Bi}_2\text{Se}_3$	-230	11	1,6				[52]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 4\% \text{Bi}_2\text{Se}_3$	-285	24	1,5	2,3	$1,2.10^{19}$	Czochralski	[53]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 4\% \text{Bi}_2\text{Se}_3$	-266	17	1,5	2,9	$1,7.10^{19}$	Czochralski	[53]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 4\% \text{Bi}_2\text{Se}_3 +$ SbI_3	-270	24	1,5	2,0	$1,2.10^{19}$	Czochralski	[54]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 4\% \text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{SbI}_3$ (ou + Hg_2Cl_2) + excès de Te	-220	9,0	1,6			Bridgman	[55]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 4\% \text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{SbI}_3$ (ou + Hg_2Cl_2) + excès de Te	-235	13	1,5	3,0		Bridgman	[56]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 5\% \text{Bi}_2\text{Se}_3 +$ HgBr_2	-230	12	1,6	2,9	$1,0.10^{19}$	Bridgman	[57]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 10\% \text{Bi}_2\text{Se}_3$	-186	9,4	1,6	2,4	$4,0.10^{19}$	Bridgman	[58]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 10\% \text{Bi}_2\text{Se}_3$	-200	11				Extrudé	[59]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 10\% \text{Bi}_2\text{Se}_3 +$ Halogènes	-165	9,2	1,5	2,8	$5,0.10^{19}$	Czochralski	[53]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 10\% \text{Bi}_2\text{Se}_3 +$ 0,1% AgI	-179	7,5	1,8	1,9	$4,1.10^{19}$		[20]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 10\% \text{Bi}_2\text{Se}_3 +$ BiI_3	-200	10	1,5			Bridgman	[31]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 20\% \text{Bi}_2\text{Se}_3$	-200	12	1,4				[55]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 30\% \text{Bi}_2\text{Se}_3 +$ BiCl_3	-190	9,0			$1,5.10^{19}$	Bridgman	[60]

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

Nous reproduisons, dans le tableau II.2, les résultats concernant plus spécifiquement la solution solide S10 que nous avons choisi d'étudier.

Compositions	α ($\mu V.K^{-1}$)	ρ ($\mu\Omega.m$)	λ_R ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	λ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	Z ($10^{-3}K^{-1}$)	Concentration de porteurs ($10^{19}cm^{-3}$)	Réf.
S10	+273	34	1,2	1,3	1,7		[61]
S10	-186	9,4		1,6	2,4	$4,0.10^{19}$	[58]
S10+0,1% AgI	-179	7,5	1,2	1,8	1,9	$4,2.10^{19}$	[20]
S10+BiI ₃	-200	10		1,5	2,7		[31]
S10+SbI ₃	-165	9,2		1,5	2,8	$5,0.10^{19}$	[53]

Tableau II.2 : Résultats thermoélectriques publiés sur la solution solide S10

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

Chapitre III

Méthodes de croissance usuelles Homogénéité des lingots

- 1. La méthode Bridgman*
- 2. La fusion de zone*
- 3. La méthode Czochralski*
- 4. Influence de la méthode de croissance sur les grandeurs thermoélectriques*
- 5. Remarques sur la solidification des solutions $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$*

Les informations bibliographiques relatives à l'élaboration des matériaux thermoélectriques sont souvent imprécises. Néanmoins, plusieurs auteurs ont tenté de relier l'uniformité des propriétés thermoélectriques le long des lingots aux conditions de croissance (tableau III.1). Avant d'analyser ces résultats, nous décrirons tout d'abord brièvement les principales caractéristiques des trois méthodes usuellement employées pour élaborer des matériaux thermoélectriques.

1. La méthode Bridgman

1.1. Description

C'est une méthode de cristallisation progressive ("normal freezing") qui consiste à faire traverser une ampoule contenant le matériau à cristalliser de la zone la plus "chaude" vers la zone la plus "froide" d'un four. La zone "chaude" est maintenue à une température supérieure à la température de cristallisation. Afin d'avoir un gradient thermique stable, indépendant de la température ambiante, Stockbarger régule également la zone "froide". Le four de la méthode Bridgman-Stockbarger est donc constitué de deux zones de température, réalisées par deux enroulements électriques (figure III.1). Lorsque le déplacement de l'ampoule dans le four est très lent, la distribution du soluté B reste uniforme dans tout le liquide A, l'interface de croissance étant le siège d'un équilibre thermodynamique. Ces conditions s'approchent du cas idéal du liquide totalement mélangé (annexe 2), pour lequel les concentrations de soluté C_S dans le solide et C_L dans le liquide sont à tout moment reliées par :

$$C_S = k_0 C_L \quad (\text{III.1})$$

où k_0 est le coefficient de partage à l'équilibre.

Dans l'hypothèse où le soluté B est faiblement dilué dans A, k_0 de A est constant et son coefficient de diffusion en phase solide est négligeable, la répartition de B dans le lingot cristallisé est donnée par la relation de Pfann [71] :

$$C_S(x) = k_0 C_0 (1 - x)^{k_0 - 1} \quad (\text{III.2})$$

où x représente la fraction cristallisée et C_0 est la concentration initiale de B dans le mélange.

Dans la pratique, les conditions de croissance sont éloignées de l'équilibre thermodynamique. Le coefficient de partage qui intervient alors est le coefficient effectif k_e . k_e tend vers l'unité quand la vitesse de croissance est élevée et la répartition de B dans le lingot tend à s'uniformiser.

Si le gradient thermique du four est insuffisant, la température d'une partie du matériau liquide est susceptible d'être inférieure à la température de cristallisation : c'est la surfusion (annexe 3). Ce phénomène ne peut être évité que si la croissance est lente.

Auteurs	Références bibliographiques	Matériaux	Méthodes de croissance	Gradients (G) (K.cm ⁻¹)	Vitesses (V) (cm.j ⁻¹)	$\frac{G}{V}$ (K.s.cm ⁻²)	% cristallisé	α ($\mu V.K^{-1}$)	ρ ($\mu \Omega .m$)	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Z (10 ⁻³ .K ⁻¹)	Remarques
Cosgrove	[63]	Bi Sb Te	Bridgman	250	10	2.10 ⁶						
Champness	[64]	Bi Sb Te + Te	Fusion de Zone	18,3	7,7	2.10 ⁵						
		Bi Sb Te + Te	Fusion de Zone	18,3	3,1	5.10 ⁵						
		Bi Te Se + Te	Fusion de Zone	12				-190	10	1,50	2,4	
Vol'pyn	[65]	Bi _{0,5} Sb _{1,5} Te ₃	Bridg.-Obreimov	100	2,4	3,6.10 ⁶	début	-220	12			
							milieu	-224	12,6			
							fin	-207	10,7			
Horst + Williams	[66]	BiSbTeSe + Sbl ₃	Bridgman	40	0,6	5,8.10 ⁶						
		"	Bridgman	40	4	8,6.10 ⁵	10	-205	10		3,2	
							90	-240			2,7	
		Bi Sb Te	Bridgman	50	12	3,6.10 ⁵						
		"	Bridgman	50	24	1,8.10 ⁵						
Ilzyer	[67]	(Bi ₂ Te ₃)0,95 + (Bi ₂ Se ₃) 0,05	Bridgman	50	29	1,5.10 ⁵			18,6			
			Bridgman	30	48	5,4.10 ⁴			21,5			
Ilzyer	[68]	BiSbTeSe non D " +0,1% Sbl ₃ " +0,1% Sbl ₃ " +0,1% Sbl ₃	Bridgman	50	14,4	3.10 ⁵	10 à 80		160			
			Bridgman	25	14,4	1,5.10 ⁵	15 à 85		10			pas de mélange
			Bridgman	50	14,4	3.10 ⁵	20 à 40		12			mélange partiel
			Bridgman	50	28,8	1,5.10 ⁵	15 à 70		10			pas de mélange
Sotirova	[38]	BiTeSe + CdCl ₂	Bridgman	20	24	7,2.10 ⁴	20 à 90	-195	6,7	1,52	3,7	
		BiTeSe + SbBr ₃	Bridgman	20	24	7,2.10 ⁴	20 à 90	-211	6,1	1,55	4,7	Valeurs de Z sans
		BiTeSe + CdI ₃	Bridgman	20	24	7,2.10 ⁴	10 à 70	-271	13	1,43	3,95	doute surévaluées
La Chance	[61]	BiTeSe 10 %	Bridgman		24			+273	34,5	1,31	1,65	
Ainsworth	[69]	Bi ₂ Ti ₃	Czochralski					+210	20	1,75	1,26	

Tableau III.1 : Données bibliographiques reliant les conditions de croissance et les grandeurs thermoélectriques des solutions solides à base de Bi₂Te₃

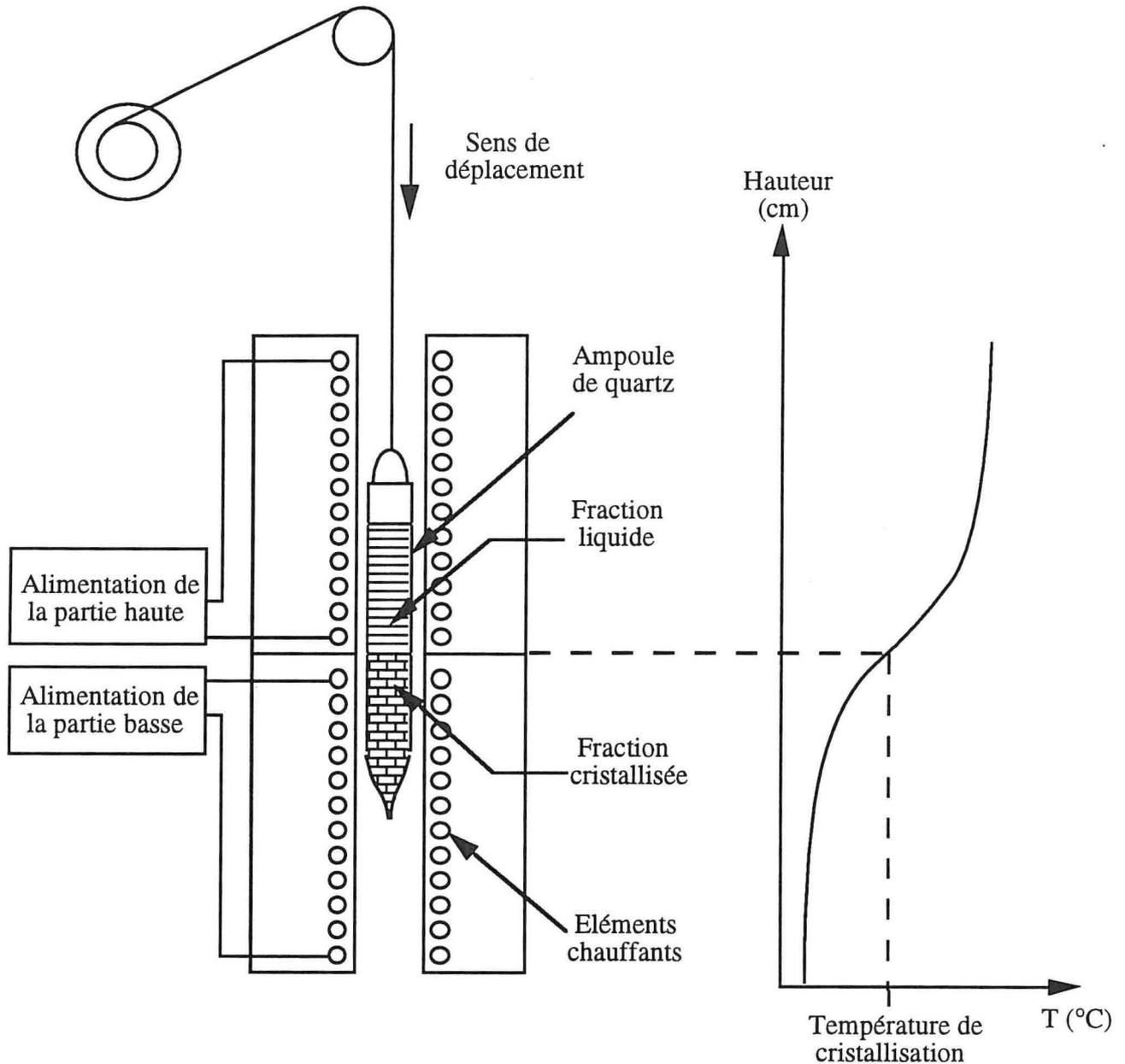


Figure III.1 : Représentation schématique d'un four Bridgman-Stockbarger

1.2. Quelques résultats bibliographiques

Quelques résultats typiques choisis dans le tableau III.1 montrent l'influence des conditions de croissance sur l'uniformité en composition le long des lingots. La qualité cristalline est étroitement liée à la vitesse V de déplacement de l'ampoule dans le four et au gradient thermique G au niveau de l'isotherme de croissance.

En cours de croissance, la partie solidifiée du lingot est progressivement refroidie. La vitesse de décroissance en température, caractérisée par le produit $G V$ doit être modérée afin d'éviter la formation de contraintes thermiques à l'origine de défauts.

Comme en témoignent les auteurs cités ci-dessous, le choix des paramètres G et V est également déterminant, d'une part pour éviter le phénomène de surfusion qui conduit à la présence de précipités dans les lingots, d'autre part pour prévoir si le soluté sera totalement ou non mélangé dans le liquide (annexe III.6).

- Cosgrove [63] fait croître des cristaux de BiSbTe_3 . Pour des valeurs de $\frac{G}{V}$ supérieures à $2.10^6 \text{ K.s.cm}^{-2}$, l'interface de croissance est plane, le cristal est de composition homogène. Pour des valeurs très inférieures (10^4 K.s.cm^{-2}), le phénomène de surfusion apparaît. La surface du solide, à l'interface de croissance, présente une morphologie de type cellulaire due à la ségrégation de soluté dans le solide : il existe dans les parois des cellules du tellure pur, dont la présence fait chuter la qualité thermoélectrique du matériau.

- Ilzyer et coll. [67] cristallisent la solution solide non dopée $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,95}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ à la vitesse de 29 cm par jour ($V = 29 \text{ cm.j}^{-1}$) et avec $G = 50 \text{ K.cm}^{-1}$ ($\frac{G}{V} = 1,5.10^5 \text{ K.s.cm}^{-2}$). Le matériau obtenu est de type p en début de croissance. La résistivité augmente en fin de lingot jusqu'à apparition d'une conduction de type n. Pour ces conditions de croissance, seulement les premiers 60 % de la longueur totale présentent une résistivité constante. Lorsqu'un matériau de même composition est élaboré avec $G = 30 \text{ K.cm}^{-1}$ et $V = 48 \text{ cm.j}^{-1}$ ($\frac{G}{V} = 5.10^4 \text{ K.s.cm}^{-2}$), il est de type p et sa résistivité reste constante sur toute la longueur.

- Vol'pian [65] estime que le phénomène de surfusion, lors de l'élaboration de $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ est dû à un excès de tellure. Il apparaît lorsque $\frac{G}{V} < 6.10^6 \text{ K.s.cm}^{-2}$. La concentration de tellure dans le liquide au voisinage de l'interface peut atteindre 90 %.

- Ilzyer et coll. [68] cristallisent des matériaux quaternaires (Bi,Sb,Te,Se) , type n, dopés avec SbI_3 à raison de 1 %o massique. Le gradient et la vitesse de croissance sont respectivement égaux à 50 K.cm^{-1} et $14,4 \text{ cm.j}^{-1}$ ($\frac{G}{V} = 3.10^5 \text{ K.s.cm}^{-2}$). La résistivité électrique décroît tout au long de ce lingot. Les conditions de cristallisation correspondent au cas d'un liquide partiellement mélangé, conduisant à une variation de composition le long du lingot.

Par contre, si pour un même gradient thermique la vitesse de croissance est doublée, la résistivité reste constante sur 60 % de la longueur du lingot. Les conditions de croissance correspondent alors au cas où il y a absence de mélange dans le liquide. Cette observation montre que la possibilité d'élaborer un lingot homogène dépend de la valeur de $\frac{G}{V}$. Dans les conditions de croissance rapide, le coefficient de partage à considérer est un coefficient de partage effectif k_e . Le phénomène de surfusion est alors important.

Il découle de ces résultats qu'un faible rapport $\frac{G}{V}$ tend à uniformiser la distribution du tellure, mais risque de faire apparaître le phénomène de surfusion.

2. La fusion de zone

2.1. Description

Une zone chauffante est déplacée d'une extrémité à l'autre d'un lingot enfermé dans un tube scellé. Cette technique, utilisée pour la première fois par Andrade et Roscoe [70] pour faire croître des cristaux, avait déjà été mise en œuvre par Pfann [71] pour purifier le germanium par passages multiples de la zone.

Comme dans le cas de la croissance par la méthode Bridgman, l'utilisation d'un tube scellé autorise la croissance de matériaux sensibles à l'oxydation. Les échanges par flux gazeux sont dans ce cas favorisés. Le tube horizontal peut n'être que partiellement rempli et les contraintes que l'ampoule exerce sur le cristal sont partiellement évitées.

2.2. Distribution théorique d'un soluté dans un lingot

Pour décrire quantitativement cette méthode de croissance, il faut supposer que :

- la longueur de la zone est constante,
- la pression de vapeur est négligeable,
- les densités du liquide et du solide sont voisines,
- le soluté B est uniformément dilué dans le lingot source de composition A+B, de titre atomique égal à C_0 ,
- la diffusion en phase solide est négligeable.

Après un transfert de la zone, la composition du solide $C_s(L)$ le long du lingot est donnée par la relation :

$$C_s(L) = C_0 \left[1 - k_0 \left(1 - e^{-\left(\frac{k_0 V}{D} \right) L} \right) + k_0 \right] \quad (\text{III.3})$$

- où :
- D est le coefficient de diffusion du soluté dans le liquide,
 - L représente la longueur de la partie solidifiée,
 - k_0 représente le coefficient de partage,
 - V est la vitesse de croissance.

Cette relation qui décrit le profil de composition d'un constituant d'une solution solide cristallisée s'applique également dans le cas d'un composé dont un constituant peut être en excès. Soit un système binaire A-B avec un composé AB ayant des écarts à la stœchiométrie (figure III.2). Si le mélange liquide a initialement une composition L qui correspond à celle du point de fusion M, la composition du lingot sera uniforme et identique à

celle du liquide. Par contre, si au départ le liquide L1 est excédentaire en B, l'excès du constituant B dans le solide cristallisé sera inférieur à l'excès dans le liquide ($k_B < 1$). De même, un mélange fondu L2 riche en A conduira à un solide S2 moins excédentaire en A ($k_A < 1$).

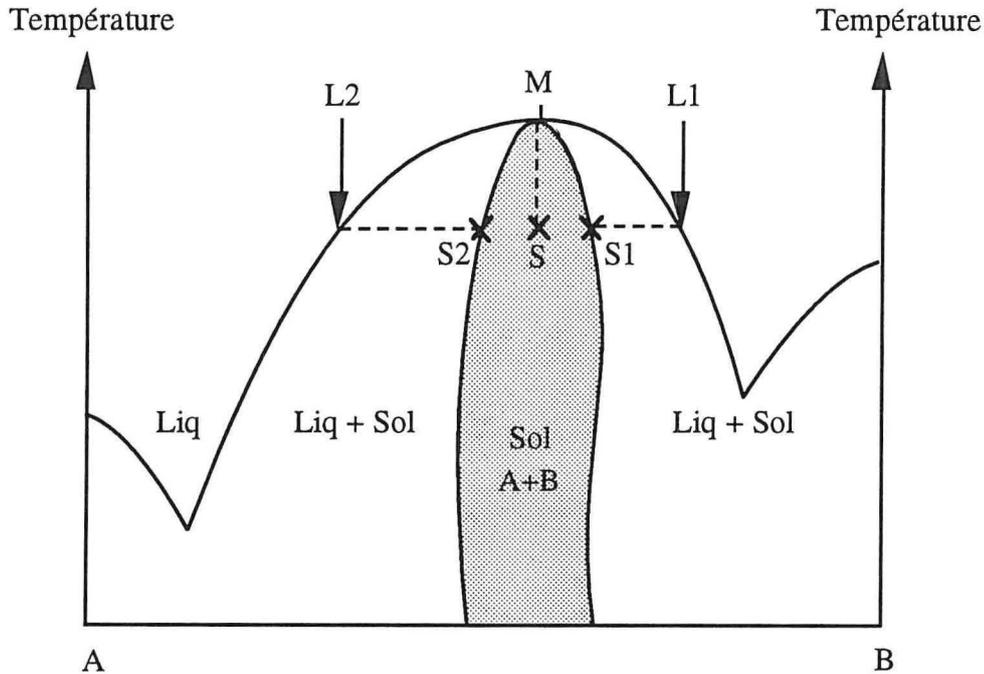


Figure III.2 : Représentation schématique d'un composé présentant des écarts à la stœchiométrie

2.3. Quelques résultats bibliographiques

Dans le cas où les constituants sont volatils, la situation est plus compliquée. A chaque point du liquidus correspond une pression de vapeur du composant volatil. Dans ces conditions, il faut fixer le point de fonctionnement en maintenant une certaine pression de vapeur ou en empêchant la décomposition du composé.

Ainsi, lors de la croissance de Bi_2Te_3 , dont la température de fusion est égale à $585,5\text{ °C}$ [72], il est possible d'éviter la condensation de vapeur de tellure, provenant de la zone fondue en maintenant les extrémités du lingot à une température de 500 °C .

Fedorovich [73] a mis en pratique cette technique et a fait les observations suivantes :

- aucun constituant ne s'est condensé aux extrémités du tube,
- l'interface de croissance est convexe,
- les lingots obtenus sont homogènes en composition et sont constitués de gros grains,
- dans la plupart des grains les plans de clivage sont parallèles à l'axe de croissance.

Seul un lingot élaboré à faible vitesse ($3,4\text{ cm.j}^{-1}$) présente des grains avec des plans de clivage perpendiculaires à cet axe.

Champness [64] a fait croître l'alliage type p ($\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{3,13}$) dans les conditions suivantes: $G = 18,3 \text{ K.cm}^{-1}$ et $V = 7,7 \text{ cm.j}^{-1}$ ($\frac{G}{V} = 2.10^5 \text{ K.s.cm}^{-2}$). Il observe la présence de nombreux précipités de tellure tout le long du lingot cristallisé (l'auteur parle même de phase de tellure). Lorsque la vitesse est réduite à $3,1 \text{ cm.j}^{-1}$ pour le même gradient ($\frac{G}{V} = 5.10^5 \text{ K.s.cm}^{-2}$), la présence des précipités n'apparaît qu'en fin de lingot. Ces observations correspondent à celles de Vol'pian pour la méthode Bridgman.

Sachant que le lingot cristallisé ne peut pas être homogène en composition si le lingot polycristallin initial appelé "lingot source" ne l'est pas, Ilcyzer et coll. [67] ont porté une attention particulière aux conditions de trempe de ce lingot.

Le lingot source est obtenu par trempe après homogénéisation d'un liquide de composition donnée. Pour être efficace, la trempe doit être effectuée dans les conditions suivantes :

- le mélange liquide doit être homogène en composition et en tout point à une même température, choisie quelques degrés au dessus du point de fusion,
- la vitesse de refroidissement doit être rapide pour éviter la diffusion des constituants.

En général, d'après les publications, ces conditions ne sont pas toujours remplies car le mélange liquide est souvent trop fortement surchauffé avant la trempe.

Les lingots sources les plus homogènes en composition ont été obtenus par homogénéisation à $700 \text{ }^\circ\text{C}$, puis trempés à l'air. Dans ce cas, la distribution de sélénium dans le solide est relativement uniforme (à $\pm 5 \%$ près).

3. La méthode Czochralski

3.1. Description

Cette méthode est appelée aussi cristallisation par tirage. Une des différences avec la méthode Bridgman vient du fait que la partie "froide" du bain est à la surface (figure III.3). Cette méthode permet d'obtenir, à partir d'un germe orienté, des cristaux dont l'orientation est choisie. Le germe, refroidi, effleure la surface et est lentement translaté vers le haut sans mouvement de rotation (méthode Kyropoulos) ou avec mouvement de rotation (méthode Czochralski). La température du liquide est légèrement supérieure à la température de cristallisation T_F . Le cristal est refroidi à $T \leq T_F$ par un système "canne, porte-germe". Les isothermes dans le cristal sont horizontales lorsque le flux thermique est parallèle à l'axe de tirage.

Ce mode de croissance est caractérisé par d'importants courants de convection créés essentiellement par la rotation du germe, mais l'interface est également le siège de phénomènes de diffusion. Cette méthode est donc une cristallisation progressive avec mélange partiel.

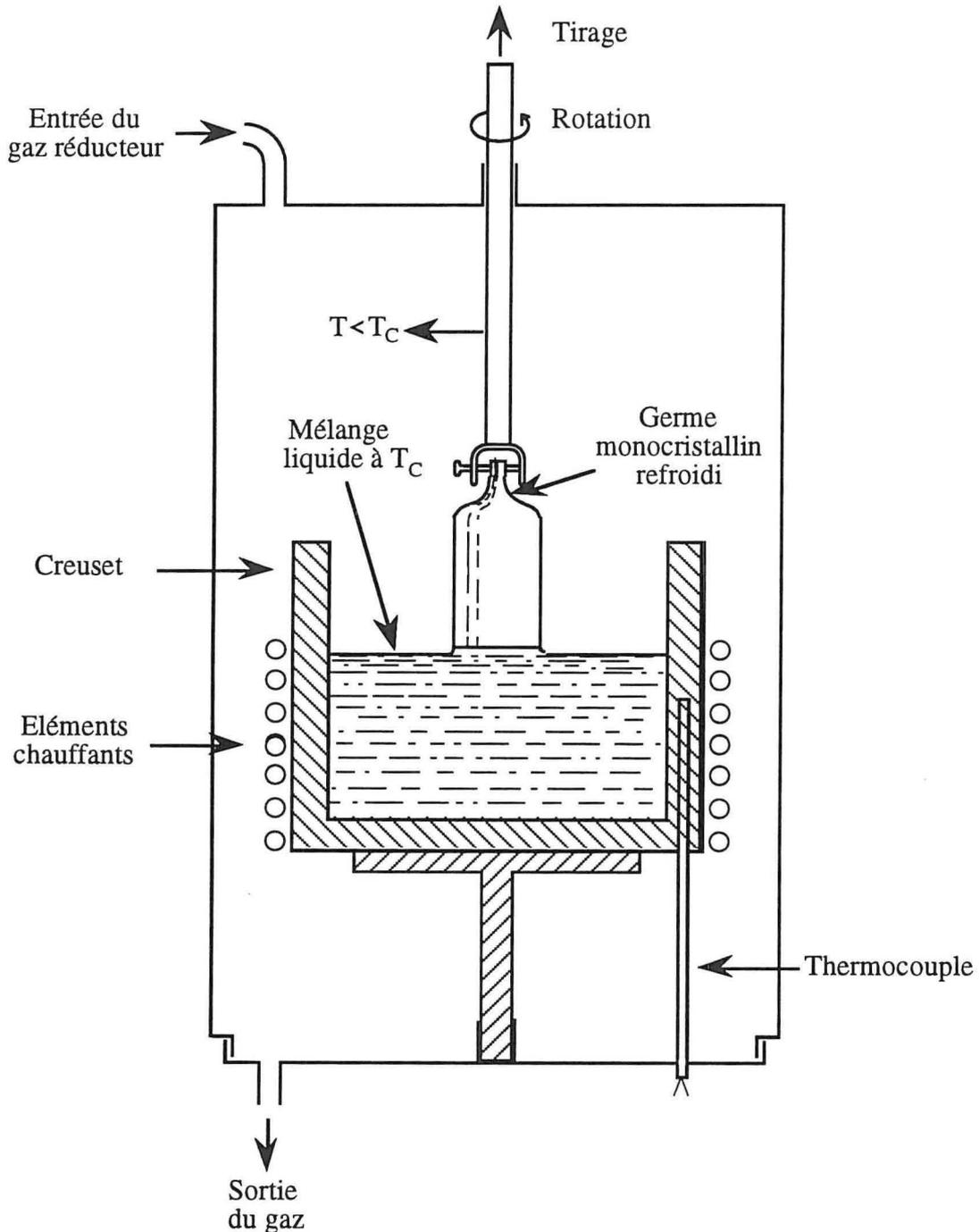


Figure III.3 : Représentation schématique de la méthode de croissance Czochralski

Dans les faits, $k_e \sim k_0$ car l'épaisseur δ de la couche de diffusion est faible. La relation de Pfann est donc applicable.

Enfin, le gradient à l'interface pouvant être très élevé, ce dispositif est particulièrement bien adapté à la croissance de matériaux qui présentent une importante surfusion de constitution (annexe 3). Cependant, sa mise en oeuvre est particulièrement délicate lorsque la pression partielle des constituants est élevée et que les écarts à la stœchiométrie doivent être contrôlés.

3.2. Quelques résultats bibliographiques

Une des difficultés rencontrées lors de la croissance des solutions solides $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ consiste à bien contrôler l'écart à la stœchiométrie. Les auteurs ci-dessous ont tenté d'y parvenir en réalisant la croissance par la méthode Czochralski. Les observations relatives à la vitesse de croissance et au dopage sont également mentionnées.

- Ainsworth [69] a utilisé un germe monocristallin de Bi_2Te_3 avec le plan basal parallèle à l'axe de tirage. Le cristal obtenu présente une forme ovoïde, car la croissance selon la direction de l'axe c est la plus lente. L'importante surface libre du bain favorise l'évaporation du tellure. De ce fait, il n'a pu obtenir de lingots de type n, même lorsque le liquide contenait 5 % de tellure en excès.

- Gol'tsman [23] a obtenu des cristaux qui présentaient des facettes car, au cours de la croissance, des particules oxydées s'étaient déposées sur les faces parallèles au plan de clivage et avaient pratiquement arrêté leur croissance.

Devant la difficulté à obtenir des lingots de type n, par excès de tellure, plusieurs auteurs ont dopé la solution.

- Abrikosov [53, 54] et Svechnikova [74] cristallisent la solution solide (Bi,Te,Se), type n, dopée avec de l'iode ou du chlore. La section rectangulaire du lingot indique une forte anisotropie de la vitesse de croissance. L'appauvrissement du bain en dopant et également en tellure (1 % de la masse totale est évaporée) rend difficile l'élaboration d'un lingot homogène.

- Récemment, Laudise [75] a fait croître, selon une direction normale à l'axe c, des monocristaux de Bi_2Te_3 à partir d'une solution faiblement excédentaire en tellure (60,35 %) :

Il a réussi à limiter à 0,8 g la masse de tellure évaporée en maintenant une pression d'hydrogène égale à une atmosphère. Les lingots obtenus sont de type p. Ils présentent au départ une forme cylindrique, puis les faces (001) apparaissent soudainement au cours de la croissance. L'obtention de monocristaux est très difficile lorsque l'excès de tellure est trop important.

Lorsque le bain contient 70,00 % de tellure, le matériau cristallisé est de type n et ne laisse pas apparaître de précipité de tellure.

A partir d'une solution, très faiblement excédentaire en tellure (60,02 %) mais diversement dopée avec Fe, Co, Ni, Ti, Cr, Mn, Ge et Sn à raison de 2.10^{19} atomes. cm^{-3} , tous les cristaux obtenus sont de type p.

En conclusion, la cristallisation de lingots homogènes en composition semble difficile à cause du manque de contrôle de la concentration de tellure dans le bain.

4. Influence de la méthode de croissance sur les grandeurs thermoélectriques

Les corrélations entre les conditions de croissance et les caractéristiques thermoélectriques ne sont pas évidentes car les auteurs précisent trop rarement les paramètres de croissance et la position dans le lingot à laquelle les échantillons ont été prélevés avant d'être caractérisés. Nous pouvons tout de même noter les tendances suivantes :

- La surfusion semble plus facile à éviter lorsque la croissance est réalisée par la méthode de fusion de zone qu'avec la méthode Bridgman.

- La résistivité électrique est relativement constante sur les deux tiers de la longueur des lingots cristallisés par la méthode Bridgman [68, 38], avec une vitesse de croissance supérieure à 14 cm.j^{-1} . Dans le cas de lingots non dopés [67, 61, 69] la résistivité est élevée.

- Les facteurs de mérite les plus élevés sont obtenus sur des lingots dopés au brome ou à l'iode et élaborés par la méthode Bridgman. La présence de précipités de tellure n'est pas mentionnée. Notons que malgré un rapport $\frac{G}{V}$ faible, Sotirova [38] n'observe pas d'inclusions dues à la surfusion dans les lingots obtenus et donne des valeurs du facteur de mérite anormalement élevées. Ces résultats doivent être mis en doute car la conductivité thermique n'a pas été mesurée mais simplement estimée.

- Les lingots ($\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{3,13}$) de type p, obtenus par Champness [64] par fusion de zone, montrent une forte variation des paramètres thermoélectriques tout au long du lingot. La résistivité électrique, le coefficient de Seebeck et le facteur de mérite augmentent et atteignent des valeurs maximales juste avant l'apparition d'une "phase de tellure", puis chutent ensuite. L'augmentation de la résistivité électrique correspond à une diminution de la concentration des porteurs de type p. D'après les résultats de Caillat et coll. [76], ceci provient d'une augmentation de la concentration de tellure, compte tenu des écarts à la stœchiométrie. Le tellure étant un atome donneur, il contribue à un effet de compensation des porteurs de type p. Lorsqu'à la température de croissance, la concentration de tellure devient supérieure à l'écart à la stœchiométrie maximal, il apparaît une phase de tellure qui altère les grandeurs thermoélectriques.

- Laudise [75] a effectué des mesures de concentration de porteurs dans des composés binaires $\text{Bi}_{39,98}\text{Te}_{60,02}$ et $\text{Bi}_{30}\text{Te}_{70}$ cristallisés par la méthode Czochralski. En admettant que chaque atome de tellure en excès cède un électron, il en conclut que le coefficient de partage k_0 du tellure en excès dans Bi_2Te_3 est de l'ordre de 10^{-2} .

5. Remarques sur la solidification des solutions solides $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$

5.1. Inhomogénéités en composition

Les inhomogénéités de composition le long des lingots et les phases de tellure observées dans les cristaux entraînent le rebut d'une partie du matériau élaboré. Les phénomènes de ségrégation solide-liquide sont la cause de ces perturbations. La croissance réalisée par la méthode Bridgman amène à envisager deux cas :

- lorsque le mélange fondu est binaire avec un excès initial de tellure, le diagramme à considérer est $Bi_2Te_3 - Te$. Au cours de la croissance, le liquide et donc le solide s'enrichissent en tellure. Le coefficient de partage étant très faible ($k_0 \sim 10^{-2}$), l'excès de tellure dans le liquide et à proximité de l'interface peut atteindre des concentrations très élevées. Celles-ci induisent le phénomène de surfusion et l'apparition de tellure entre les cellules.

- dans le cas de l'alliage choisi rigoureusement sur le pseudo-binaire $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$, donc dépourvu de chalcogène en excès, le coefficient de partage du sélénium, exprimé en moles de Bi_2Se_3 et pour un mélange en équilibre avec la solution solide S10, est égal à 1,84 [15]. Au cours de la croissance, le cristal s'appauvrit en sélénium et s'enrichit en tellure.

Beaucoup d'auteurs dans la littérature ont combiné les deux cas précédents en utilisant un mélange ternaire dont la composition initiale fait apparaître un excès de tellure. Pour obtenir des lingots homogènes en composition, il aurait fallu ajuster la composition du liquide à celle du matériau souhaité en tenant compte simultanément des deux coefficients de partage. Mais le diagramme de phase étant incomplet, ces auteurs ont choisi des vitesses de croissance très élevées (tableau III.1). Ceci ne permet en aucun cas de maîtriser l'évolution de la composition, mais seulement de la minimiser.

5.2. Influence de la vitesse de croissance sur l'homogénéité en composition des lingots

En dehors des conditions d'équilibre, le coefficient de partage d'un constituant est représenté par k_e . L'équation de Burton et coll. [63] montre l'influence de la vitesse de croissance sur ce coefficient de partage effectif.

$$k_e = \frac{1}{1 + \frac{1 - k_0}{k_0} e^{(-\frac{V}{D} \delta)}} \quad (\text{III.4})$$

où δ représente l'épaisseur de la couche de diffusion.

Comme nous l'avons vu, pour une vitesse très élevée, k_e tend vers l'unité, mais les effets de la vitesse sur la qualité des cristaux diffèrent selon le système envisagé :

- pour un cristal dont la composition ternaire se situe sur le pseudo-binaire, la ségrégation à l'interface liquide-solide est atténuée. Le coefficient de partage du sélénium s'approchant de l'unité, le phénomène de surfusion ne sera vraisemblablement pas induit par la ségrégation de cet élément et l'uniformité en concentration le long du lingot sera améliorée.

- dans le cas d'un système ternaire présentant un excès de tellure, le coefficient de partage du tellure est, quelles que soient les conditions de croissance, toujours très petit devant l'unité. Cet excès induit donc un important risque de surfusion et d'apparition de la phase de tellure. Ce risque s'estompe lorsque, pour un gradient donné, la vitesse décroît. En effet, Champness constate que l'apparition de la phase de tellure dans la solution solide ($\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{3,13}$) de type p est repoussée vers la fin du lingot lorsque la vitesse de croissance est réduite. De plus, l'auteur indique que les performances thermoélectriques du matériau sont maximales juste avant l'apparition de cette phase et augmentent pour les faibles vitesses.

Pour résumer les différents aspects discutés au cours de ces derniers paragraphes on pourrait penser qu'il existe un domaine très étroit de $\frac{G}{V}$ proche de $2.10^5 \text{ K.s.cm}^{-2}$ (figure III.4) qui permet d'éviter tant la surfusion que le mélange partiel responsable de l'inégale répartition des constituants le long des lingots.

5.3. Choix des méthodes de croissance

La croissance par la méthode Czochralski permet d'obtenir des matériaux de bonne qualité cristalline. L'interface solide-liquide est le siège d'un important gradient thermique qui autorise des vitesses de croissance relativement grandes. Par contre, avec cette méthode relativement lourde à mettre en œuvre, la cristallisation de solutions solides (non congruentes) et la volatilité des chalcogènes induisent une évolution continue de la composition du liquide en cours de croissance. Il est donc nécessaire, pour compenser l'appauvrissement du bain, de procéder à une alimentation continue.

Les deux autres méthodes (Bridgman-Stockbarger et fusion de zone) permettent de limiter l'évaporation du tellure en plaçant le mélange initial dans une ampoule de quartz dont le volume inoccupé est réduit. Elles se différencient cependant par leur facilité plus ou moins grande à élaborer des lingots homogènes :

- les lingots cristallisés par la méthode Bridgman-Stockbarger peuvent être macroscopiquement homogènes lorsqu'il y a absence de mélange dans la fraction liquide. Ceci implique que la vitesse de croissance soit élevée. De ce fait, les lingots sont généralement

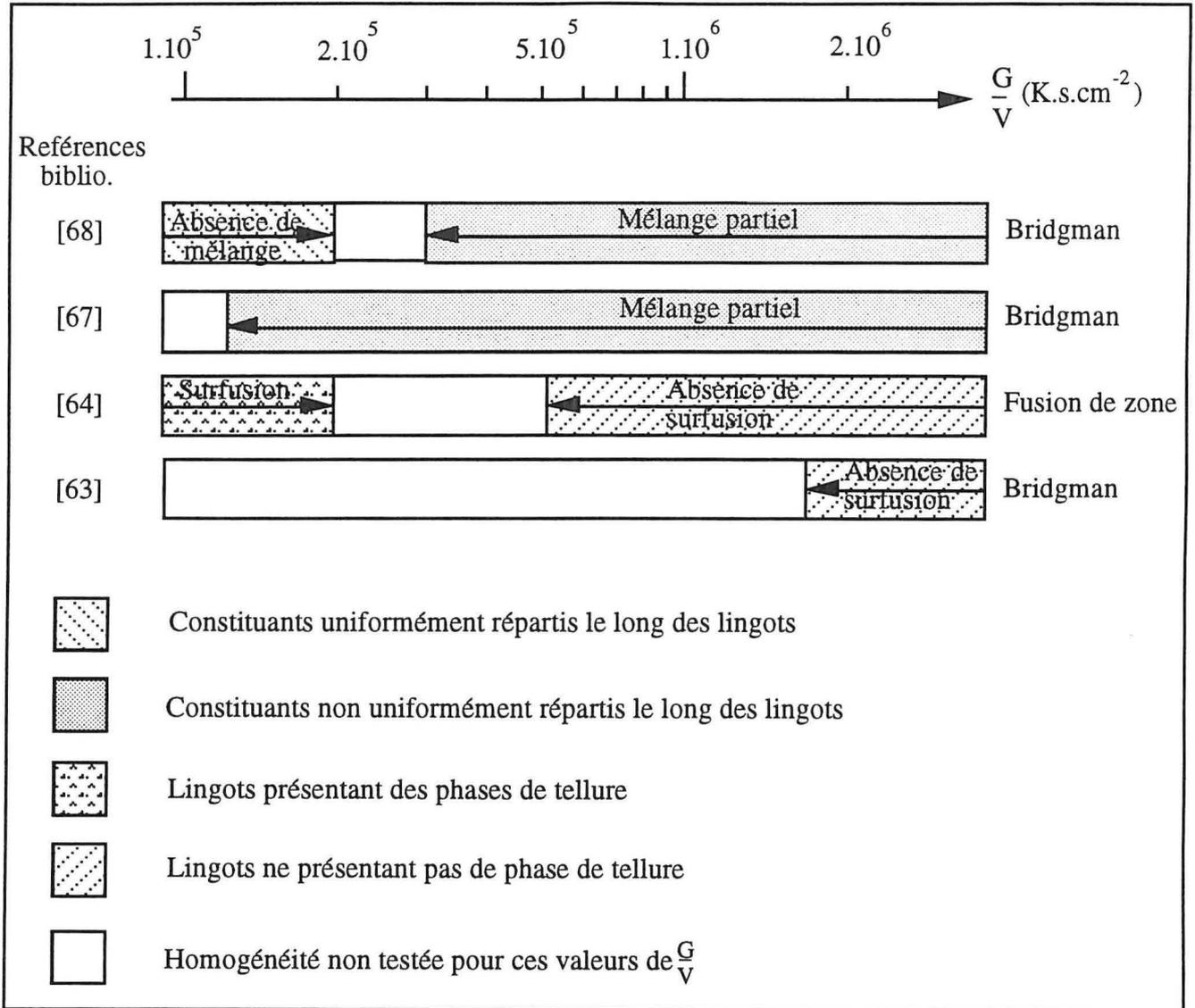


Figure III.4 : Influence du paramètre de croissance $\frac{G}{V}$ sur l'homogénéité des lingots

très riches en tellure. Il apparaît donc difficile d'obtenir par cette méthode des lingots ayant la qualité souhaitée.

- les matériaux cristallisés par fusion de zone sont homogènes sur une partie du lingot. Le volume de la zone doit cependant être réduit et constant. A l'opposé de la technique précédente, les cristaux élaborés à faible vitesse par cette méthode peuvent présenter à la fois une bonne homogénéité macroscopique et une bonne qualité cristalline. En vue d'éviter la surfusion qui apparaît lorsque $\frac{G}{V} \leq 2.10^5 K.s.cm^{-2}$, il est en effet indispensable, soit de réaliser la croissance très lentement, soit d'utiliser un four de croissance dont le gradient thermique est important. Or, dans le cas de la croissance par la méthode de fusion de zone, la géométrie du four facilite l'établissement d'un important gradient thermique.

Sachant que notre but était de maintenir constante la composition sur toute la longueur des lingots, le volume et la température de la zone liquide doivent rester constants au cours de la croissance. Les lingots souhaités devant être non seulement homogènes, mais aussi de bonne qualité cristalline, la croissance par transfert de zone en dessous du point de fusion du cristal semble être la mieux adaptée.

C'est pourquoi, nous avons envisagé d'utiliser la méthode T.H.M. (Travelling Heater method), dont le principe est basé sur celui du transfert de zone. Elle a été mise au point par Wolff et Mlavsky [77], puis développée en France par R. Triboulet [78] dans le but d'élaborer des composés II - VI.

Nous avons aussi élaboré des lingots par la méthode Bridgman-Stockbarger pour deux raisons :

- d'une part certains auteurs [38, 66] estiment avoir obtenu, par cette méthode, des matériaux dont la performance thermoélectrique est élevée. Il était important de chercher à reproduire leurs résultats.

- le coefficient de partage d'un dopant, nécessaire à l'optimisation du dopage des solutions solides étudiées, est plus aisé à mesurer à partir d'un lingot cristallisé par la méthode Bridgman.

Chapitre IV

Elaboration de la solution solide S10 et caractérisation physico-chimique des lingots

- 1. Introduction*
- 2. Préparation des ampoules de croissance et des matériaux*
- 3. Elaboration des lingots par la méthode Bridgman et caractérisation*
- 4. La méthode T.H.M.*
- 5. Mise en œuvre de la méthode T.H.M.*
- 6. Elaboration des lingots par la méthode T.H.M. et résultats*
- 7. Résumé*

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous analyserons la composition le long des lingots obtenus soit par la méthode Bridgman-Stockbarger soit par T.H.M.

La mise en œuvre des deux méthodes de croissance est d'abord décrite et nous discutons ensuite les qualités respectives des lingots obtenus.

2. Préparation des ampoules de croissance et des matériaux

Quelle que soit la méthode de croissance utilisée, les techniques expérimentales de préparation des matériaux restent les mêmes.

Toutes les ampoules qui seront utilisées au cours de ce travail ont subi les traitements suivants : décapage de quinze minutes dans des bains successifs de solutions diluées à 10 % d'acide fluorhydrique, d'acide nitrique, puis rinçage dans l'eau distillée et enfin dans l'alcool éthylique. Nous procédons ensuite à un dégazage à 1000 °C, jusqu'à obtention d'une pression de 10^{-6} Torr, sur l'installation de pompage décrite sur la figure IV.1.

Les éléments chimiques, de pureté 5N, utilisés pour la synthèse sont : le bismuth, le tellure, le sélénium et le bromure d'antimoine pour l'étude du dopage. Le bismuth et le tellure sont purifiés au laboratoire sous atmosphère réductrice constituée d'un mélange hélium-hydrogène dans une ampoule de quartz scellée. Celle-ci est portée durant au moins trois heures à 600 °C dans un four oscillant.

Le dopant utilisé dans nos expériences est le brome. Nous avons préalablement dilué ce dopant dans le bismuth pur. Le mélange, porté à 450 °C dans une ampoule de quartz, est agité puis trempé. C'est de ce mélange que seront prélevées les quantités de dopant à ajouter. La concentration massique de bromure d'antimoine effectivement diluée dans le bismuth a été déterminée par A.A.N. (Analyse par Activation Neutronique). Elle est égale à $4,16 \cdot 10^{-3}$ g de SbBr_3 par gramme de bismuth.

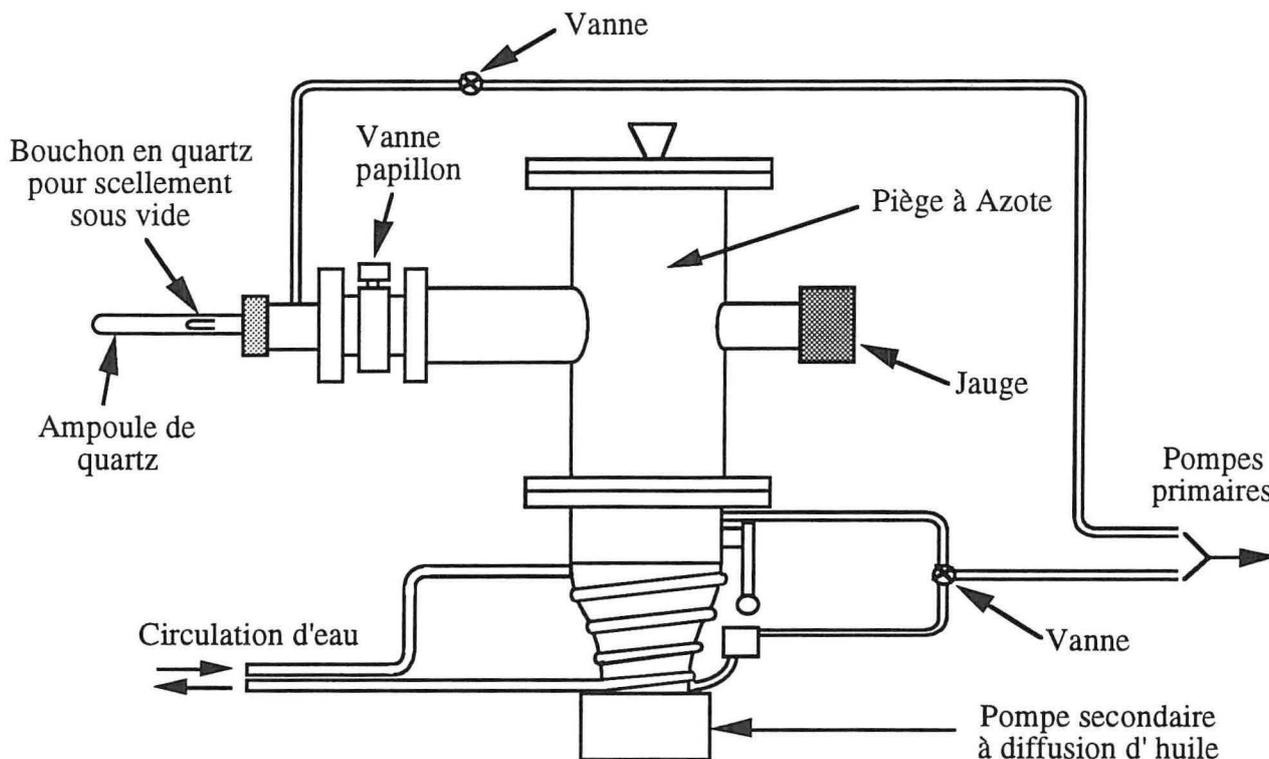


Figure IV.1 : Schéma de l'installation de pompage

3. Elaboration des lingots par la méthode Bridgman et caractérisation

3.1. Croissance et techniques de caractérisation

Les ampoules de croissance ont un diamètre intérieur et un diamètre extérieur respectivement égaux à 14 mm et 16 mm. Nous tentons de limiter le nombre de germes en façonnant, à la base du tube, une pointe centrée. Les matériaux pesés sont introduits dans l'ampoule puis dégazés jusqu'à obtention d'une pression de 10^{-6} Torr. L'ampoule est alors scellée puis déposée dans le four d'homogénéisation. A l'issue de trois heures d'agitation, elle est sortie de ce four pour être rapidement positionnée dans le four de croissance.

Le diamètre intérieur du four est égal à 20 mm. La température de chacune des deux zones est stabilisée par un régulateur Eurotherm 020, autour d'un point de consigne égal à 680°C pour la zone "haute" et 200°C pour la zone "basse".

Les convections sont limitées en obstruant soigneusement les extrémités du four. Le profil thermique (figure IV.2) est obtenu en mesurant, au moyen d'un thermocouple chromel / alumel (type K), la température au centre d'un cylindre de stumatite. Cette roche naturelle, qui présente une conductivité thermique proche de celle de la solution solide à cristalliser, est placée dans un tube de quartz et l'ensemble est lentement translaté dans le four.

Au voisinage de l'isotherme de cristallisation ($590\text{ }^{\circ}\text{C}$) le gradient vertical est égal à 11 K.cm^{-1} . Le gradient horizontal est négligeable.

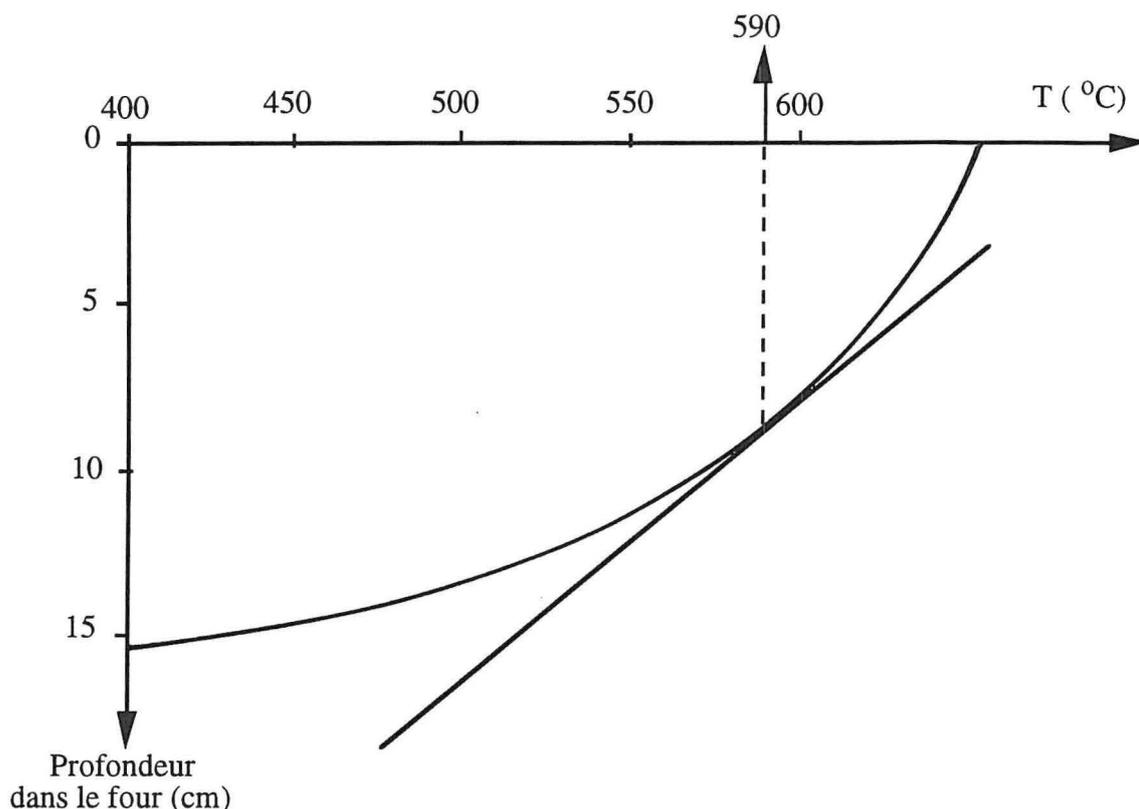


Figure IV.2 : Profil thermique dans le four Bridgman-Stockbarger

Lorsque la solidification est terminée, l'ampoule est refroidie à la température ambiante à raison de 20 K.h^{-1} , puis ouverte pour dégager le lingot à caractériser. Le lingot obtenu est cylindrique et de longueur inférieure à 100 mm . Les échantillons utilisés dans les différentes techniques de caractérisation se présentent sous forme de rondelles ou de plaquettes clivées. La découpe des rondelles de $3\text{ à }7\text{ mm}$ d'épaisseur est réalisée à l'aide d'une scie (Struers WS 22) à fil de tungstène de 80 microns .

L'homogénéité en composition des échantillons prélevés le long du lingot est estimée :

- par dosage élémentaire à l'aide d'une microsonde de Castaing pour les éléments qui constituent la matrice et de la méthode d'Analyse par Activation Neutronique (A.A.N.) pour le brome à l'état de traces,
- par la mesure de la température de fusion de la solution solide par calorimétrie différentielle à balayage (D.S.C.).

3.2. Evolution de la composition le long des lingots

Les lingots élaborés peuvent être regroupés en deux familles :

- une première famille est constituée de lingots élaborés sans excès de tellure, dopés au brome. Ils seront appelés S10 + Br.

- la deuxième est constituée de lingots non dopés, mais cristallisés à partir d'un liquide riche en tellure. Ils seront appelés S10 + Te.

3.2.1 Les lingots dopés S10 + Br

La composition de départ est celle du liquide en équilibre avec le solide S10, sur le fuseau pseudo-binaire, soit $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,946}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0,054}$. Elle est représentée sur le diagramme de la figure IV.3.

Les concentrations de dopant, exprimées en nombre d'atomes par cm^3 , sont reportées dans le tableau IV.1. Compte tenu des faibles teneurs, l'étude de l'influence de la vitesse de croissance sur la répartition des constituants dans les lingots cristallisés n'est effectuée que sur les lingots B2 et B2'.

Ainsi, six lingots ont été cristallisés dans les conditions suivantes :

Désignation des lingots	Concentration at. de brome (C_0) (10^{19} atomes. cm^{-3})	Vitesse de croissance (cm.j^{-1})
B0	0	2,5
B1	0,75	2,5
B2	1,0	2,5
B3	1,5	2,5
B4	2,5	2,5
B2'	1,0	25

Tableau IV.1 : Conditions de croissance des lingots dopés au brome

Après croissance, une observation directe fait apparaître que de la pointe des lingots B0 à B4 est constituée de nombreux grains dont les plans de base présentent une désorientation inférieure à 10° , alors qu'en fin de croissance il n'en subsiste que 4 ou 5. Le nombre de grains

est sensiblement plus élevé dans le lingot B2'. Dans tous les cas, les plans de clivage sont parallèles à l'axe de tirage.

Afin d'estimer la composition le long des lingots, des mesures de concentrations atomiques des éléments constitutants et de températures de fusion ont été réalisées sur des échantillons prélevés à différentes parties des lingots B2 et B2'. Les évolutions de Bi, Te et Se en fonction du pourcentage de la masse cristallisée sont présentées sur les figures IV.4a, IV.4b, IV.4c et IV.4d celle du brome sur la figure IV.5.

On constate, sur les figures IV.4a et IV.4c, que le bismuth et le tellure sont bien répartis dans les deux lingots. La concentration de sélénium dans B2, cristallisé à faible vitesse, (figure IV.4b) chute presque de moitié sur 50 % de sa longueur. Lorsque la vitesse de croissance est plus élevée, comme c'est le cas pour le lingot B2', la teneur en sélénium chute plus faiblement (figure IV.4d).

Les mesures faites par D.S.C. sur le lingot B2 sont représentées sur la figure IV.6. Elles font apparaître, tout d'abord une décroissance de la température de fusion depuis 588,5 °C en début de lingot, puis une stabilisation près de 587 °C sur les échantillons prélevés vers la fin du lingot. Cette observation confirme la perte en sélénium le long du lingot de sorte qu'on se rapproche du composé Bi_2Te_3 , dont la température de fusion (585 °C) est inférieure de 5 °C à celle de la solution solide ternaire.

La concentration de brome dans B2 diminue lentement au début (figure IV.5), puis chute au delà de 75 % de fraction cristallisée. Cette observation permet de constater que cet halogène est plus soluble dans le solide que dans le liquide.

Pour estimer le coefficient de partage effectif k_e de ce dopant, nous avons tracé, pour différentes valeurs de ce coefficient, la courbe donnée par la relation de Pfann (chapitre III) :

$$C_s(x) = C_L^0 k_e (1-x)^{k_e - 1}$$

avec $C_L^0 = 10^{19}$ atomes de brome par cm^3 et x la fraction cristallisée. Le profil de distribution le plus proche de la courbe expérimentale est obtenu pour $k_e = 1,15$ (figure IV.5).

Selon Burton et coll. [79], lorsque la vitesse de croissance est inférieure à 8 cm.j^{-1} , le coefficient de partage mesuré peut être confondu avec le coefficient de partage à l'équilibre. Ayant élaboré ce lingot à faible vitesse ($2,5 \text{ cm.j}^{-1}$), on peut admettre que le coefficient de partage à l'équilibre du brome dans la solution solide S10 est égal à $k_0 = 1,15$.

Abdukarimov et coll. [80] ont déterminé le coefficient de partage du brome dans Bi_2Te_3 cristallisé par la méthode Bridgman. Ils l'ont estimé égal à l'unité. Compte tenu de la vitesse de croissance élevée (13 cm.j^{-1}), on peut penser que cette cristallisation a été réalisée en dehors des conditions d'équilibre thermodynamique.

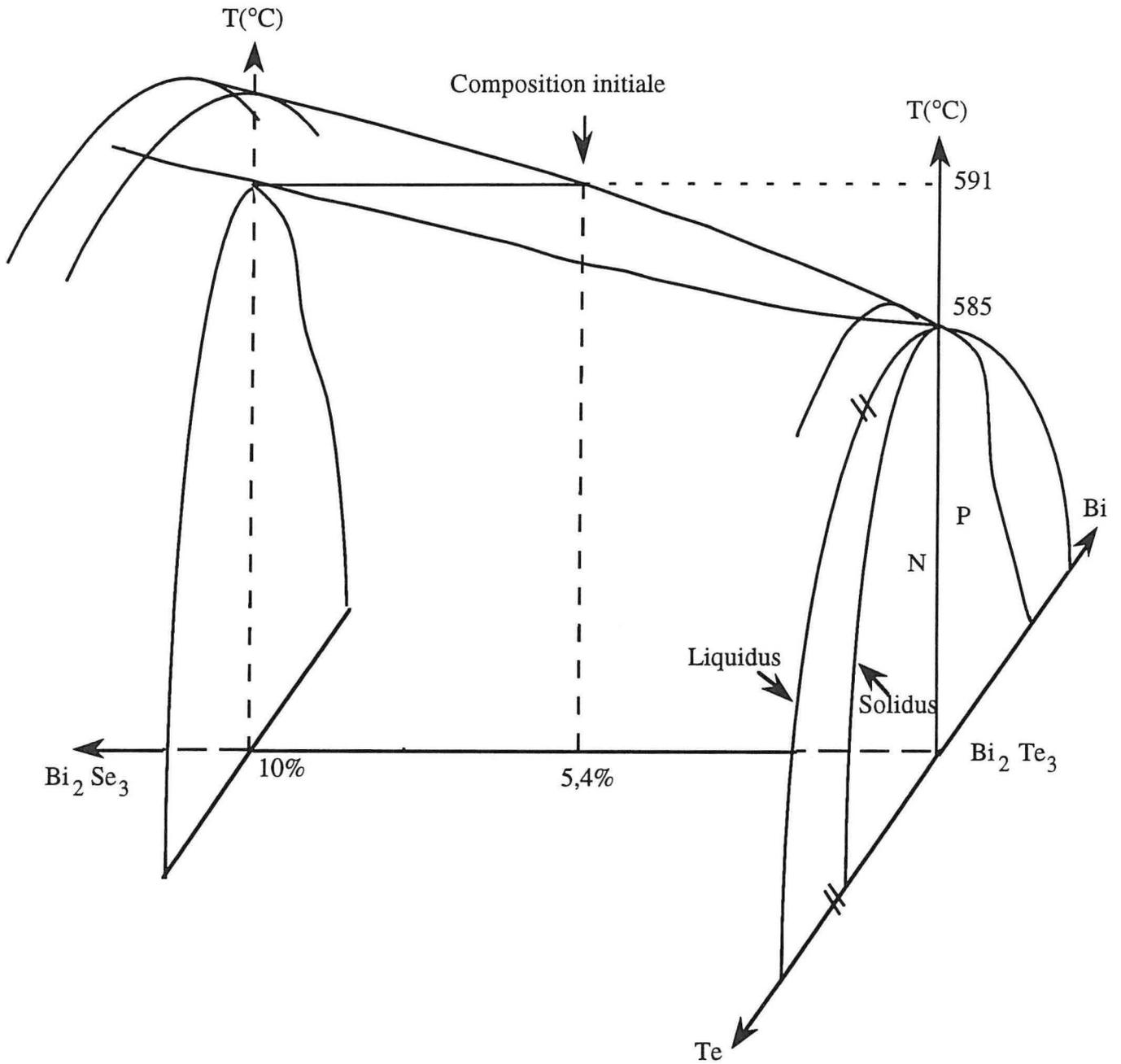


Figure IV.3 : Diagramme de phase de la solution solide $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ au voisinage de la stœchiométrie

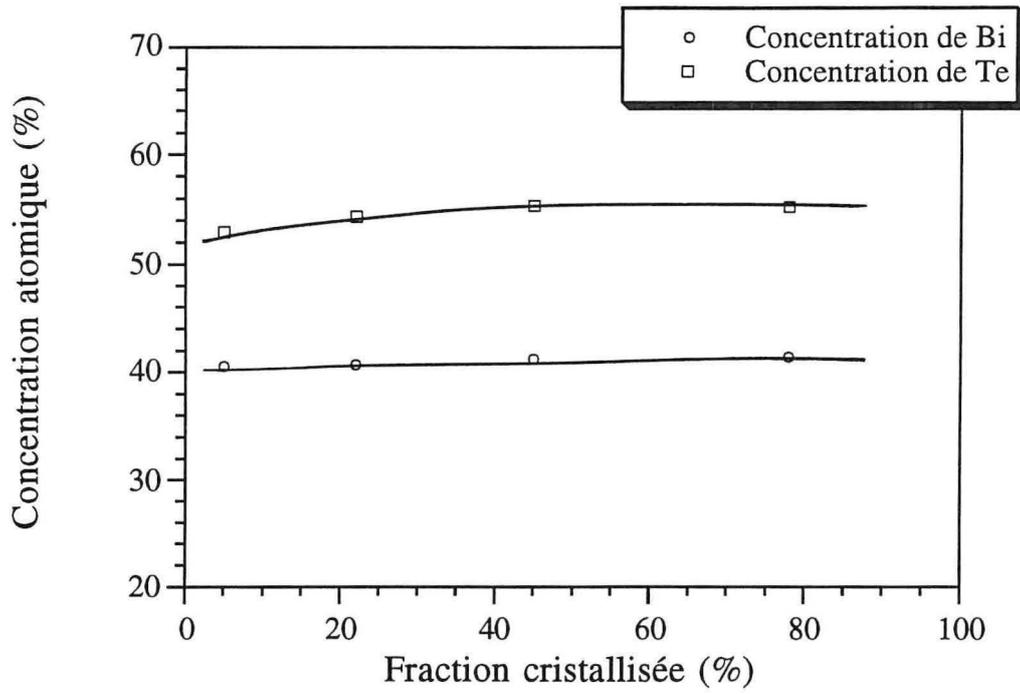


Figure IV.4a : Concentrations de Bi et Te dans le lingot B2

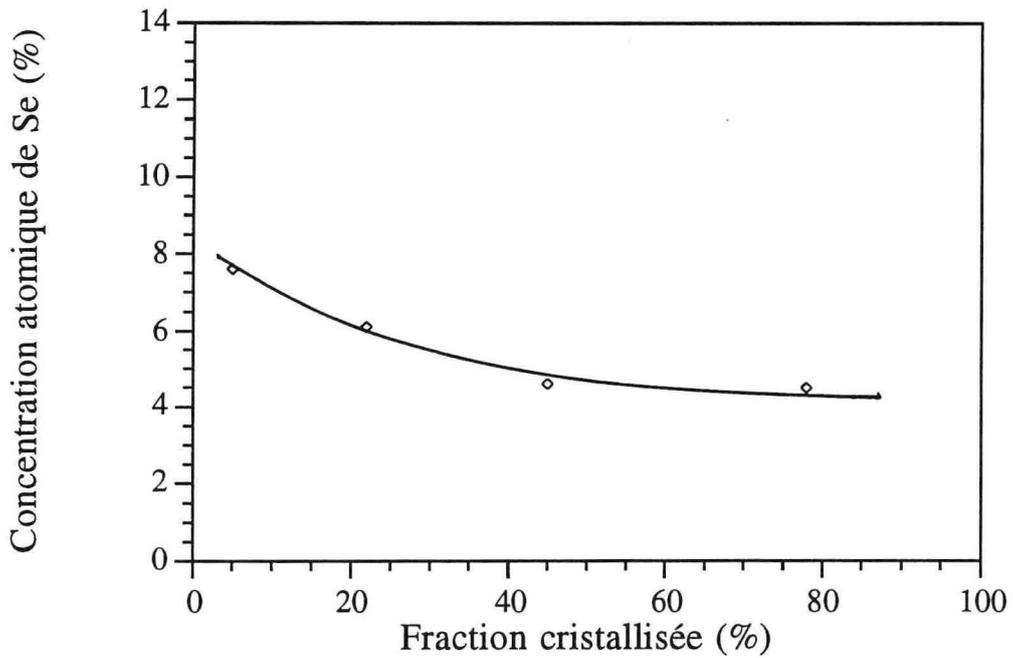


Figure IV.4b : Concentration de Se dans le lingot B2

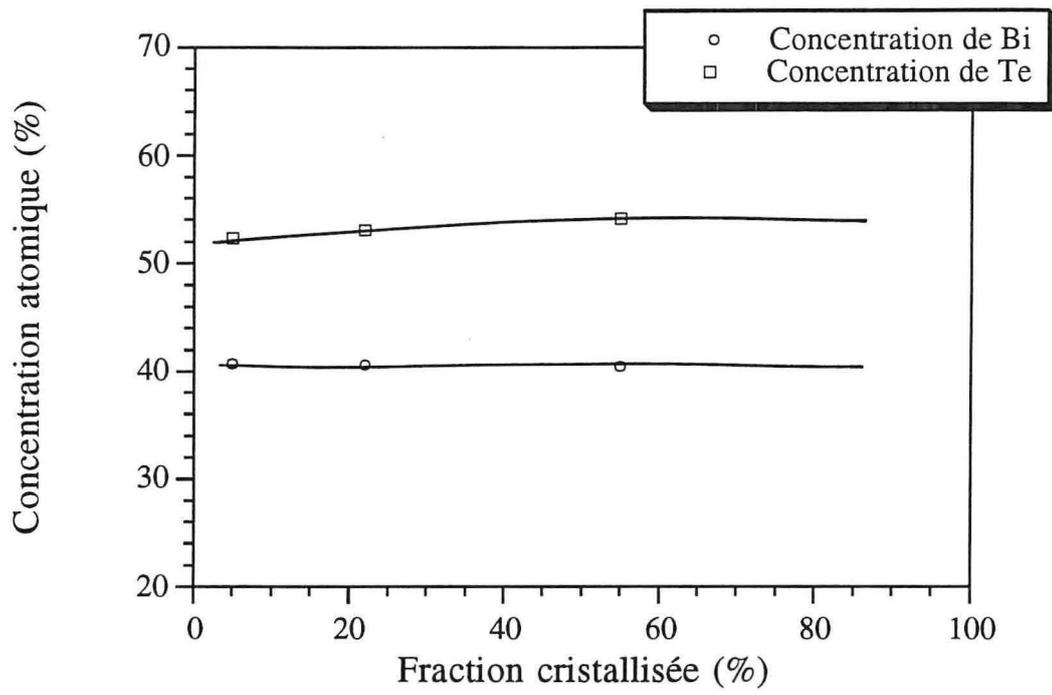


Figure IV.4c : Concentrations de Bi et Te dans le lingot B2'

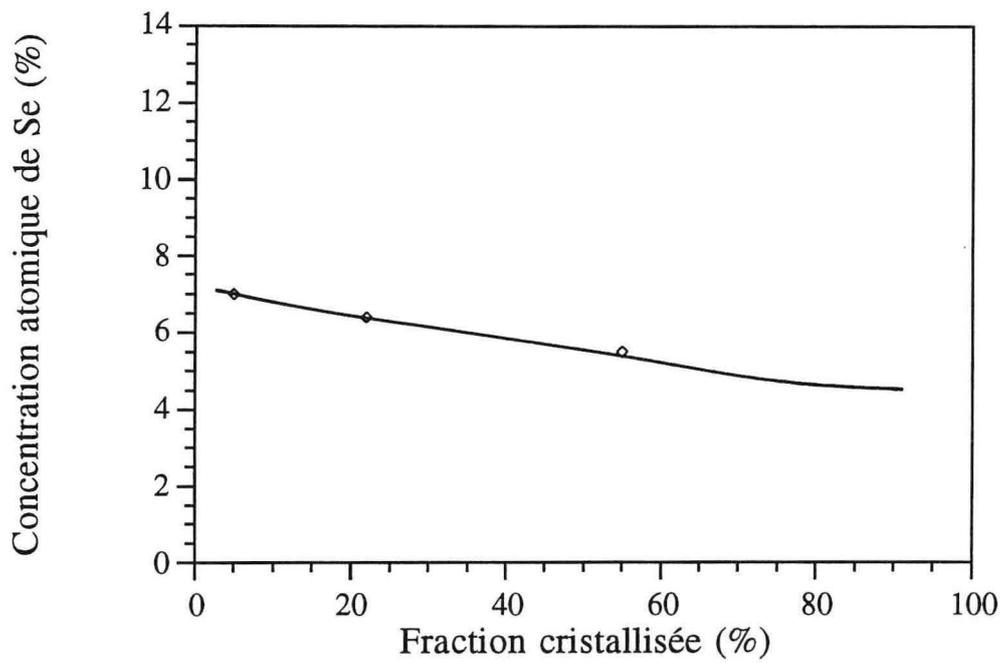


Figure IV.4d : Concentration de Se dans le lingot B2'

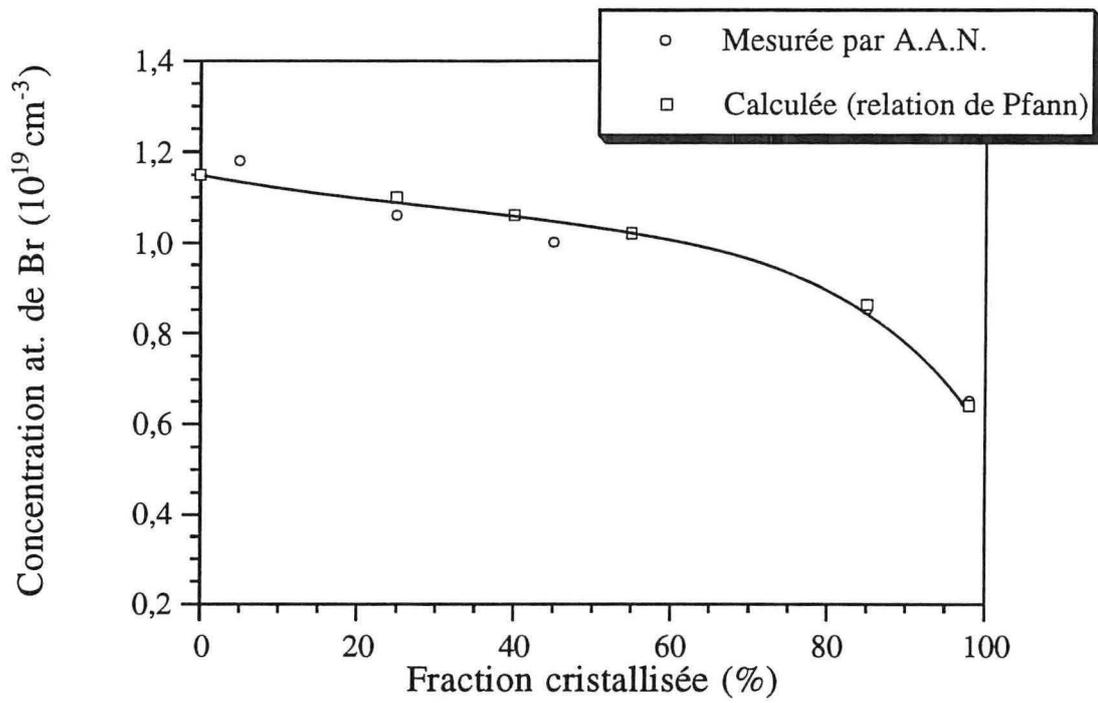


Figure IV.5 : Concentration de brome dans le lingot B2

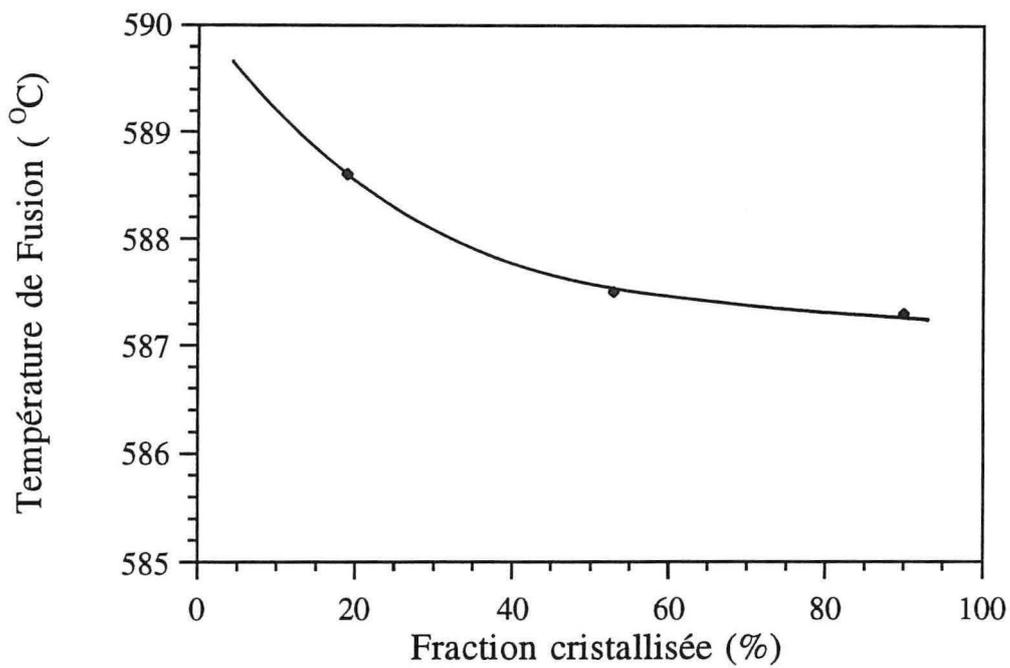


Figure IV.6 : Mesures de D.S.C. sur le lingot B2

3.2.2 Les lingots S10 + Te

Pour élaborer des lingots S10 + Te, une difficulté apparaît : seule est connue la conode située sur le pseudo-binaire, c'est à dire lorsque le liquide n'est pas excédentaire en tellure. Nous avons tenté malgré tout de faire croître deux lingots de même composition initiale $\text{Bi}_{38,5}\text{Te}_{57}\text{Se}_{4,5}$, choisie de manière empirique. Les vitesses de croissance sont égales à $2,5 \text{ cm.j}^{-1}$ pour le lingot appelé B5 et $7,5 \text{ cm.j}^{-1}$ pour B5'.

L'excès de tellure est mis en évidence en écrivant la composition précédente sous la forme : $(\text{Bi}_{0,4}\text{Te}_{0,6})_{88,72} (\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_{0,6})_{7,53} + 3,75 \text{ Te}$. Ainsi, il apparaît que pour 100 atomes dans les lingots B5 et B5', le nombre d'atomes de tellure excédentaire par rapport à la composition stœchiométrique est égal à 3,75.

Un dosage de Bi_2Se_3 a été effectué par microsonde sur des échantillons clivés. Les résultats sont reportés sur les figures IV.7a et IV.7b.

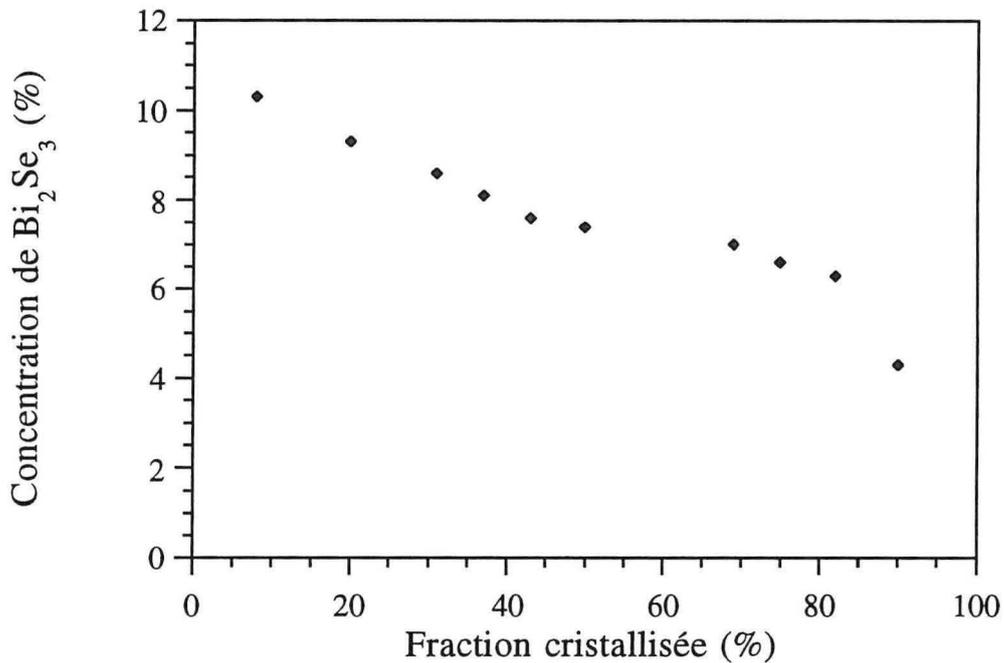
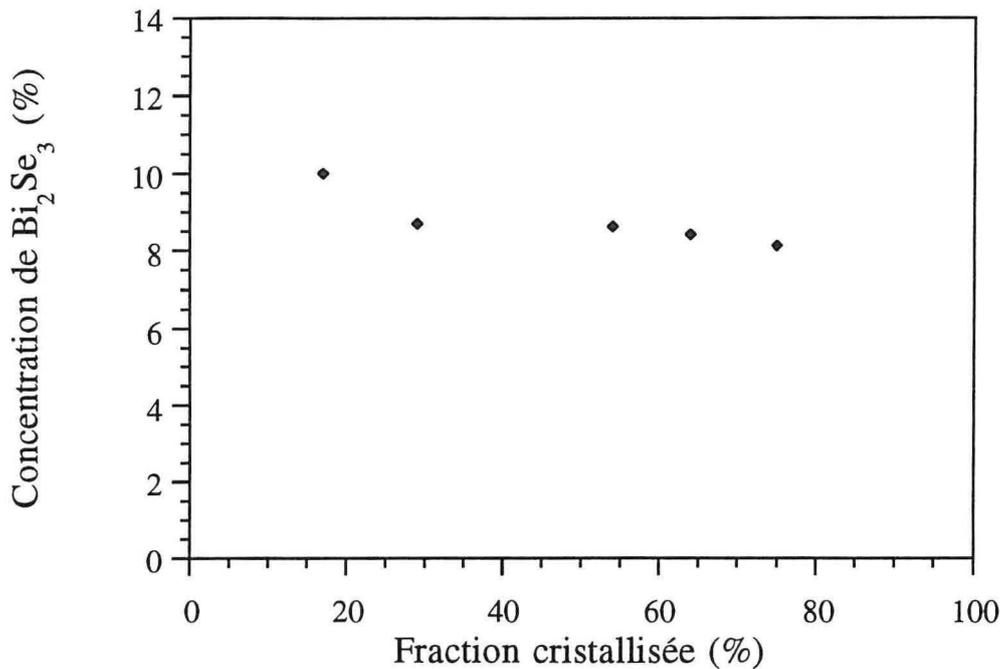


Figure IV.7a : Concentration de Bi_2Se_3 dans le lingot B5

Nous pouvons constater pour B5 et B5' :

- La composition initiale du liquide est en équilibre avec un solide proche de S10.
- Le profil de distribution de Bi_2Se_3 dans les lingots B5 (faible vitesse de croissance) met en évidence un appauvrissement en sélénium au cours de la croissance.

Figure IV.7b : Concentration de Bi₂Se₃ dans le lingot B5'

- Le lingot B5' est plus uniforme en composition que le lingot B5. On peut supposer la présence d'un palier entre 42 % et 82 % pour B5 et entre 29 et 75 % pour B5', le long duquel la concentration de Bi₂Se₃ évolue peu.

Par ailleurs, un domaine très riche en tellure (Bi_{0,07}Te_{0,92}Se_{0,01}) a été mis en évidence par microsonde à 63 % de la fraction cristallisée du lingot B5. Il apparaît sur l'image RX du cliché IV.1. Rappelons que Champness [64] avait observé une "phase de tellure" dans des lingots dont la croissance était caractérisée par un rapport $\frac{G}{V}$ trop faible.

3.3. Conclusion

Des résultats précédents, nous pouvons dégager les points suivant :

- les lingots élaborés à la vitesse de 2,5 cm.j⁻¹ sont inhomogènes. Si l'on compare ces résultats avec ceux de la littérature, il semble que les vitesses de croissance élevées utilisées par les autres auteurs [31, 53], aient abouti à des lingots polycristallins. Cependant, les lingots que nous avons élaborés ne sont pas exempts de traces de tellure ségrégué. Compte tenu de la faible valeur de $\frac{G}{V}$ (égale à 4.10⁵ K.s.cm⁻²) on peut supposer que la croissance, malgré la vitesse modérée, a été réalisée à la limite des conditions de surfusion.

- les lingots dopés ont permis d'estimer la valeur du coefficient de partage du brome égal à 1,15.

- l'élaboration des lingots S10 + Te constitue une première approche dans la recherche des compositions du liquide en équilibre avec S10, lors de l'établissement du diagramme de phase.

4. La méthode T.H.M.

4.1. Principe de la méthode

A la différence de la méthode de fusion de zone, un constituant du matériaux est excédentaire dans le liquide et a le rôle de solvant [77].

Le principe de cette méthode est schématiquement représenté sur la figure IV.8. Une zone de solvant liquide est déplacée de bas en haut à travers un lingot polycristallin trempé. La dissolution de ce lingot source est réalisée à l'interface supérieure (interface de dissolution). La recristallisation s'effectue à l'interface inférieure (interface de cristallisation).

La composition de la zone est ajustée dès le départ, afin qu'elle soit, à une température donnée, en équilibre thermodynamique avec la solution solide désirée. Ainsi, la croissance peut être réalisée à une température inférieure à la température de fusion.

Dans cette zone, la température augmente en s'éloignant de l'interface de dissolution, à la température T_D , passe par un maximum T_M , puis décroît vers l'interface de croissance, à la température T_C , où $T_C < T_D$. La présence de ce maximum est très important, car il permet d'éviter le phénomène de surfusion. On rappelle que l'existence de cette surfusion est d'autant plus probable que le gradient thermique à l'interface de croissance est faible. Si ce maximum T_M est très supérieur à T_C , le gradient thermique est important et la croissance peut être rapide. La vitesse maximale devrait en principe être élevée pour les matériaux dont le coefficient de diffusion dans la zone liquide est important. Dans la pratique, elle n'excède pas $7,5 \text{ mm.j}^{-1}$. Ceci s'explique par le fait que d'autres paramètres interviennent comme la viscosité et la conductivité thermique du liquide. Cette vitesse peu élevée favorise l'obtention de monocristaux contenant peu de dislocations, peu d'inclusions et peu d'impuretés.

En conclusion, la méthode T.H.M. permet en principe de faire cristalliser des solutions solides, à température constante, en évitant le phénomène de surfusion de constitution et avec un bon contrôle de l'écart à la stœchiométrie sur toute la longueur du lingot. Cette méthode, appliquée à la croissance des matériaux thermoélectriques permet, à condition de bien connaître le diagramme de phase, de faire croître des lingots de bonne qualité cristalline, dopés ou non dopés.

4.2. Le diagramme de phase

La méthode T.H.M. repose sur une bonne connaissance du diagramme de phase. En effet, la composition de la zone liquide doit être ajustée afin qu'elle soit, à une température donnée, en équilibre thermodynamique avec S10. Mais les conodes, qui relient les concentrations du liquide et du solide, ne sont connues pour aucune température inférieure au point de fusion.

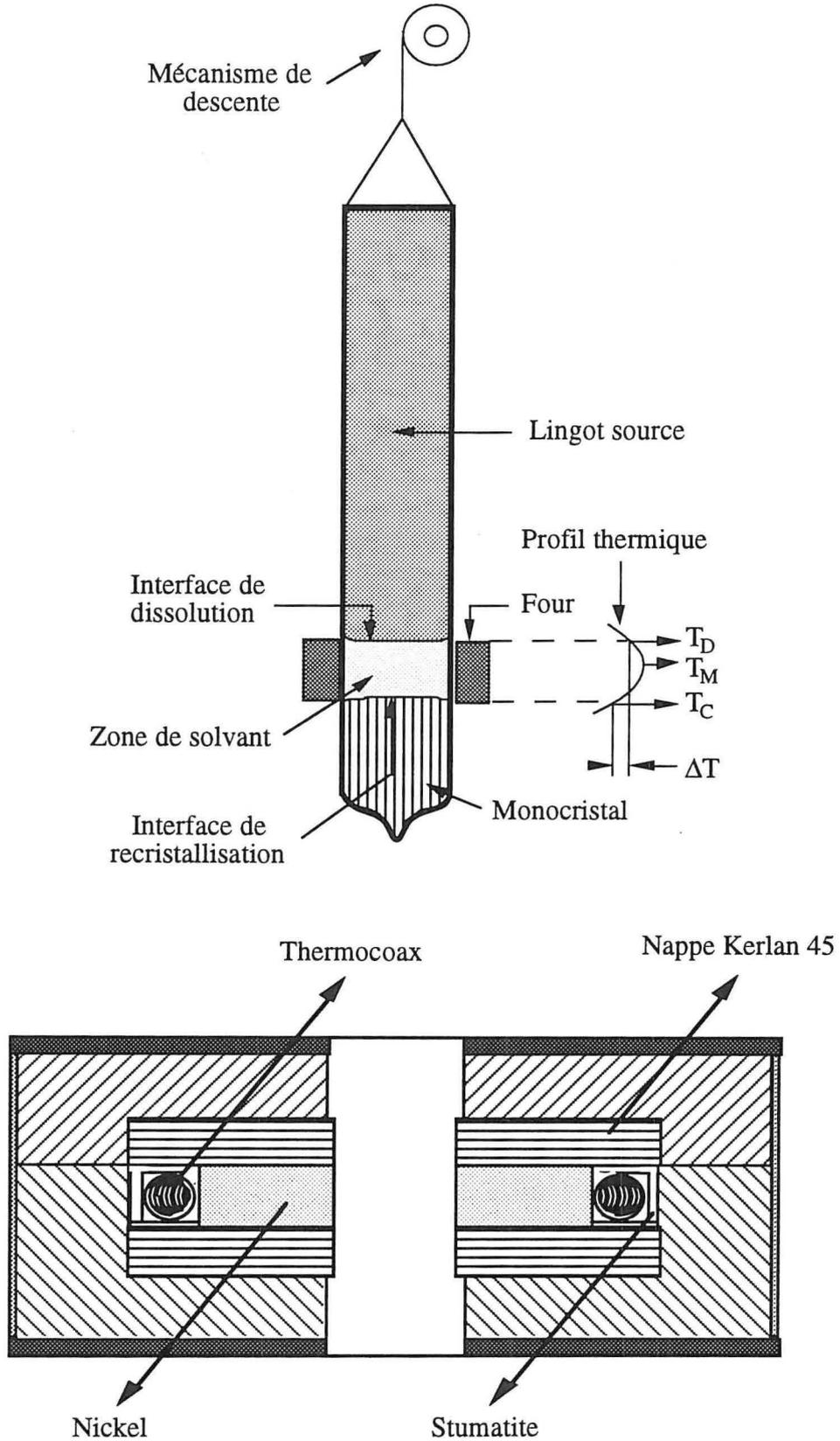


Figure IV.8 : Représentation schématique du four T.H.M. et d'une ampoule de croissance

Il s'agit donc de les déterminer avant de pouvoir commencer la croissance par la méthode T.H.M.. Ainsi, nous déterminerons l'ensemble des points de la nappe liquidus, appelé courbe d'isoconcentration, en équilibre à différentes températures avec S10. Mais auparavant, décrivons la méthode utilisée.

Pour expliquer et illustrer cette méthode, nous nous référons à la figure IV.9 qui représente une section isotherme du diagramme ternaire Bi,Te,Se au voisinage de la composition S10. A l'échelle du diagramme de phase, les écarts à la stœchiométrie sont trop faibles pour être représentés.

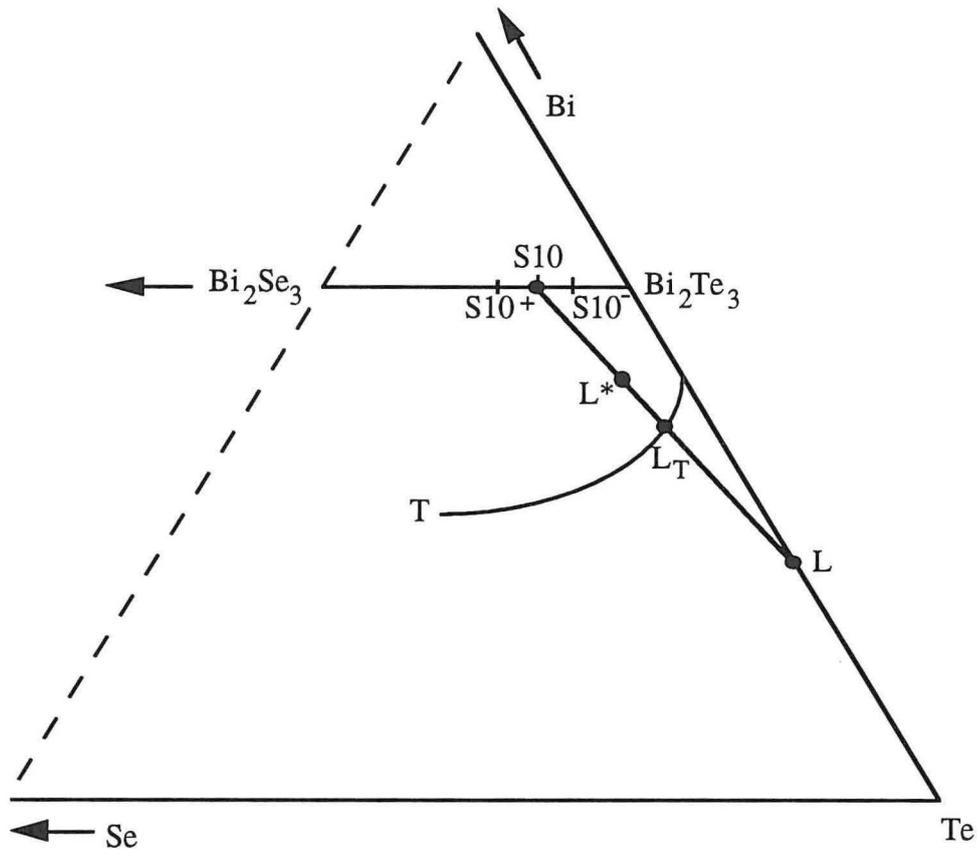


Figure IV.9 : Représentation schématique de la technique de détermination des conodes

Plaçons par exemple un échantillon de composition S10, en présence d'une source de saturation, dans une ampoule de quartz qui est ensuite scellée puis portée à une température T. La composition de la source ternaire est repérée par le point L* et choisie de sorte que les phases solide et liquide coexistent. La variance d'un tel système est alors définie par la règle des phases :

$$v = c + 2 - \Phi$$

où c désigne le nombre de constituants et Φ le nombre de phases en équilibre.

Dans notre cas, la variance du système est égale à deux, puisque nous avons trois phases en équilibre (solide, liquide et gaz) et trois constituants. Ainsi pour fixer l'équilibre thermodynamique, entre le solide et un liquide, il nous suffit de fixer deux paramètres : la température et la composition du liquide L_T .

4.3. Détermination des conodes et de la courbe d'isoconcentration

Sachant que le mélange initial du lingot B5 a permis l'élaboration d'une solution solide proche de S10, le choix d'une source de saturation de composition identique à celle de ce mélange a été un repère utile pour commencer la détermination des premières conodes.

L'ampoule est scellée sous une pression résiduelle de 10^{-6} Torr. L'ensemble est introduit dans le four de recuit décrit chapitre V.1. Au préalable, la source, en quantité suffisante, est réduite en poudre afin que sa surface d'échange avec le gaz soit élevée. C'est elle qui fixe rapidement la pression de vapeur dans l'ampoule. Celle-ci, due aux éléments les plus volatils (tellure et sélénium) permet l'obtention d'un équilibre thermodynamique à la température T fixée. Ce traitement est maintenu durant une semaine, car des études antérieures ont montré qu'au terme de cette période de recuit isotherme, les éléments diffusés sont uniformément répartis dans le solide [14].

Si à la fin de ce processus, l'échantillon présente quelques gouttes de liquide à sa surface, cela signifie que sa composition s'est trop déplacée sur le pseudo-binaire. La concentration de Bi_2Se_3 est passée soit de S10 à S10⁺ si la température choisie est trop élevée, soit de S10 à S10⁻ si la température choisie est trop basse. Pour chacun de ces deux cas, une nouvelle expérience de recuit doit être effectuée à une température mieux appropriée.

Au contraire, si la surface de l'échantillon n'est pas perturbée, on peut en conclure que la composition ne s'est pas déplacée sur le pseudo-binaire. Le système est donc monovariant. Les points S10 et L* sont sur la conode qui correspond à la température T . Par conséquent, l'intersection de la droite S10 L* avec la ligne isotherme de la nappe liquidus à cette température T , donne le point du liquidus L_T , en équilibre avec la solution S10. Le segment de droite S10 L_T est donc la conode à la température T .

Les recuits ainsi effectués ont permis de déterminer les conodes de la solution solide S10 à des températures allant de 565 °C à 588 °C.

Les analyses de composition par microsonde ont montré que les échantillons dont la surface n'est pas perturbée ont un pourcentage de Bi_2Se_3 compris entre 9,2 % et 10,3 %.

Par ailleurs, la température de fusion de ces échantillons varie de 590 °C à 590,7 °C.

Nous avons tracé sur la figure IV.10 la ligne d'isoconcentration de la solution solide S10. Ainsi, nous pouvons lire, par exemple, que ce solide est en équilibre à 570 °C avec le liquide de composition L₅₇₀.

Nous sommes donc à présent en mesure d'élaborer la solution solide S10, par croissance en solution et à différentes températures, en empruntant la méthode T.H.M..

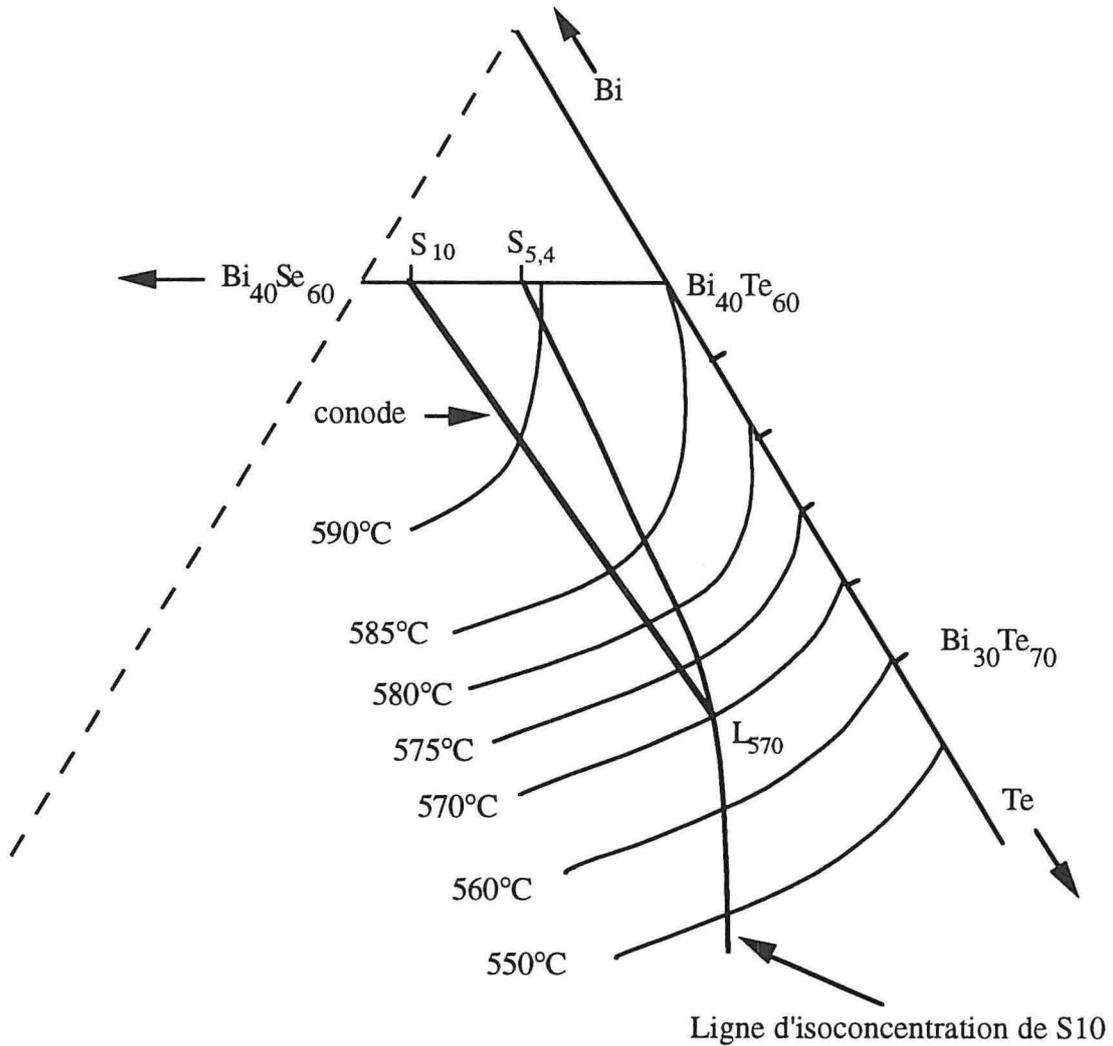


Figure IV.10 : Ligne d'isoconcentration de la solution solide S10

5. Mise en œuvre de la méthode T.H.M.

La mise en œuvre de la méthode T.H.M. nécessite tout d'abord la synthèse d'un lingot source polycristallin dont la composition S10 est macroscopiquement constante sur toute la longueur.

Puis, lors de la préparation du tube de croissance, on suppose que la hauteur de la zone liquide est approximativement égale à la hauteur du four, soit 15 mm. A partir de cette valeur, la quantité de matière dans la zone est calculée, de sorte qu'après dissolution d'une fraction du lingot source et du germe sur 2 mm environ, sa composition soit identique à celle du liquide ternaire L_T . L'ampoule positionnée avec précision dans le four est maintenue immobile durant une journée, puis descendue à travers le four à une vitesse relativement faible mais constante et égale à 4 mm.j^{-1} .

5.1. Le four de croissance

Il est constitué d'une résistance "Thermocoax" qui chauffe un noyau de nickel cylindrique de 47 mm de diamètre extérieur et de 15 mm de hauteur. Il est percé en son centre d'un trou de 19 mm de diamètre à travers lequel se déplace le tube de croissance. L'élément chauffant, blindé, long de trois mètres et enroulé en forme de spirale, entoure le noyau selon la figure IV.8. L'ensemble, élément chauffant et bloc de nickel, est maintenu dans un boîtier en stumatite. Le tout est isolé par un matériau fibreux, à base d'aluminosilicate de Kerlan appelé "Nappe 45", dont la conductivité thermique est égale à $0,15 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Ce four est posé sur un plateau statique et est isolé des vibrations du sol par trois amortisseurs en caoutchouc.

Le capteur de température est constitué d'un thermocouple positionné en limite du trou central et à mi-profondeur de la pièce de nickel. Le régulateur "Pyreg" commande l'alimentation de la résistance chauffante. La température du noyau de nickel est stabilisée à $\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ près.

Compte tenu de la faible hauteur du four, il est important d'évaluer son profil thermique vertical, mais aussi radial. On utilise alors une ampoule de quartz de 18 mm de diamètre extérieur, chargée d'un cylindre de stumatite de 100 mm de longueur. Un thermocouple K_{int} est placé en son centre, un autre K_{ext} à 1,5 mm du bord. L'ensemble descend à travers le four et les températures sont enregistrées. La vitesse de descente est contrôlée par un motoréducteur synchrone à 10 vitesses "type E" de Halstrup.

Sur la figure IV.11a, au voisinage de la zone chauffante, le profil de température est symétrique par rapport au plan horizontal qui passe à mi-hauteur de la zone. Les flux thermiques vers le haut et vers le bas du four sont par conséquent équivalents. Le gradient à l'entrée et à la sortie du noyau de nickel, c'est à dire à 7,5 mm du plan horizontal médian est égal à $64 \text{ }^\circ\text{C.cm}^{-1}$.

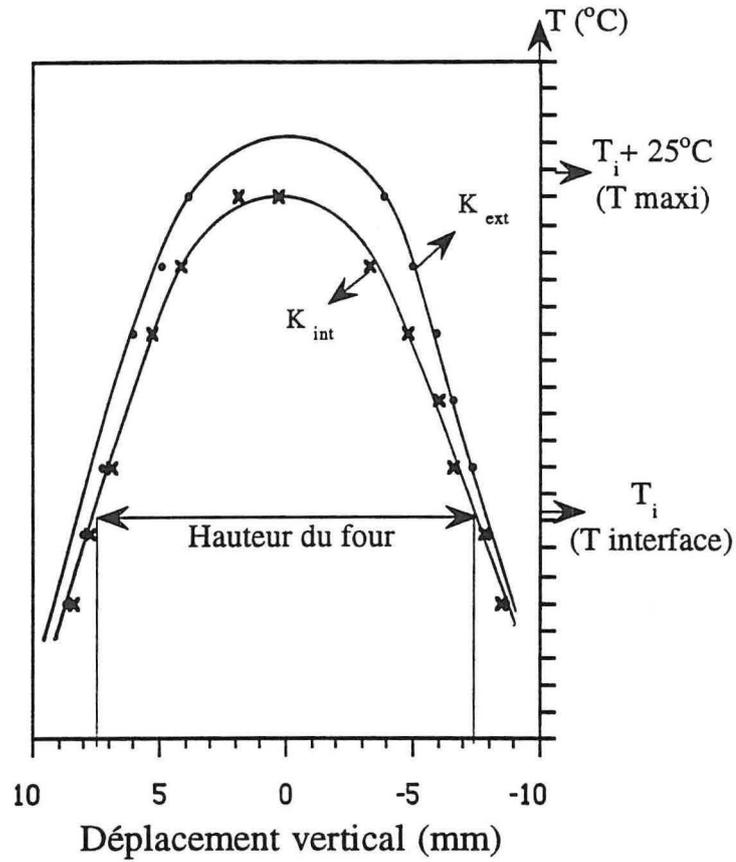


Figure IV.11.a : Profil thermique dans le four T.H.M.

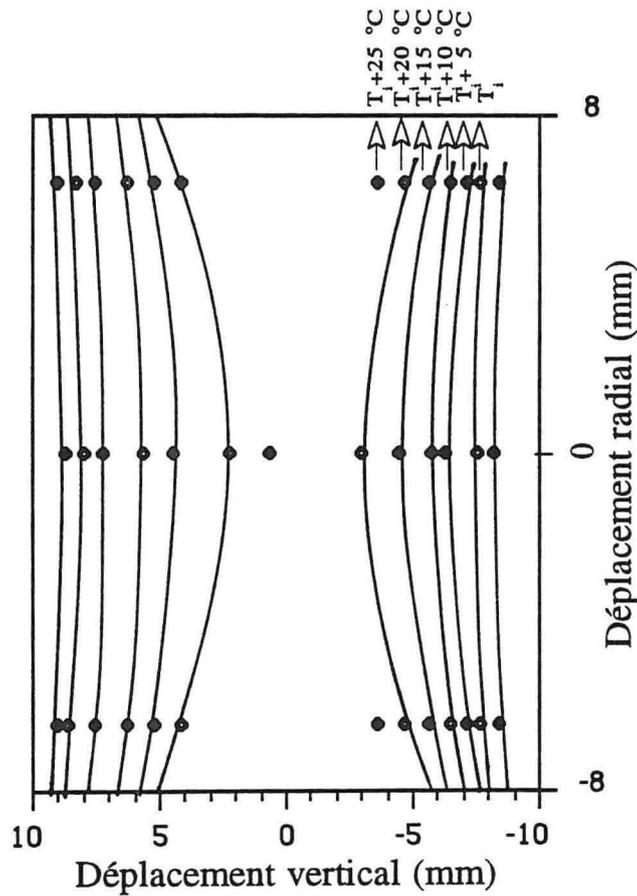


Figure IV.11.b : Isothermes dans le four T.H.M.

Le centre du cylindre de stumatite est toujours plus froid ($K_{\text{int}} < K_{\text{ext}}$) que sa surface. Les deux profils de température permettent de déterminer la position en hauteur des points isothermes pris l'un au centre et l'autre au bord du lingot. Ainsi, en admettant que le flux thermique cédé au lingot par le noyau est radialement uniforme, nous pouvons représenter sur la figure IV.11b les isothermes relevés dans la stumatite pour différentes températures. Nous remarquons que ces isothermes sont convexes (saillantes vers la partie solidifiée).

Les profils thermiques n'étant pas réalisés au sein d'une solution liquide, les isothermes réelles peuvent être légèrement différentes de celles de la figure IV.11b car la conductivité thermique de la stumatite diffère quelque peu de celle du matériau étudié et l'absence de zone liquide modifie les conditions de l'écoulement thermique vertical. Un étalonnage en température plus fin est donc effectué directement à partir des matériaux thermoélectriques.

En effet, la régulation des fours T.H.M. ne permet que de maintenir le noyau de nickel à une température fixe et connue. La température de l'interface de croissance est donc également stable, mais différente. Sa mesure n'a pu être effectuée car la présence d'une sonde thermique dans ce volume de liquide très restreint ($2,5 \text{ cm}^3$) risque de la perturber. La température de l'interface de croissance est donc indéterminée. C'est pourquoi nous avons procédé à l'étalonnage thermique du four dans des conditions réelles, c'est à dire en faisant croître un cristal de composition S10. Ce composé, nous l'avons vu, présente un changement de type du côté riche en tellure. Pour étalonner le four, il suffit de définir, par essais successifs, la température de consigne du régulateur afin qu'après croissance, il en résulte un lingot à faible concentration de porteurs, donc proche du changement de type. La température du changement de type a pu être définie auparavant lors de la caractérisation thermoélectrique (chapitre VI) des échantillons recuits. Elle est égale à $589 \text{ }^\circ\text{C}$. Ainsi, il nous a été possible d'élaborer des lingots à $587 \text{ }^\circ\text{C}$, soit à une température très peu inférieure à la température de changement de type.

Durant la partie expérimentale de ce travail, nous avons eu le souci d'élaborer des lingots uniformes en concentration, de bonne qualité cristalline et qui présentent des plans de clivages parallèles à l'axe de croissance. C'est pourquoi nous avons attaché une grande importance à la solidification du lingot source et au support de germination du cristal.

5.2. Préparation du lingot source

Les éléments présents dans l'ampoule scellée ont une masse totale de 120 g. L'ampoule contenant le mélange de composition S10 est déposée dans le four d'homogénéisation à $800 \text{ }^\circ\text{C}$, puis agitée suivant la technique déjà décrite.

Pour que la composition du lingot source soit uniforme, l'ampoule doit nécessairement être trempée. Cette opération importante a été effectuée à partir d'un mélange liquide, surchauffé ou non par rapport à la température de fusion T_F .

Trempe du liquide surchauffé à $T_F + 210\text{ °C}$

Le mélange porté à 800 °C , donc très nettement surchauffé, est directement plongé dans l'eau. Les lingots trempés selon ce procédé sont constitués sur toute leur longueur d'une multitude d'aiguilles cristallines, disposées radialement autour de l'axe central (cliché IV.2). Un lingot solidifié dans ces conditions a été utilisé pour y découper plusieurs rondelles. Certaines d'entre elles présentent des cavités visibles à l'œil dans la partie centrale du lingot.

Nous avons alors modifié le procédé de trempe de manière à obtenir un lingot source de meilleure qualité.

Trempe du liquide depuis T_F

L'ampoule, contenant le liquide à 800 °C , est refroidie à raison de 20 K.h^{-1} , sous agitation permanente. L'évolution de la température est suivie en appliquant un thermocouple sur la paroi de l'ampoule.

Pour les lingots non dopés, nous observons très nettement (figure IV.12a), au cours du refroidissement, une brusque remontée de la température jusqu'à $T_F = 591\text{ °C}$, annonçant la fin de la surfusion du liquide. C'est à cette température que l'ampoule est instantanément retirée du four d'homogénéisation puis immédiatement immergée dans l'eau. Notons que ce phénomène de surfusion n'a pas été observé dans le cas des mélanges dopés au brome (figure IV.12b). Comme précédemment, l'un des lingots a été découpé et l'on peut constater que le matériau trempé à T_F est macroscopiquement compact.

En vue de tester l'homogénéité en composition des lingots, la mesure de la résistivité électrique est effectuée sur des rondelles préparées suivant le protocole décrit chapitre V. Les résultats sont représentés sur la figure IV.13. Lorsque la trempe est effectuée à la température de fusion T_F , la résistivité n'évolue que de $49\ \mu\Omega.m.$ à $45\ \mu\Omega.m.$ entre les extrémités et la zone centrale. Ceci confirme que le lingot trempé à la température T_F est macroscopiquement homogène.

5.3. Support de germination et puits thermique dans l'ampoule

Les cristaux doivent être exploitables sur une longueur importante du lingot. Ceci impose, non seulement une grande homogénéité en composition, mais aussi des plans de clivage parallèles à l'axe du lingot. Pour cela, il est nécessaire d'imposer un gradient thermique vertical important au voisinage de l'interface de croissance et de maintenir celui-ci en position stable au cours de l'élaboration.

Malheureusement, ce n'est pas toujours le cas, car avant l'apparition du premier germe, le flux thermique transmis par le noyau de nickel est évacué en grande partie par le lingot source polycristallin qui joue le rôle de puits thermique. En effet, la conduction thermique du liquide, égale à $0,5\text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [81], est nettement plus faible que celle du lingot source, égale à $1,3\text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

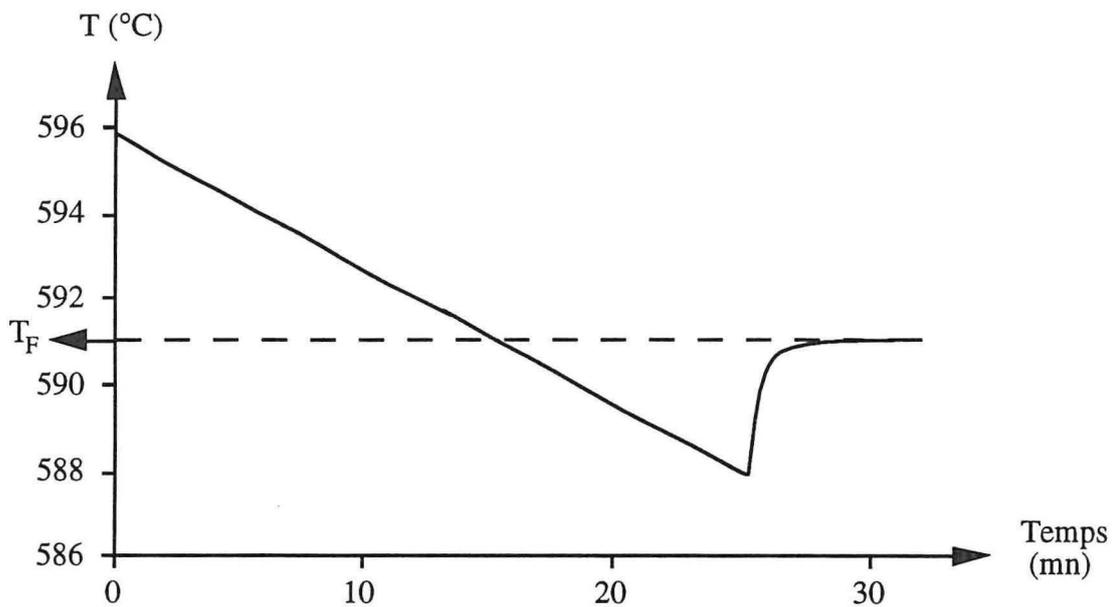


Figure IV.12a : Evolution de la température lors du refroidissement de la solution S10 non dopée

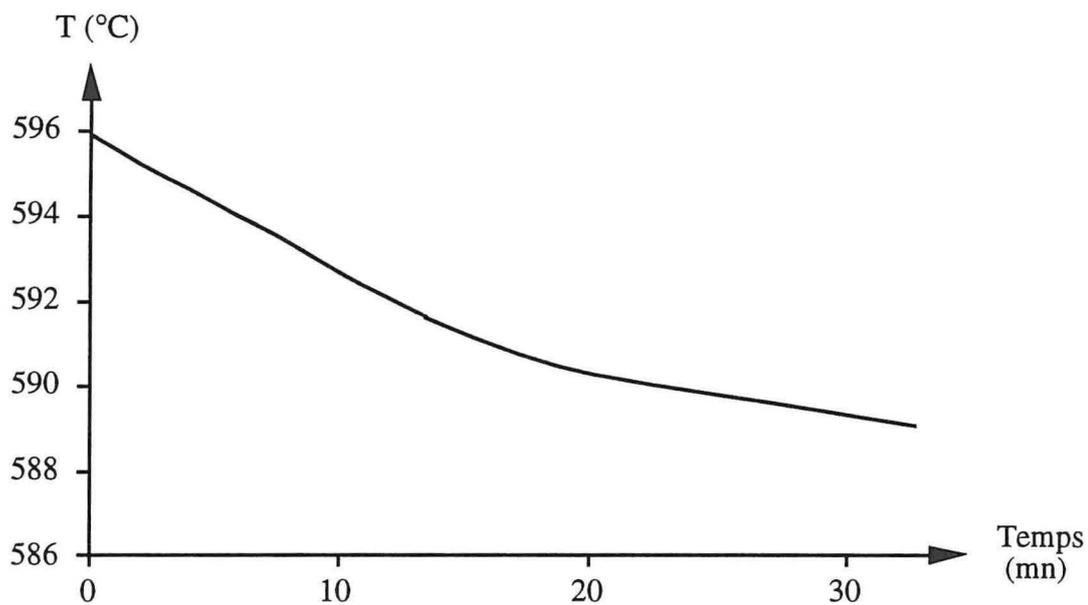


Figure IV.12b : Evolution de la température lors du refroidissement de la solution S10 dopée

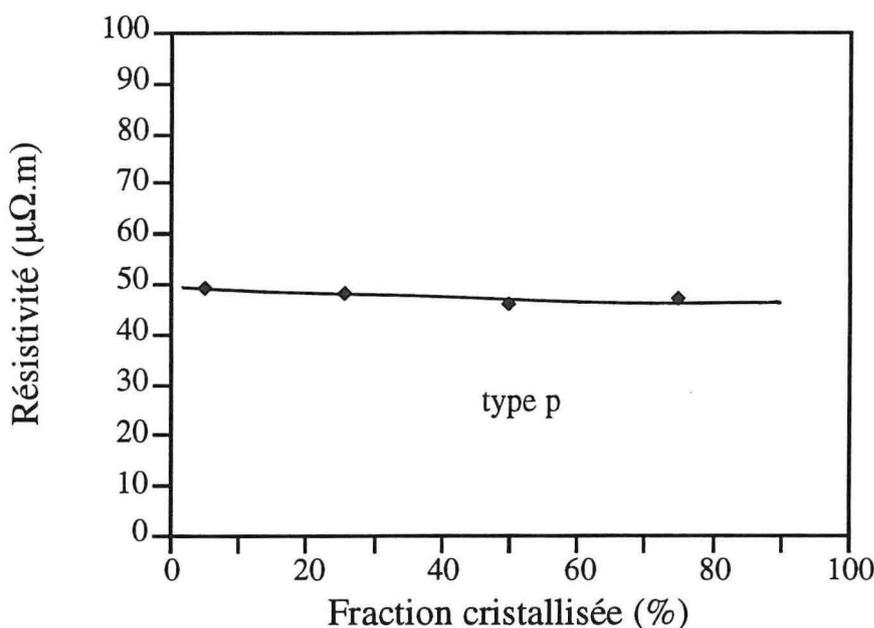


Figure IV.13 : Résistivité le long d'un lingot source trempé à T_F

Par ailleurs, comme dans le cas de la croissance par la méthode Bridgman-Stockbarger, nous devons limiter le nombre de germes si nous voulons obtenir un lingot monocristallin.

Pour répondre à ces impératifs, la préparation de l'ampoule a été réalisée selon les deux méthodes suivantes.

Pointe centrée et prolongée d'une tige pleine en quartz

Cette méthode a été appliquée dans un premier temps pour sa mise en œuvre simple et rapide. Elle consiste à souder, à la base de la pointe, une tige de quartz de 10 mm de diamètre et de 50 mm de long qui constitue un puits thermique. Cependant, ce procédé appelle deux remarques : d'une part, il est impossible de réaliser deux pointes de formes identiques et d'autre part, lors de la préparation, la zone de solvant est fondue puis solidifiée dans la pointe du tube en position verticale. Cette zone n'est donc pas toujours bien homogénéisée et sa surface libre, toujours convexe, est à l'origine d'un volume vide entre cette zone et la base du lingot source. L'intérêt de ce procédé nous a semblé peu évident, c'est pourquoi, nous avons été amené à réaliser la croissance à partir d'un germe monocristallin.

Croissance épitaxiale à partir d'un germe de composition S10

Ce procédé n'a pu être mis en œuvre qu'à partir du moment où nous étions en possession d'un germe qui, sans être rigoureusement monocristallin, était constitué de quelques grains dont les plans de clivage respectifs étaient parallèles à l'axe du four.

Afin de minimiser le déplacement de l'interface de croissance en début de croissance, un gradient thermique est réalisé à la base de l'ampoule en plaçant sur son fond plat un cylindre de graphite préalablement dégazé à 1000 °C. Comme le montre la figure IV.15a, un germe de longueur supérieure ou égale à 15 mm est déposé sur ce cylindre. L'ensemble constitue un puits thermique à la partie inférieure de l'ampoule.

La zone de solvant est découpée dans un lingot de composition souhaitée, solidifié par trempe. Les faces en regard du lingot source et du germe sont donc planes. Ce mode opératoire devrait nous permettre de contrôler à la fois l'orientation des plans de clivage, l'uniformité du lingot, mais aussi de restreindre le nombre de grains.

La partie supérieure du lingot source est également en contact avec un cylindre de graphite dont le diamètre est parfaitement ajusté à celui du tube de quartz. Ce dispositif permet comme précédemment, de maintenir un gradient conséquent en fin de croissance, mais aussi de limiter, au cours de l'élaboration, un dépôt de tellure déplacé par transport en phase vapeur.

En conclusion, ces deux procédés de préparation se distinguent par quatre différences importantes : le support de germination, la nature du puits thermique, le volume non occupé au dessus du lingot source et le procédé de trempe de ce dernier. En vue de limiter le nombre de lingots élaborés, nous avons été contraints de modifier simultanément ces quatre paramètres. Par conséquent, il n'est pas possible d'attribuer avec certitude à l'un ou l'autre de ceux-ci les différences observées lors de la caractérisation des deux séries de lingots.

6. *Elaboration des lingots par la méthode T.H.M. et résultats*

L'étude des matériaux thermoélectriques solidifiés selon la méthode T.H.M. a été réalisée à partir de trois lingots : deux lingots non dopés T0 et T0' et un lingot dopé au brome T1.

- Le lingot T0 a été cristallisé dans une ampoule constituée à son extrémité inférieure d'une pointe prolongée d'une tige de quartz. Le lingot source a été trempé à partir d'un mélange liquide surchauffé à $T_F + 210$ °C.

- Les lingots T0' et T1 sont constitués d'un lingot source trempé à partir d'un liquide à la température T_F . Un germe monocristallin, de composition S10, est interposé entre la base du lingot source et un cylindre de graphite qui joue le rôle de puits thermique. La partie supérieure du lingot source est surmontée d'un second puits thermique.

Le tableau VI.2 résume les conditions de synthèse des trois lingots cristallisés par la méthode T.H.M..

Pour l'élaboration du lingot T1, la zone de solvant ainsi que le lingot source contiennent $0,6 \cdot 10^{19}$ atomes.cm⁻³ de SbBr₃. Cette concentration de brome a été choisie

Désignations des lingots	Température de croissance	Compositions du lingot source	Température de trempe du lingot-source	Nucléation à partir de :
T0	587 °C	$\text{Bi}_{40}\text{Te}_{54}\text{Se}_6$	$T_F + 210 \text{ °C}$	pointe
T0'	587 °C	$\text{Bi}_{40}\text{Te}_{54}\text{Se}_6$	T_F	germe
T1	587 °C	$\text{Bi}_{40}\text{Te}_{54}\text{Se}_6$ + $0,6 \cdot 10^{19} \text{ Br.cm}^{-3}$	T_F	germe

Tableau IV.2 : Conditions de croissance des lingots élaborés par la méthode T.H.M.

en fonction des caractéristiques thermoélectriques (chapitre VI) des lingots dopés élaborés par la méthode Bridgman-Stockbarger. Elle est inférieure à celle du lingot B2 ($10^{19} \text{ atomes.cm}^{-3}$) car un matériau non dopé élaboré à 587 °C est déjà de type n. De ce fait, aucune fraction du dopant n'est "consommée" pour compenser électriquement le matériau.

6.1. Influence du puits sur la hauteur de la zone au cours de la croissance

La translation d'une ampoule chargée à travers le four T.H.M. a été volontairement interrompue à plusieurs reprises. Chaque fois, le tube est rapidement sorti du four puis trempé à l'air. La zone se solidifie en cinq secondes. Les grains du lingot source, du lingot cristallisé et de la zone, présentent une texture différente. Il est donc possible de mesurer la hauteur de la zone. Le lingot est ensuite replacé dans le four à la même position et, après établissement de l'équilibre thermique, sa translation est poursuivie. La figure IV.14 montre l'évolution de la position des interfaces par rapport à celle du four.

La hauteur de la zone varie de 22 mm au début, lorsqu'elle est encore totalement liquide, à 13 mm au milieu du cycle de croissance. Ainsi, en accord avec les observations de Vincent réalisées sur GaAs [82] et de Chang sur HgCdTe [83], nous constatons au début de ce cycle, que l'interface de croissance est bombée vers le liquide et en dessous de la limite inférieure du four. A mesure que le monocristal croît, l'effet de puits thermique se fait ressentir dans la partie inférieure de l'ampoule et cet interface remonte pour atteindre une position d'équilibre. Les positions des interfaces sont alors mieux centrées par rapport au four. Au cours de cette phase, les fuites thermiques se stabilisent de sorte que la température de l'interface de croissance est légèrement inférieure à celle de l'interface de dissolution. A la fin du cycle de croissance, l'interface de dissolution est décalée vers la partie supérieure du four.

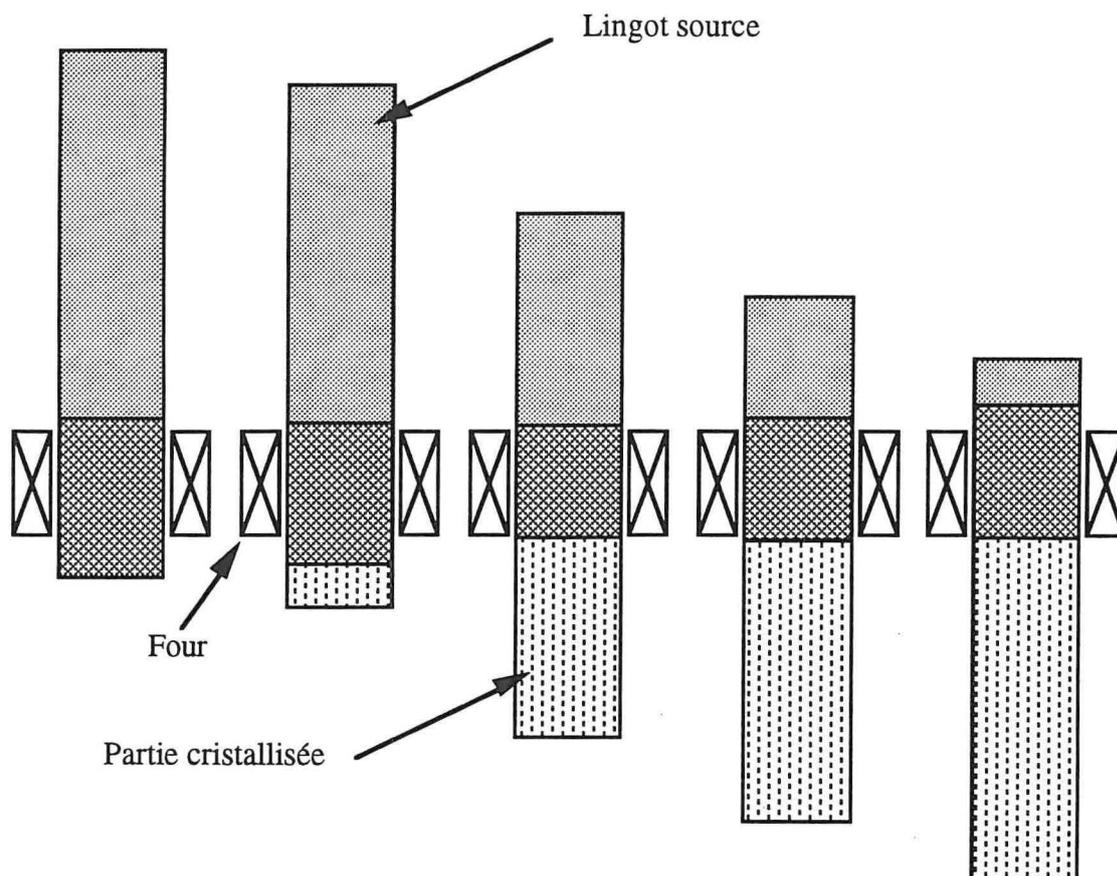
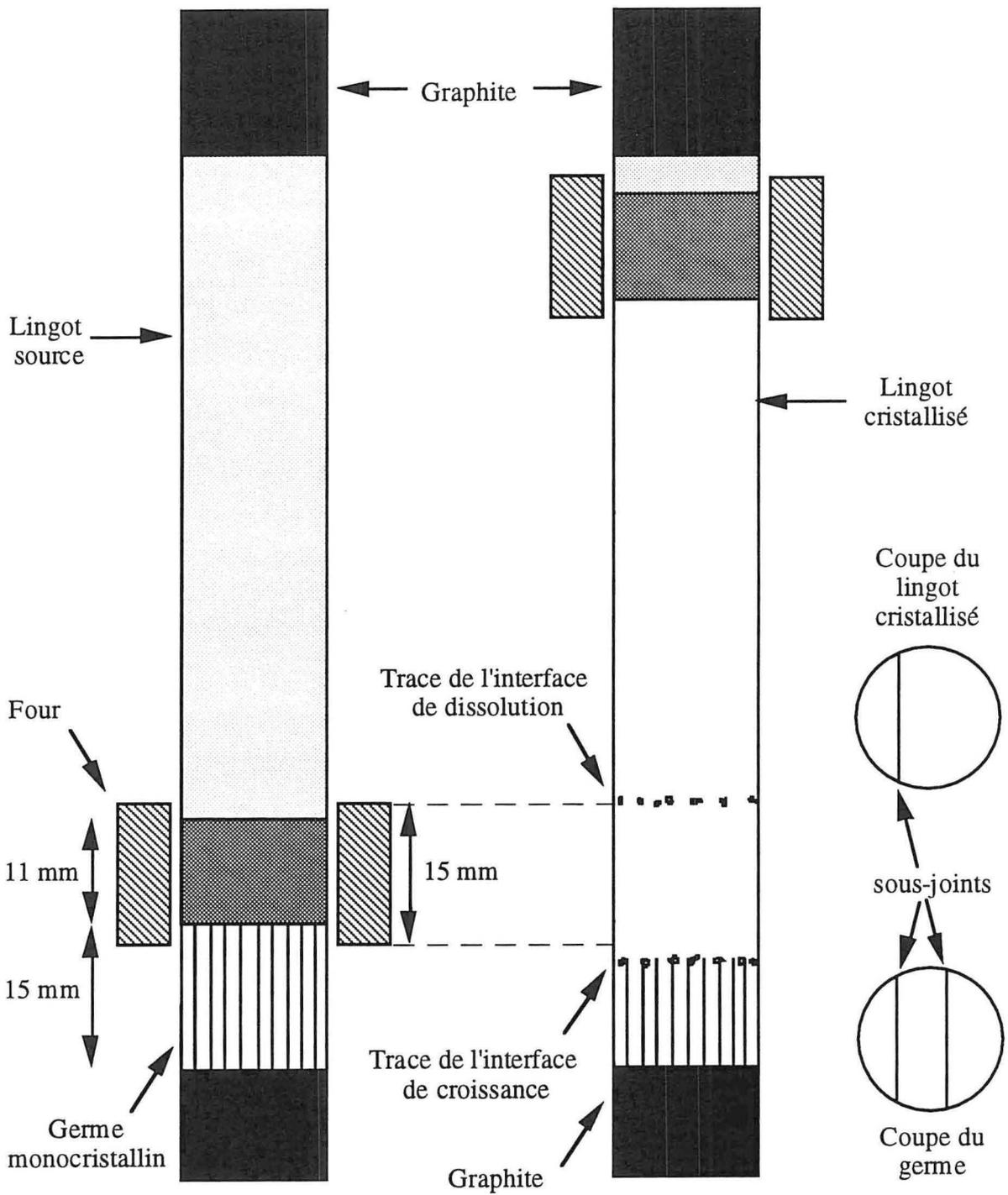


Figure IV.14 : Evolution de la hauteur de la zone au cours de la croissance

Dans le cas d'une croissance réalisée à l'aide d'un germe, la figure IV.15a illustre l'ampoule prête à être positionnée dans le four, celui-ci n'étant pas encore alimenté. Lors du chauffage, le tube demeure immobile. Lorsque la température de consigne est atteinte, les interfaces inférieure et supérieure se stabilisent. La descente du lingot est alors amorcée. A la fin de la croissance, après refroidissement, le lingot est récupéré. On observe, sur le cliché IV.3 que le lingot présente de petites bulles délimitant la zone liquide, juste avant le début de la croissance. Ainsi, il est possible de situer la position des interfaces par rapport aux limites inférieure et supérieure du four. On peut remarquer qu'au cours de cette phase stationnaire, la zone dissout le lingot source sur une hauteur de 2 mm et le germe sur une hauteur de 4 mm. De ce fait, elle présente à l'issue de cette période une hauteur de 17 mm.

6.2. Influence du germe sur le nombre de grains dans le lingot cristallisé

La figure IV.15 montre aussi que le germe utilisé était constitué de trois grains, ayant des plans de clivage parallèles entre eux et à l'axe de croissance, alors que le lingot cristallisé n'en présente plus que deux. Le sous-joint du lingot cristallisé est rigoureusement dans le prolongement d'un des deux sous-joints contenus dans le germe. Cette continuité suggère qu'il y a eu croissance épitaxiale à partir du germe.



a : Avant la croissance, à 300 K

b : Après la croissance

Figure IV.15 : Représentation schématique de l'ampoule dans le four T.H.M.

6.3. Analyse par microsonde le long des lingots T0, T0' et T1

Chacun des trois lingots cristallisés a été analysé par microsonde électronique pour mesurer la concentration de Bi_2Se_3 . Le dosage du tellure et du bismuth ayant été effectué en parallèle, nous avons pu vérifier que la concentration totale des trois constituants "bouclait" effectivement à 100 %. Les analyses ont été réalisées sur des rondelles prélevées à différents endroits de chacun des lingots.

Nous avons représenté sur la figure IV.16, la variation de concentration du sélénium exprimée en pourcentage de Bi_2Se_3 . On peut remarquer que le lingot T0 présente une variation de concentration supérieure à 1 %. Sa teneur en Bi_2Se_3 augmente rapidement, puis décroît légèrement à partir de 50 % de la fraction cristallisée. Le lingot T0' est plus homogène. Dans le lingot dopé T1, le Bi_2Se_3 est également bien réparti.

Il semble donc que l'utilisation d'un germe, d'un lingot source trempé à la température T_F et de puits thermiques favorisent une meilleure répartition des constituants le long du lingot.

6.4. Observations et mesures effectuées sur un plan clivé le long du lingot T1

Un dosage du sélénium a été réalisé radialement, sur le premier tiers de la fraction cristallisée du lingot T1. La concentration de cet élément est reportée sur la figure IV.17. Elle est régulière et ne laisse pas apparaître de variation à proximité des bords.

Le lingot dopé T1 monocristallin s'est accidentellement clivé en deux moitiés suivant l'axe de croissance. Nous remarquons, sur les faces clivées de ce lingot (cliché IV.4), une succession de lignes perpendiculaires à l'axe de croissance. Des striations analogues ont été mises en évidence sur un cliché topographique aux RX (cliché IV.6), réalisé par réflexion d'un rayonnement blanc sur un échantillon de composition S5, non dopé, mais cristallisé dans un four en tout point comparable [16]. C'est pourquoi, nous avons réalisé par microsonde une analyse longitudinale de ce lingot dans l'espoir de révéler de petites variations de compositions cycliques et sur de courtes distances. Les courbes de la figure IV.18 montrent que les concentrations de tellure et de sélénium, mesurées tous les 5 μ , 20 μ et 100 μ , ne présentent pas de variation notable le long du lingot. Selon Gol'tsman [23], les striations auraient pour origine des vibrations ou des oscillations de température qui occasionneraient un déplacement de l'interface beaucoup plus rapide que celui de l'ampoule. En effet, lorsque la température oscille de $\pm 0,5$ K sur une période de 6 minutes, dans un four dont le gradient est égal à 70 K.cm^{-1} , la vitesse de déplacement de l'interface est de $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm.mn}^{-1}$, soit seize fois plus rapide que la vitesse de déplacement du lingot. Ces striations traduisent donc sans doute des fluctuations de composition en sélénium d'amplitude trop faible pour être décelées lors des analyses à la microsonde électronique.

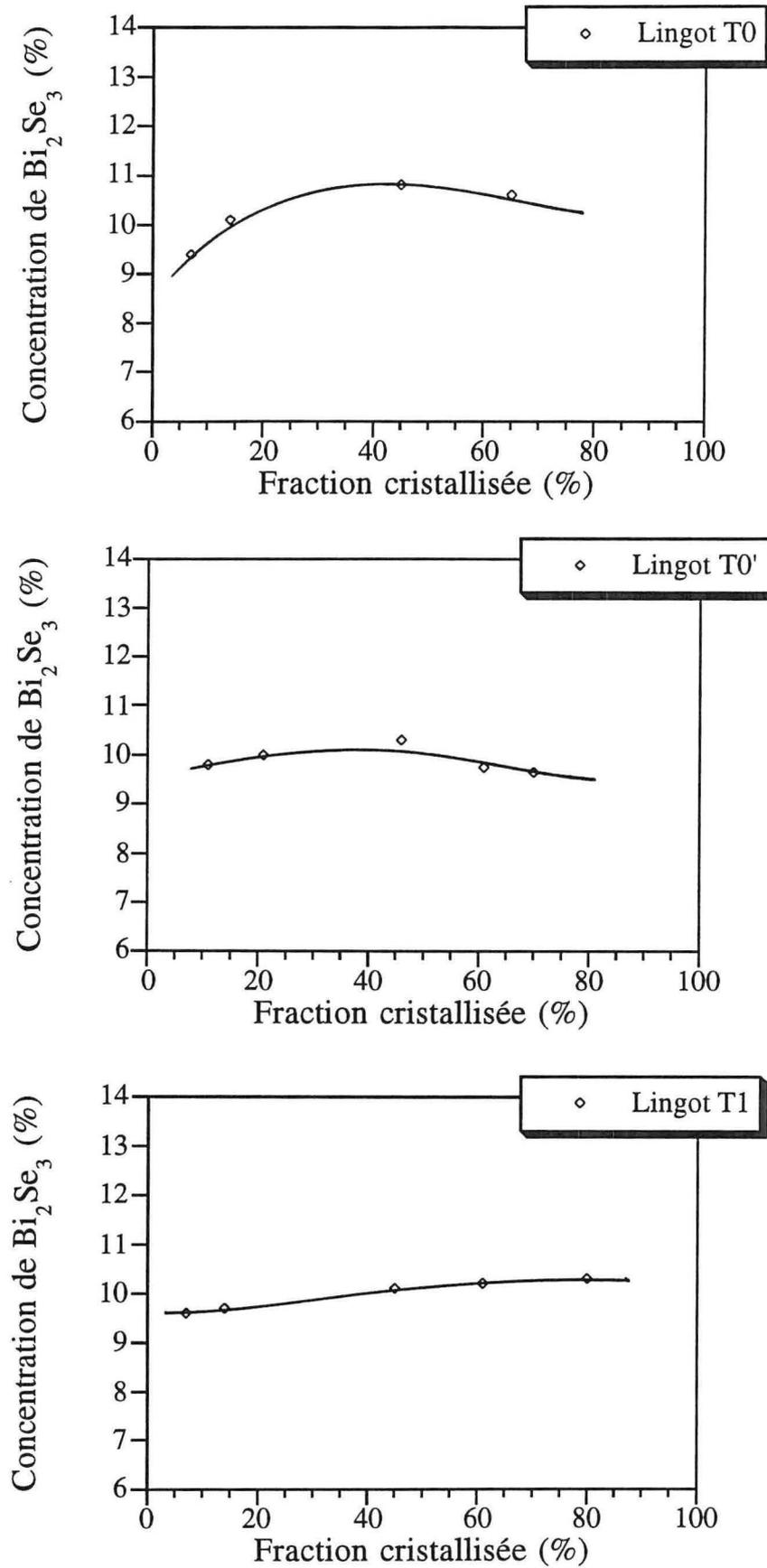
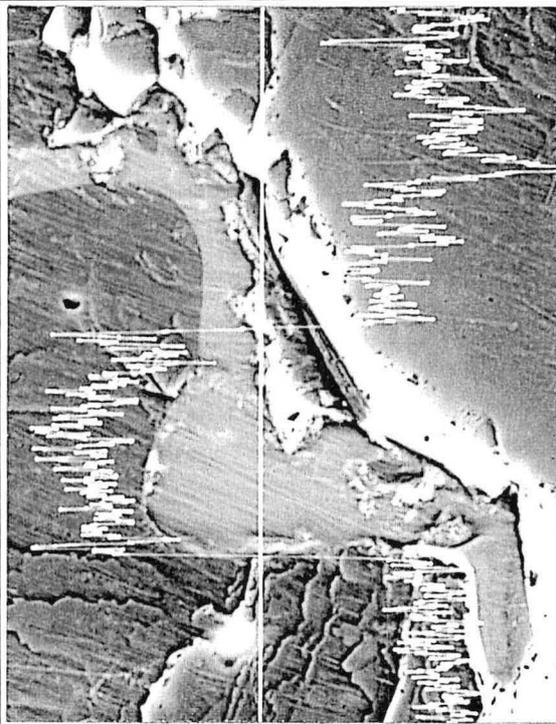


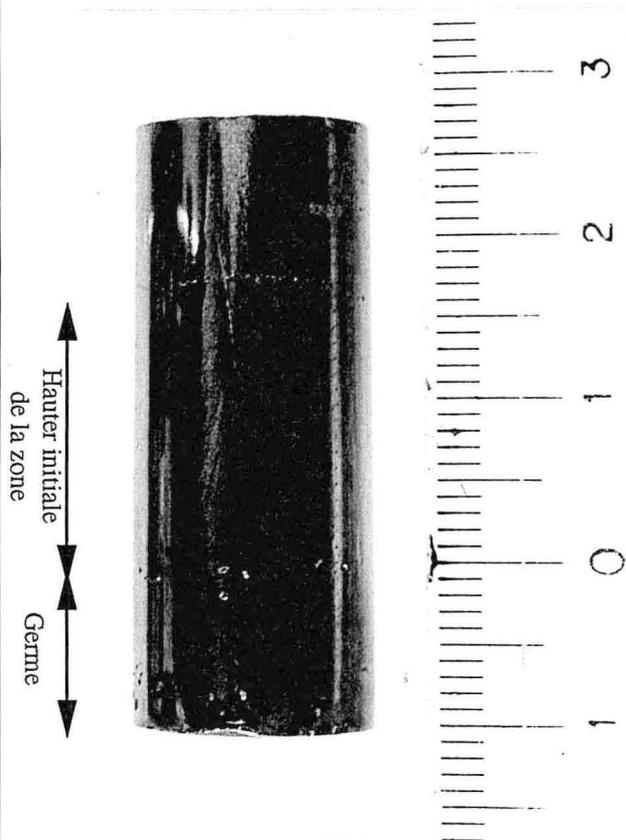
Figure IV.16 : Concentration de Bi₂Se₃ dans les lingots T0, T0' et T1



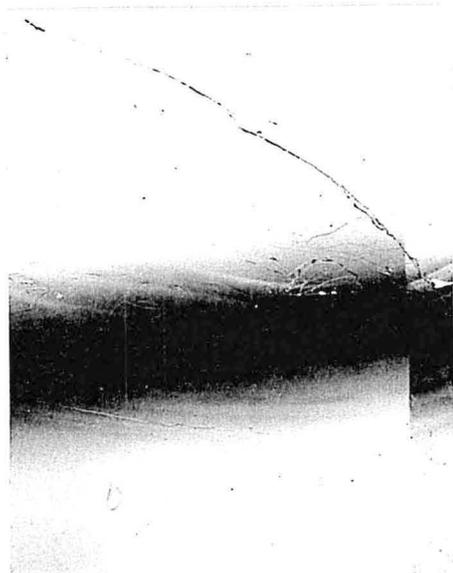
Cliché IV.1: Image R.X. d'un domaine très riche en tellure sur le lingot B5



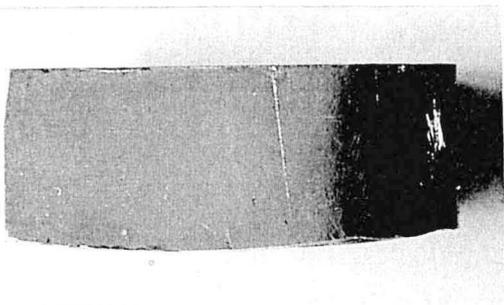
Cliché IV.2: Section d'un lingot-source trempé



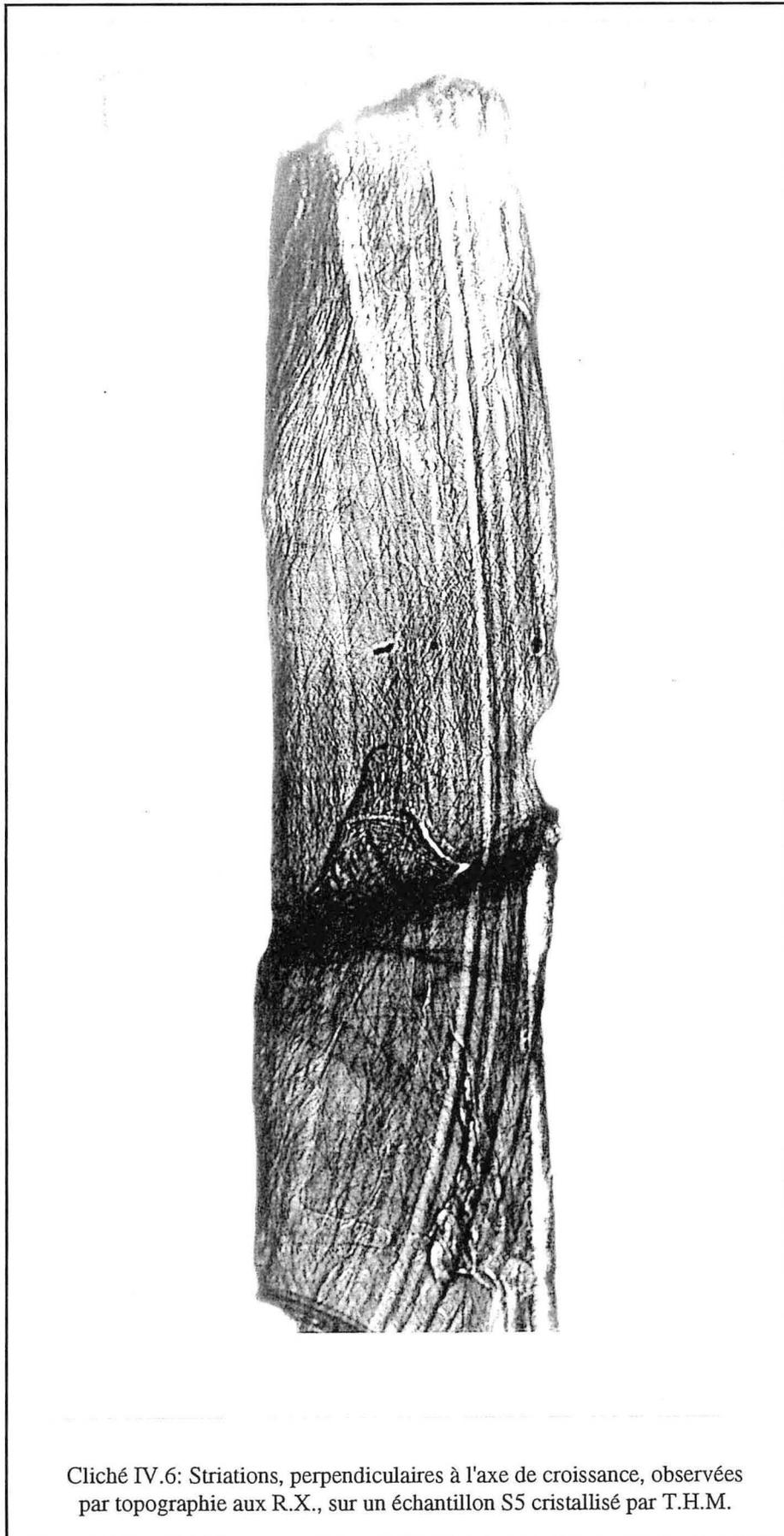
Cliché IV.3: Trace des interfaces sur un lingot cristallisé par T.H.M.

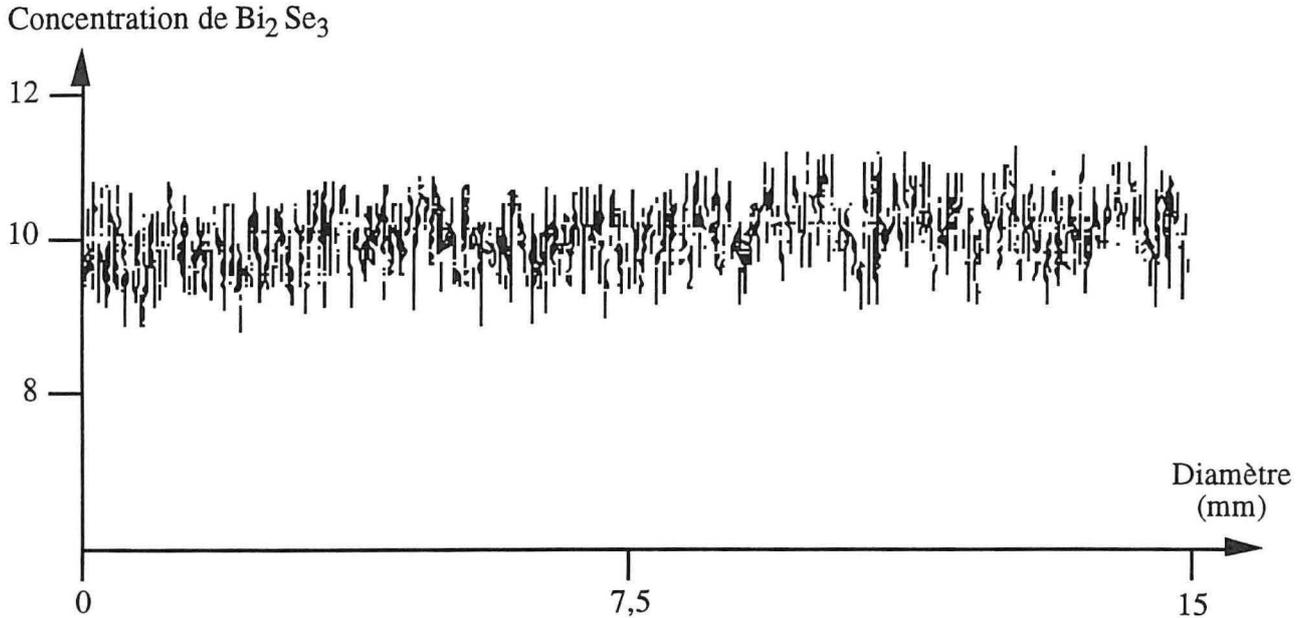


Cliché IV.4: Striations perpendiculaires à l'axe de croissance sur le lingot T1



Cliché IV.5: Interface de croissance, incurvée vers le bas, sur un lingot cristallisé par T.H.M.



Figure IV.17 : Distribution radiale de Bi_2Se_3 dans le lingot T1

Pour contrôler la forme de l'interface de croissance, nous avons procédé, sur un lingot cristallisé dans les mêmes conditions, à la décantation de la zone liquide. En fin de croissance et avant que l'interface de dissolution n'ait parcourue toute la longueur du lingot source, l'ampoule est rapidement sortie du four puis instantanément retournée. Cette décantation permet de faire apparaître la totalité de l'interface de croissance. L'observation sur le cliché IV.5 confirme sa forme faiblement convexe, c'est à dire bombée vers le liquide.

En vue de mesurer la concentration effective de brome dans le lingot T1, deux échantillons ont été prélevés l'un à 31 % et l'autre à 70 % de la fraction cristallisée, puis analysés par A.A.N. Les résultats montrent que la concentration de brome est constante et égale à $5,5 \cdot 10^{18}$ atomes. cm^{-3} , si l'on tient compte de la fourchette d'erreur inhérente à la mesure.

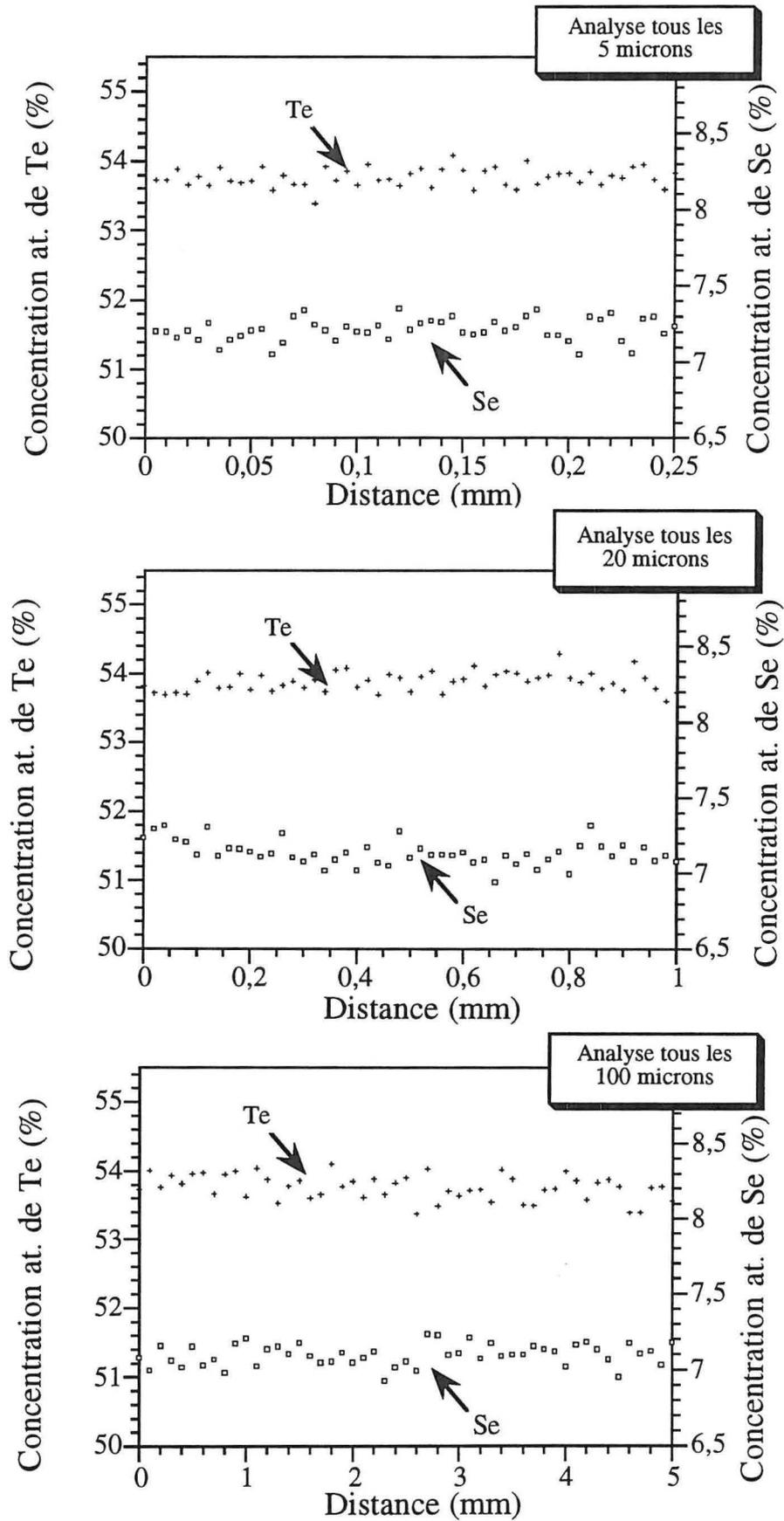


Figure IV.18 : Concentration de Te et Se le long du lingot T1

7. Résumé

Les lingots élaborés par la méthode Bridgman-Stockbarger présentent un appauvrissement progressif de la concentration de sélénium. Cette variation continue est constatée à la fois sur les lingots riches en tellure et sur les lingots dopés. La distribution du brome est relativement uniforme, si on exclut les variations à chaque extrémité.

Les traitements thermiques ont permis de préciser, sur le diagramme de phase ternaire, la ligne d'isoconcentration relative à S10, indispensable pour élaborer des lingots par la méthode T.H.M..

Les fours T.H.M., réalisés en vue de la mise en œuvre de cette méthode, ont été étalonnés en établissant une comparaison entre la concentration de porteurs d'un lingot cristallisé et les concentrations de porteurs qui ont été mesurées dans des échantillons recuits à différentes températures.

La trempe des lingots source montre que le mélange liquide, non dopé, se solidifie après une surfusion de quelques degrés. Ceci n'est pas observé en présence de brome.

Les concentrations de sélénium et le cas échéant de brome dans les lingots cristallisés par la méthode T.H.M., sont uniformes à 10 % près, radialement et longitudinalement.

Nous avons montré enfin qu'il est possible d'élaborer un monocristal à partir d'un germe monocristallin. Le cristal obtenu présente une bonne qualité cristalline et l'homogénéité macroscopique s'en trouve améliorée. Cette croissance épitaxiale permet de contrôler l'orientation du cristal.

Chapitre V

Techniques de recuit et de caractérisation thermoélectrique

- 1. Traitement thermique*
- 2. Techniques de caractérisation*

1. Traitement thermique des échantillons

Les traitements thermiques sont des recuits dit de "saturation". Ils ont pour but d'obtenir, à une température donnée, des échantillons homogènes ayant une composition telle que les écarts à la stœchiométrie soient maximaux. Nous avons utilisé ces recuits pour les échantillons élaborés à partir de la méthode T.H.M..

Pour expliquer le principe de ce traitement thermique, nous nous référons à une coupe verticale du diagramme ternaire $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Te}$ (figure V.1) qui est parallèle à la conode à la température de recuit T ($S_{10} - L_T$). Les échantillons peuvent présenter une composition initiale de tellure, matérialisée par le point S_{10_i} , qui est située à l'intérieur du domaine d'existence du composé. Le traitement consiste à les mettre en présence d'une source ternaire dont la composition est représentée par le point L^* . La source de saturation est donc choisie d'une part sur la conode $S_{10} - L_T$ et d'autre part, de telle façon qu'elle soit à l'état liquide-solide. L'ensemble est scellé sous vide dans une ampoule de quartz et introduit dans un four de type Adamel (figure V.2) à la température T . Ce four se présente sous forme tubulaire et est disposé horizontalement. La stabilité de la température est assurée par un régulateur "type Pyreg" de Chauvin Arnoux, à action P.I.D. qui fixe la température entre 570°C et 590°C à $\pm 0,5^\circ\text{C}$ près. L'élément chauffant est segmenté en cinq parties. Un shunt ajuste l'intensité du courant dans chacune des trois parties centrales du four. Par ce dispositif, une zone isotherme à $\pm 0,5\text{ K}$ près (figure V.3) est obtenue sur une longueur de 16 cm.

Si la surface n'est pas perturbée à l'issue d'un recuit, nous en concluons que celui-ci a bien été effectué sur la conode. De ce fait, la concentration de Bi_2Se_3 dans l'échantillon n'est

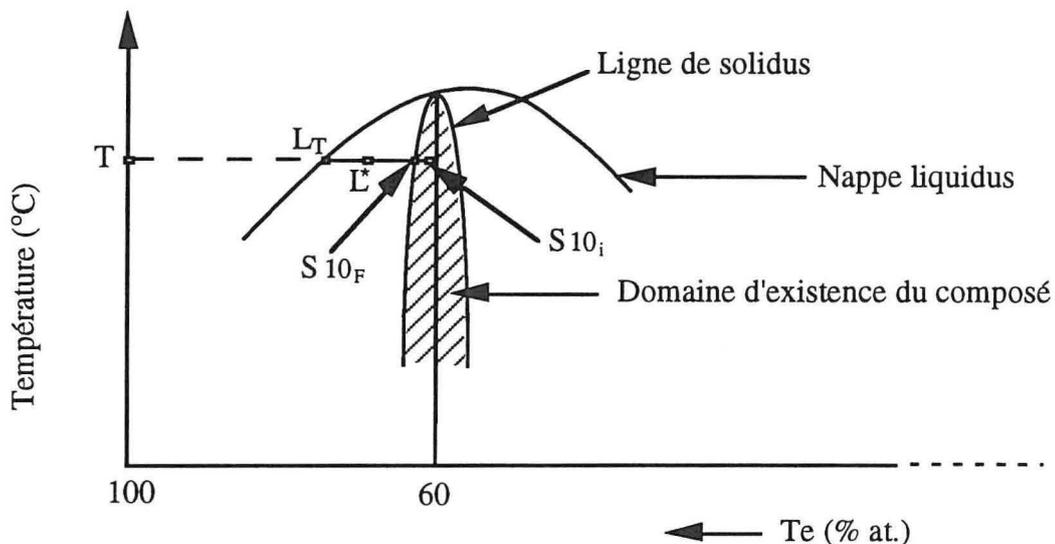


Figure V.1 : Représentation schématique du principe de recuit de saturation

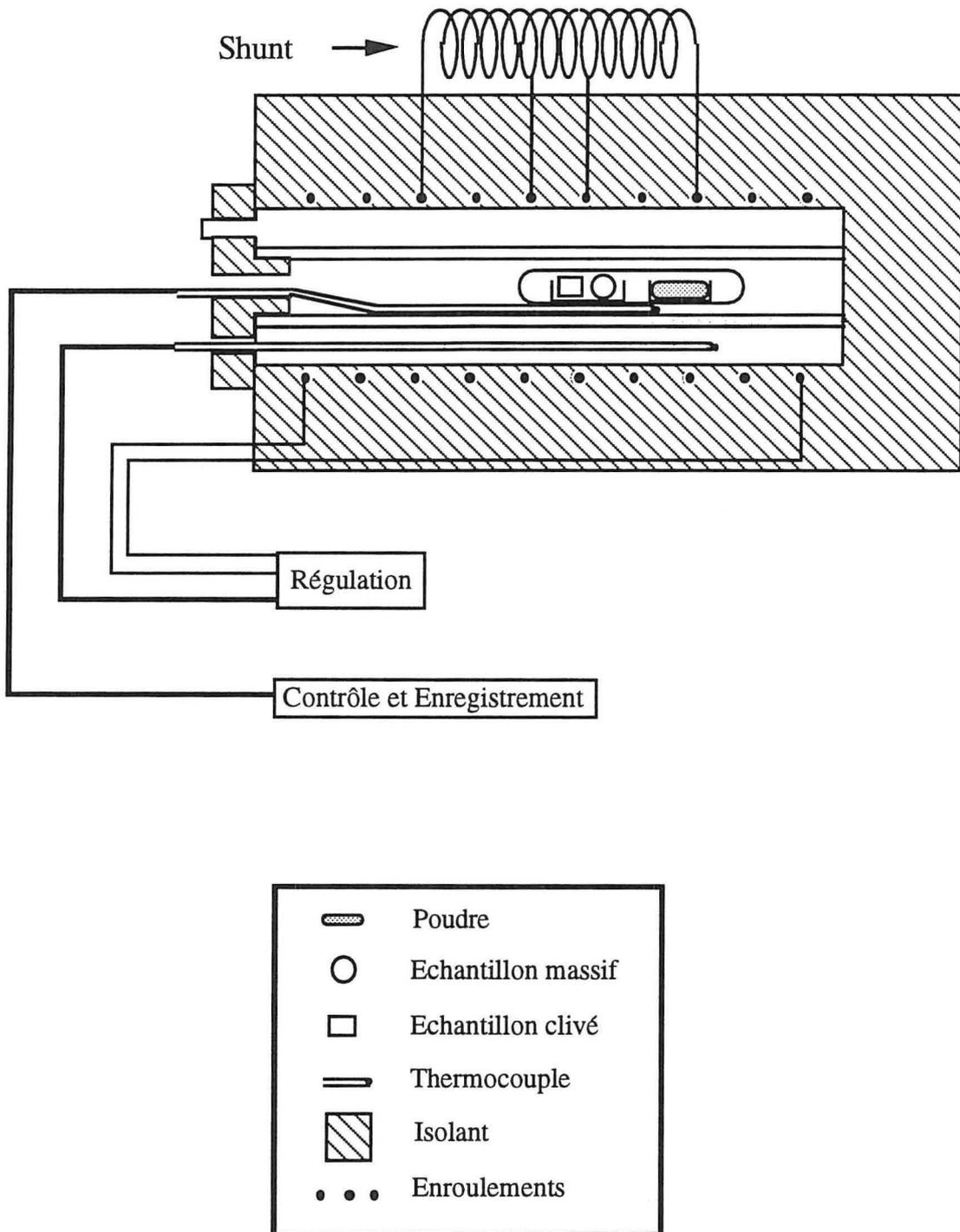


Figure V.2 : Schéma de l'installation pour les recuits de saturation

que très peu modifiée. En réalité, la diffusion d'atomes en phase vapeur modifie très légèrement la concentration atomique de tellure qui évolue lentement vers une concentration finale, à l'équilibre thermodynamique avec la fraction liquide de la source de saturation. La concentration de tellure se déplace donc vers la limite du domaine d'existence du composé, représenté par le point $S10_f$. La quantité de tellure dissoute est maximale. C'est pourquoi ces cristaux, saturés de tellure, présentent un écart à la stœchiométrie très bien défini et constituent des matériaux de référence particulièrement utiles pour déterminer la concentration de porteurs en fonction de la température.

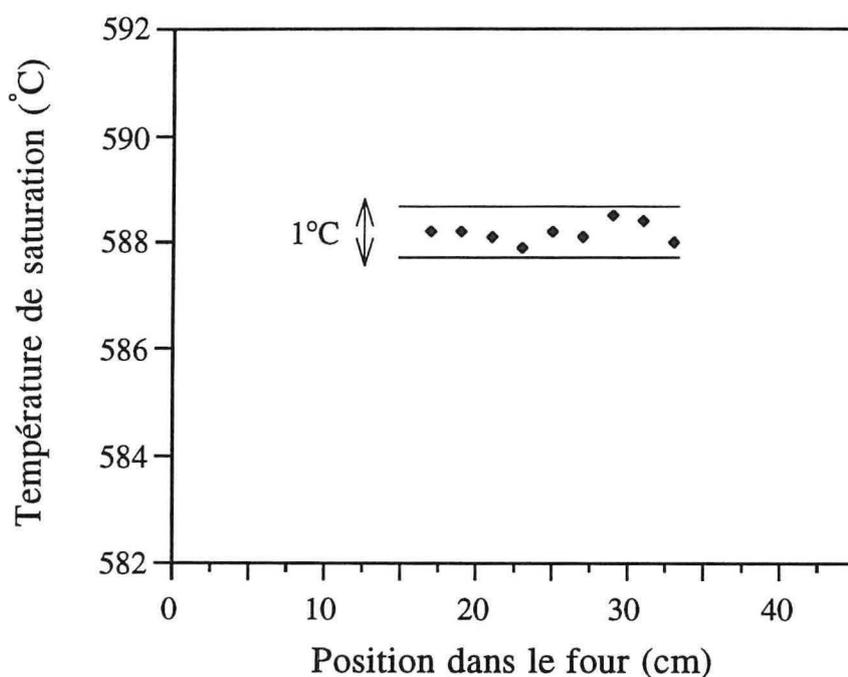


Figure V.3 : Profil thermique dans le four de saturation

2. Techniques de caractérisation

2.1. Brasage des échantillons

Les échantillons découpés dans les lingots sont polis, afin que les faces soient planes et parallèles, en vue de les braser entre deux disques de cuivre de section légèrement supérieure à celle des échantillons. Auparavant, les faces à braser sont nickelées au tampon, de façon à réaliser une barrière à la diffusion du cuivre, puis étamées avec une brasure dont la composition est celle de l'eutectique bismuth-étain (fusion à 140 °C). Les échantillons et les disques de cuivre ainsi traités sont chauffés à 160 °C, puis assemblés afin d'être brasés.

L'estimation de la résistance électrique de contact d'une jonction montre qu'elle est inférieure de 1 % à la résistance mesurée sur nos matériaux.

2.2. Caractérisations thermoélectriques à 300 K

2.2.1 Mesure de résistivité électrique

La mesure de la résistance R de nos échantillons permet de déduire la résistivité électrique ρ connaissant la surface S et l'épaisseur e .

On mesure alors la différence de potentiel ΔV , à l'aide d'un nanovoltmètre Keithley 182, aux bornes de l'échantillon lorsqu'il est traversé par un courant d'intensité I . Cependant, il faut noter que le caractère thermoélectrique des matériaux induit une différence de potentiel supplémentaire $\alpha \Delta T$ non négligeable, si bien que la différence de potentiel réelle mesurée aux bornes de l'échantillon est en régime stationnaire égale à :

$$\Delta V = R I + \alpha \Delta T \quad (\text{V.1})$$

L'établissement du gradient de température étant suffisamment long, il est possible de s'affranchir de la contribution thermoélectrique, en effectuant une mesure rapide de ΔV à l'instant de l'établissement du courant.

2.2.2 Mesure du coefficient de Seebeck

Nous avons vu que le coefficient de Seebeck α est défini de la façon suivante :

$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{V.2})$$

où ΔV représente la différence de potentiel mesurée aux bornes de l'échantillon et ΔT la différence de température entre ces deux points. Le pouvoir thermoélectrique s'exprime donc en V.K^{-1} .

Lorsque le matériau n'est ni un bon conducteur électrique, ni un bon conducteur thermique, nous pouvons considérer que lorsqu'il est brasé entre deux disques de cuivre, les températures aux bornes de l'échantillon sont les mêmes que celles des disques de cuivre. Il en est de même pour le potentiel.

La différence de température est obtenue en plaçant l'échantillon entre une source chaude et une source froide. Les températures sont repérées à l'aide de sondes platine 100Ω à 0°C , placées dans des trous prévus à cet effet dans les disques de cuivre.

L'échantillon, brasé entre les deux disques de cuivre, est positionné entre les deux sources comme indiqué à la figure V.4. Les différents contacts sont réalisés par pression et par l'utilisation de graisse conductrice à base d'oxyde de zinc. L'originalité de cet appareil réside dans sa conception mécanique qui permet de maintenir les échantillons sans contrainte de cisaillement tout en exerçant une force comprise entre 100 et 1 000 N grâce à un ressort étalonné

maintenu dans sa tête. Le bloc de cuivre constituant la source chaude est chauffé électriquement par un courant continu débité par un générateur réglable et la source froide est constituée d'un bloc de cuivre refroidi par une circulation d'eau. La différence de température ainsi obtenue est de 15 K à 20 K.

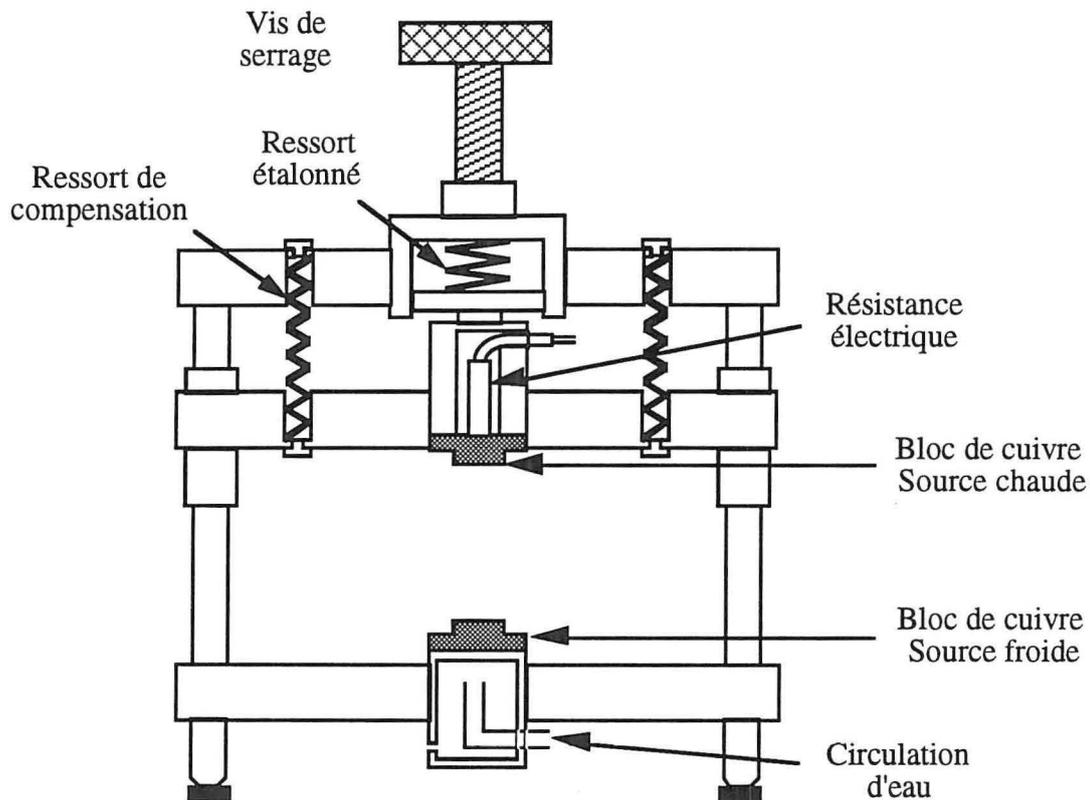


Figure V.4 : Dispositif de mesure du coefficient de Seebeck et de la conductivité thermique.

La mesure de la différence de température ΔT peut être entachée d'erreurs par le fait que le gradient de température n'est pas rigoureusement dirigé suivant la direction dans laquelle s'effectue la mesure. En effet, il existe des pertes thermiques par conduction le long des branches des sondes platine (pertes dissymétriques d'une sonde à l'autre, les deux sondes n'étant pas à la même température), ainsi que des pertes par convection et par rayonnement. Ces pertes thermiques, sensibles à la surface de l'échantillon à mesurer, modifient le gradient de température.

On peut souligner que l'ensemble du dispositif utilisé est placé sous une cloche en PVC pour éviter les perturbations dues au milieu ambiant.

2.2.3 Mesure de la conductivité thermique

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

$$J = - \lambda \frac{dT}{dx} \quad (V.3)$$

où λ est mesurée en $W.m^{-1}.K^{-1}$

Comme pour la mesure de α , le repérage des températures constitue la principale difficulté. L'estimation du flux de chaleur est délicate car les pertes par convection, par conduction et par rayonnement engendrent des perturbations. Afin de limiter leurs effets, la détermination de la conductivité thermique se fait par une méthode comparative.

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

$$\lambda_1 \frac{\Delta T_1 S_1}{e_1} = \lambda_2 \frac{\Delta T_2 S_2}{e_2} \quad (V.4)$$

où ΔT_1 et ΔT_2 désignent les différences de températures relevées par les sondes platine (Pt₁, Pt₂ et Pt₃, Pt₄); λ_1 et λ_2 les conductivités thermiques des deux échantillons et S_1 , S_2 et e_1 , e_2 leurs sections et épaisseurs respectives. Remarquons que si S_1 et S_2 , d'une part, et e_1 et e_2 , d'autre part, sont très différentes, il n'y a plus conservation du flux et que par conséquent, la méthode comparative est inapplicable. C'est pourquoi nous veillons à ce que les surfaces des échantillons à tester ne soient en aucun cas inférieures à 100 mm².

On en déduit :

$$\lambda_1 = \lambda_2 \frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} \frac{S_2}{S_1} \frac{e_1}{e_2} \quad (V.5)$$

L'appareillage est identique à celui utilisé pour la mesure du coefficient de Seebeck. Deux séries de six mesures sont réalisées : la première avec l'échantillon à caractériser au-dessus de l'étalon et la seconde avec l'étalon au-dessus. Les quatre sondes platine (Pt₁, Pt₂, Pt₃, Pt₄) sont insérées dans les disques de cuivre et permettent la mesure de ΔT_1 et de ΔT_2 . Pour chaque série de mesures la moyenne est effectuée, ce qui permet de minimiser les erreurs.

La conductivité thermique de l'échantillon étalon est égale à 1,35 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Elle est par conséquent du même ordre de grandeur que les conductivités thermiques de nos échantillons. La section de l'étalon est de 152,98 mm² et son épaisseur de 1,50 mm. La précision de cet étalon est estimée à 3 %.

2.3. Mesures électriques en fonction de la température

2.3.1. Principe

Pour la mesure de la résistivité, la méthode utilisée est la méthode de Van der Pauw [86]. Elle est appliquée sur des échantillons clivés d'épaisseur constante. Sur la figure V.5, les quatre points A, B, C et D, situés à quelques millimètres de chacun des bords de l'échantillon, correspondent aux contacts électriques, qui sont réalisés par brasure de quatre petits fils d'or. Le détail du calcul étant précisé en annexe 4, la résistivité est donnée par :

$$\rho = \frac{\pi e}{\ln 2} \frac{R_{ABDC} + R_{BCDA}}{2} f \quad (\text{V.6})$$

avec e : épaisseur de l'échantillon

f : facteur de correction géométrique

$$\text{et } R_{ABDC} = \frac{V_D - V_C}{i_{AB}} \quad (\text{V.7})$$

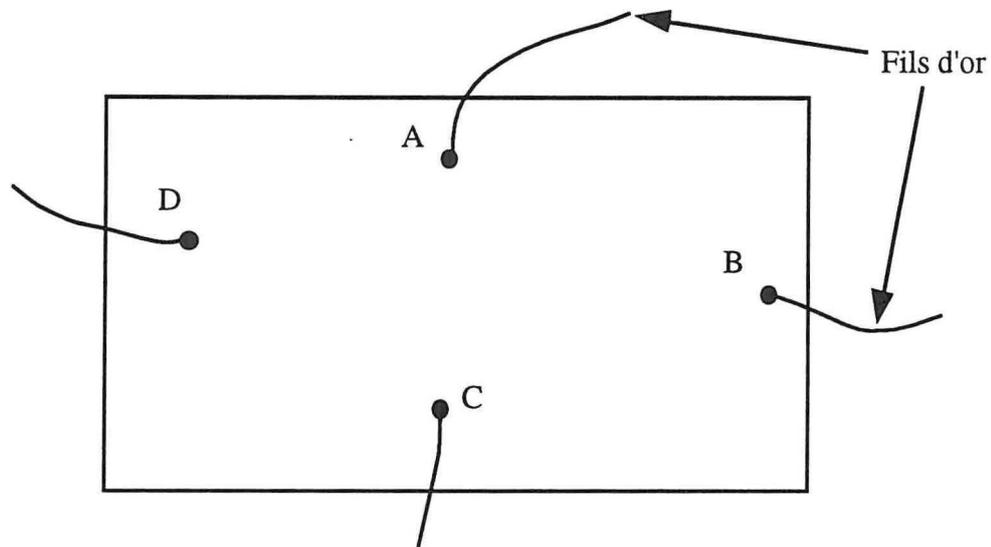


Figure V.5 : Positions des contacts électriques sur l'échantillon clivé pour la mesure de résistivité par la méthode de Van-der-Pauw et pour l'effet Hall.

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

$$R_H = \frac{e V_H}{i B} \quad (\text{V.8})$$

2.3.2. Dispositif de mesure

Un grand nombre de mesures de résistivité et d'effet de Hall a été effectué dans un domaine de températures allant de 100 K à 300 K. La figure V.6 représente de façon schématisée le processus automatique utilisé.

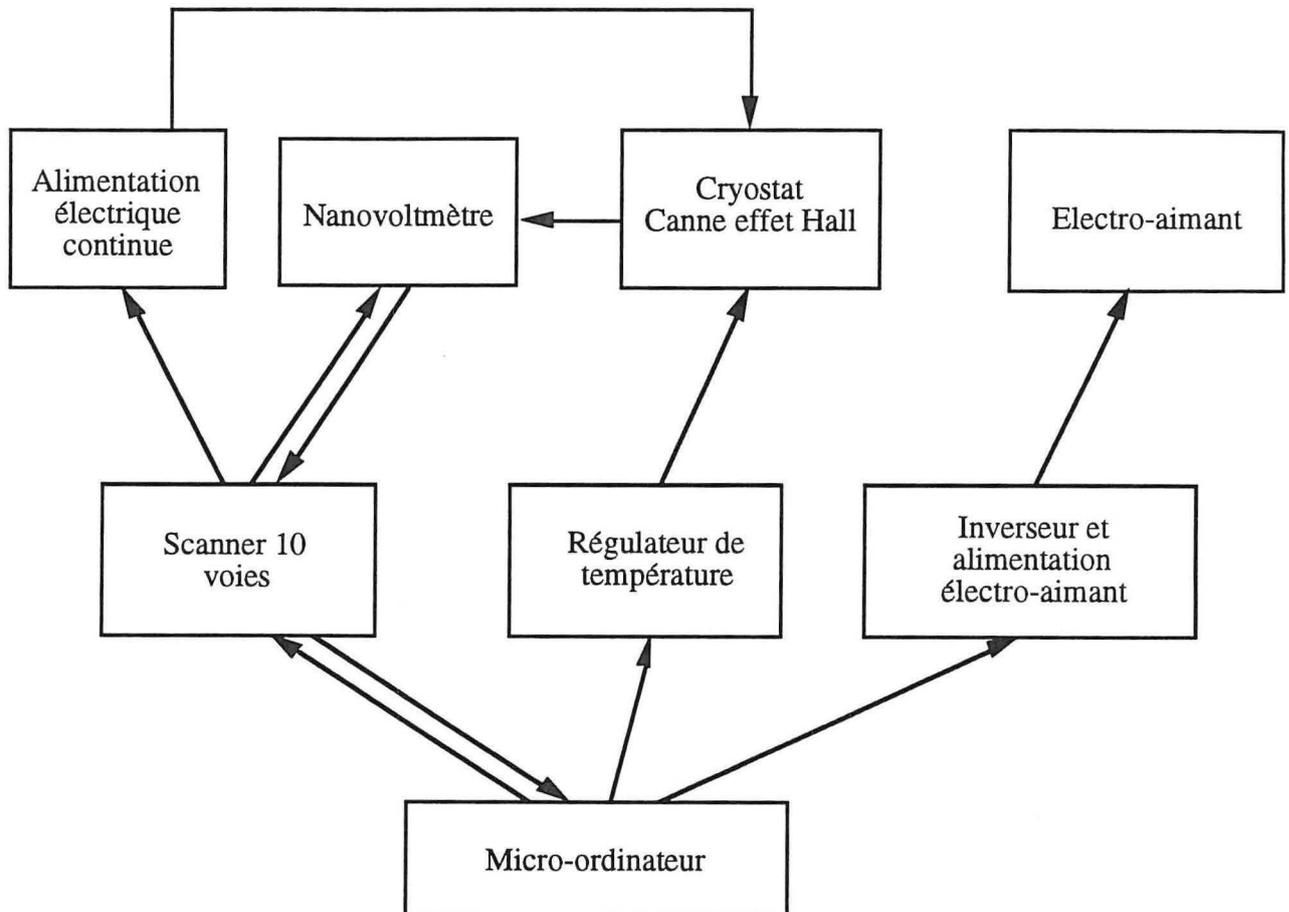


Figure V.6 : Organigramme du processus d'automatisation des mesures électriques en fonction de la température.

L'appareillage est constitué de :

- un cryostat à azote liquide fonctionnant par convection, muni d'une queue placée entre les pièces polaires d'un électroaimant. Une canne avec un porte-échantillon, représentée sur la figure V.7, s'insère dans la queue du cryostat. L'échantillon est collé sur le porte échantillon avec de la graisse thermique. La régulation en température est réalisée par chauffage du gaz (azote) environnant l'échantillon et contrôlée par un régulateur de température à actions P.I.D.

- un électroaimant et son alimentation 90 V - 10 A. L'intensité du champ magnétique choisie est de l'ordre de 8 700 Gauss.

- une source de courant (Adret électronique).

- un nanovoltmètre (Keithley).
- un scanner à 10 voies.
- un micro-ordinateur qui pilote et coordonne l'ensemble des opérations.

Les grandeurs physiques mesurées sont la résistivité, la constante de Hall et la température. Ces résultats permettent d'en déduire la concentration et la mobilité des porteurs de charge.

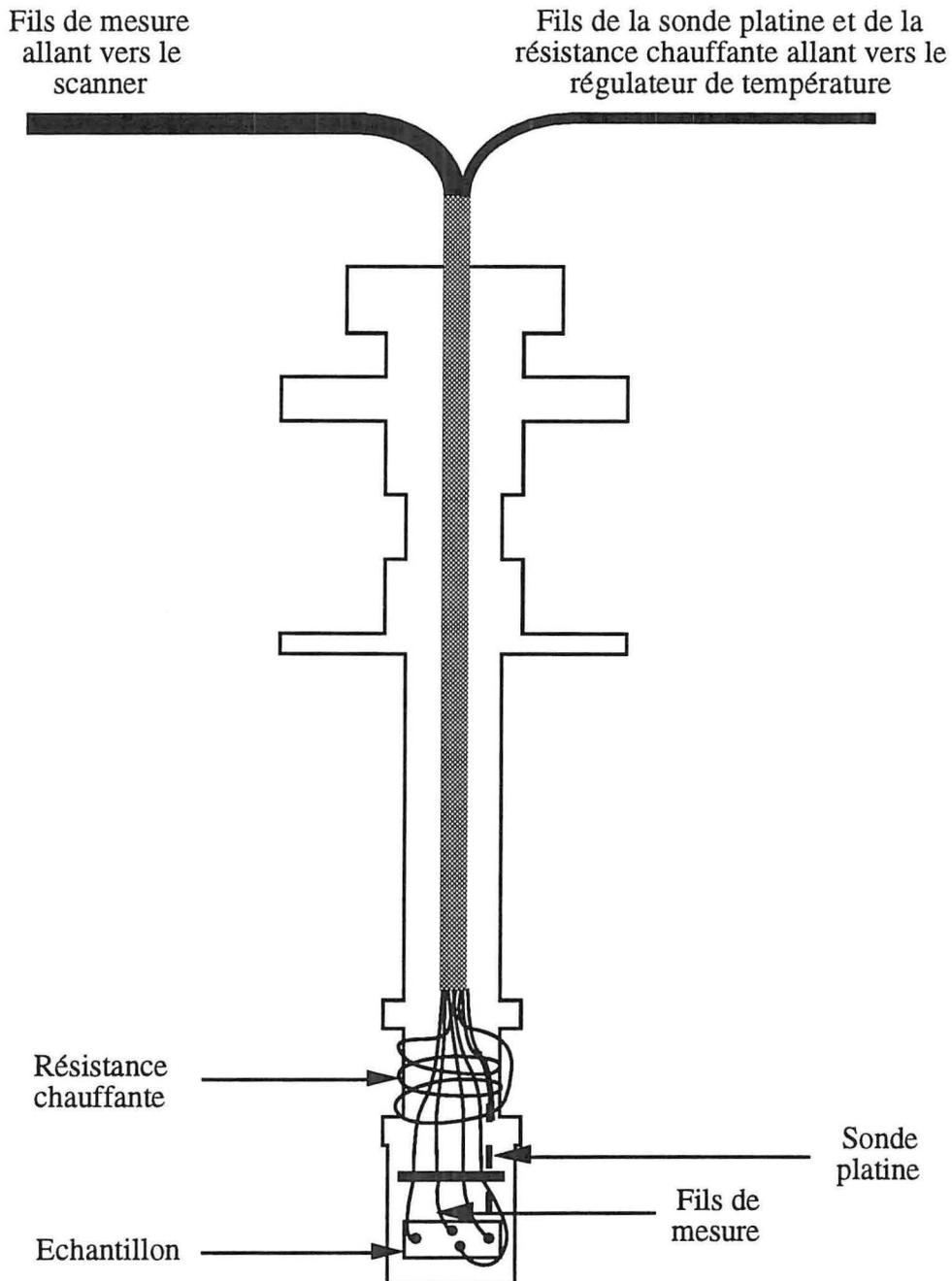


Figure V.7 : Porte-échantillon pour les mesures électriques de 100 K à 300 K

2.4. Calcul d'erreurs

Nous nous proposons d'étudier les erreurs relatives commises lors des mesures du coefficient de Seebeck, de la résistivité électrique et de la conductivité thermique de 100 K à 300 K.

La détermination du coefficient de Seebeck α fait intervenir deux mesures principales puisqu'il se calcule comme :

$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{V.9})$$

Ainsi l'erreur relative commise sur α est donnée par :

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \frac{\Delta(\Delta V)}{\Delta V} + \frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} \quad (\text{V.10})$$

Une tension de l'ordre de 3,6 mV est mesurée pour une valeur de α de 240 $\mu\text{V.K}^{-1}$ et une différence de température ΔT de 8 K. La précision du nanovoltmètre est de 10^{-8} V et la température mesurée à l'aide des sondes platines est donnée à 0,15 K près. La précision relative sur la mesure de α est de l'ordre de :

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \frac{10^{-8}}{10^{-3}} + \frac{0,15}{8} = 2.10^{-2} \quad (\text{V.11})$$

Elle est uniquement due à l'imprécision des mesures de température.

Quant à la résistivité électrique, la relation entre la résistivité ρ et la résistance R de l'échantillon permet d'évaluer la précision de la mesure :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta(\Delta V)}{\Delta V} + \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta e}{e} \quad (\text{V.12})$$

Les erreurs relatives commises sur la mesure de la différence de potentiel et sur l'intensité sont négligeables devant les erreurs relatives des mesures géométriques :

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{10^{-6}}{10^{-4}} = 10^{-2} \quad (\text{V.13})$$

$$\frac{\Delta e}{e} = 10^{-2} \quad (\text{V.14})$$

Nous obtenons finalement :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = 2 \% \quad (\text{V.15})$$

Quant à la mesure de la conductivité thermique, nous obtenons d'après la relation V.5 :

$$\lambda_{\text{éch}} = \lambda_{\text{étal}} \frac{\Delta T_{\text{étal}}}{\Delta T_{\text{éch}}} \frac{S_{\text{étal}}}{S_{\text{éch}}} \frac{e_{\text{éch}}}{e_{\text{étal}}} \quad (\text{V.16})$$

Ainsi l'erreur relative sur λ est donnée par :

$$\frac{\Delta\lambda_{\text{éch}}}{\lambda_{\text{éch}}} = \frac{\Delta S_{\text{éch}}}{S_{\text{éch}}} + \frac{\Delta(\Delta T_{\text{éch}})}{\Delta T_{\text{éch}}} + \frac{\Delta e_{\text{éch}}}{e_{\text{éch}}} + \frac{\Delta S_{\text{étal}}}{S_{\text{étal}}} + \frac{\Delta(\Delta T_{\text{étal}})}{\Delta T_{\text{étal}}} + \frac{\Delta e_{\text{étal}}}{e_{\text{étal}}} + \frac{\Delta\lambda_{\text{étal}}}{\lambda_{\text{étal}}} \quad (\text{V.17})$$

$$\text{où : } \frac{\Delta S_{\text{éch}}}{S_{\text{éch}}} = \frac{\Delta(\Delta T_{\text{éch}})}{\Delta T_{\text{éch}}} = \frac{\Delta e_{\text{éch}}}{e_{\text{éch}}} = \frac{\Delta(\Delta T_{\text{étal}})}{\Delta T_{\text{étal}}} = 10^{-2} \quad (\text{V.18})$$

$$\frac{\Delta\lambda_{\text{étal}}}{\lambda_{\text{étal}}} = 3.10^{-2} \quad (\text{V.19})$$

Les mesures de surface et d'épaisseur de l'échantillon étalon ayant été effectuées avec une très grande précision, nous pouvons négliger l'erreur commise sur cette grandeur.

$$\text{Ainsi, } \frac{\Delta\lambda_{\text{éch}}}{\lambda_{\text{éch}}} = 7.10^{-2} \quad (\text{V.20})$$

Il est particulièrement important de noter que ce calcul d'erreurs ne tient pas compte des pertes par rayonnement, par conduction et par convection de l'air qui sont certainement loin d'être négligeables mais dont l'estimation est très délicate.

La mesure du facteur de mérite Z , inversement proportionnelle au produit $\rho \lambda$, est indépendante du facteur géométrique. En effet, les valeurs de ρ et de λ sont respectivement proportionnelles à $\frac{S}{e}$ et $\frac{e}{S}$. Les erreurs commises sur la mesure de la différence de potentiel et sur l'intensité étant par ailleurs négligeables, l'erreur relative de Z est uniquement due à l'imprécision :

$$\text{- des mesures de température du coefficient de Seebeck : } \frac{\Delta(\Delta T_{\text{éch}})}{\Delta T_{\text{éch}}} = 10^{-2}$$

$$\text{- des mesures de température de la conductivité thermique : } \frac{\Delta(\Delta T_{\text{éch}})}{\Delta T_{\text{éch}}} = \frac{\Delta(\Delta T_{\text{étal}})}{\Delta T_{\text{étal}}} = 10^{-2}$$

$$\text{- de la mesure de la conductivité thermique de l'échantillon étalon : } \frac{\Delta\lambda_{\text{étal}}}{\lambda_{\text{étal}}} = 3.10^{-2}.$$

Elle est égale à : $(2.10^{-2}) + (10^{-2}) + (10^{-2}) + (3.10^{-2}) = 7.10^{-2}$. Notons que toutes les mesures de la conductivité thermique sont effectuées avec le même échantillon étalon. De ce fait, la dispersion des résultats n'est due qu'à l'imprécision des mesures de température, soit 4.10^{-2} .

Quant à la mesure de résistivité et la mesure effectuée par effet Hall, la principale erreur résulte de l'épaisseur de l'échantillon clivé (celle-ci n'étant pas forcément rigoureusement constante sur toute la surface). Cette grandeur est mesurée à 2 % près et les résultats obtenus sont donc donnés à 2 % près.

2.5. Mesures thermoélectriques en fonction de la température

Nous avons pu réaliser des mesures du facteur de mérite directement en fonction de la température entre 100 K et 300 K. Ces mesures ont été effectuées par la méthode Harman, mise en oeuvre dans l'équipe par B. Lenoir [87]. Un échantillon, monté sous vide dans un cryostat, est traversé par un courant. Le facteur de mérite Z est alors donné par la relation suivante :

$$Z = \frac{1}{T} \left(\frac{V_s}{V_o} - 1 \right) \quad (\text{V.21})$$

- où
- V_s représente la tension en régime stationnaire, prenant en compte la contribution thermoélectrique,
 - V_o est la tension ohmique,
 - T est la température de mesure.

Le principe et la mise en oeuvre de cette méthode sont décrits en annexe 5. Lors de cette mesure, la tension ohmique permet également de vérifier la résistivité électrique.

Nous avons mis au point au laboratoire une technique de mesure du coefficient de Seebeck en fonction de la température, toujours dans la même gamme de 100 à 300 K. Pour ce faire, nous utilisons un montage analogue à celui utilisé pour la méthode Harman. Toutefois dans ce cas, l'échantillon est brasé entre deux disques de cuivre dont l'un est prévu pour recevoir une petite résistance. Il constitue une source chaude. L'autre disque de cuivre est maintenu au contact d'une source froide régulée à l'azote. Ainsi l'échantillon est soumis à un gradient de température ΔT . Il nous suffit de mesurer la tension aux bornes pour obtenir la valeur du coefficient de Seebeck. Le détail du montage expérimental est également décrit dans l'annexe 5.

Chapitre VI

Caractérisation thermoélectrique

- 1. Caractérisation des lingots cristallisés par la méthode Bridgman-Stockbarger*
- 2. Caractérisation des lingots cristallisés par la méthode T.H.M.*
- 3. Conclusion*

1. Caractérisation des lingots cristallisés par la méthode Bridgman-Stockbarger

Deux séries de matériaux, l'une S10 dopée au brome et cristallisée sur le pseudo-binaire, l'autre S10 riche en tellure, ont été élaborées (chapitre IV) selon la méthode Bridgman - Stockbarger.

Avant de présenter les résultats des caractérisations thermoélectriques, rappelons dans le tableau VI.1 les conditions de croissance de chacun des lingots.

Désignation des lingots	Composition ternaire	Concentration de Brome (C_0) (10^{19} atomes . cm^{-3})	Vitesse de croissance (cm.j^{-1})
B0	$\text{Bi}_{0,40}\text{Te}_{0,54}\text{Se}_{0,06}$ (sans excès de Te)	0	2,5
B1	"	0,75	2,5
B2	"	1,0	2,5
B2'	"	1,0	25
B3	"	1,5	2,5
B4	"	2,5	2,5
B5	$\text{Bi}_{0,385}\text{Te}_{0,57}\text{Se}_{0,045}$ (avec excès de Te)	-	2,5
B5'	"	-	7,5

Tableau VI.1 : Conditions de croissance des lingots élaborés par la méthode Bridgman-Stockbarger

1.1. Cas du matériau S10 ayant la composition du pseudo-binaire

1.1.1. Caractérisation le long des lingots B0 et B2 à 300 K

Des échantillons prélevés à plusieurs endroits du lingot B0, non dopé et élaboré sur le pseudo-binaire présentent un coefficient de Seebeck positif (figure VI.1), donc une conductivité électrique de type p. Ce coefficient, ainsi que la résistivité électrique (figure VI.2) diminuent rapidement vers la fin du lingot. Parallèlement, la figure VI.3 montre que la conductivité thermique mesurée aux différents endroits de ce lingot est voisine de $1,50 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Le facteur de mérite (figure VI.4) déduit de ces trois grandeurs est compris entre $1,1.10^{-3} \text{ K}^{-1}$ et $2,0.10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Nous avons utilisé le lingot B2 pour observer le comportement des paramètres thermoélectriques le long du lingot dopé. Le coefficient de Seebeck est toujours négatif et

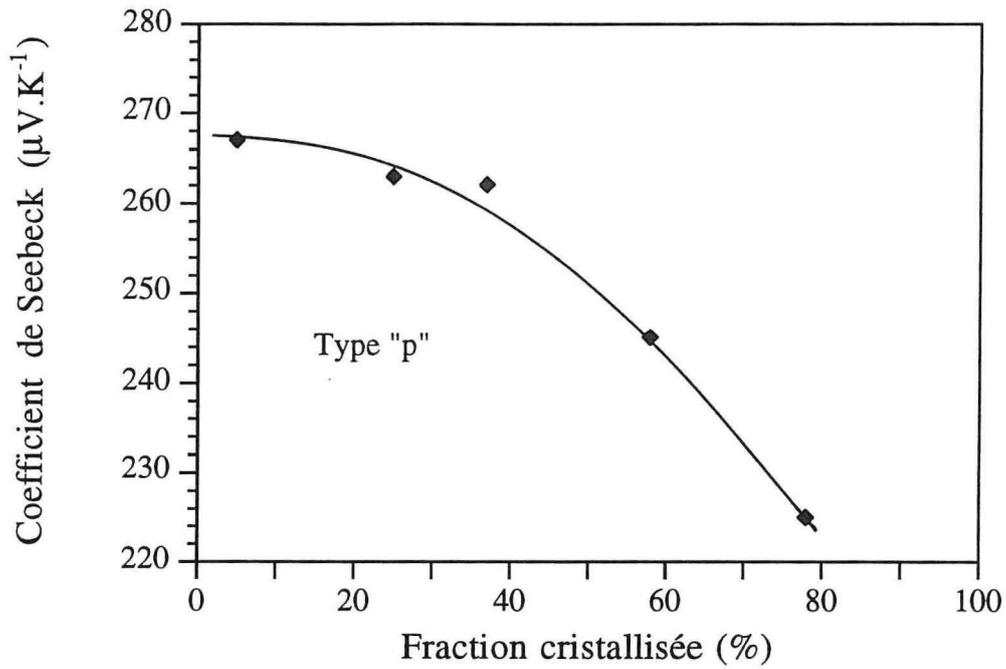


Figure VI.1 : Coefficient de Seebeck le long du lingot B0

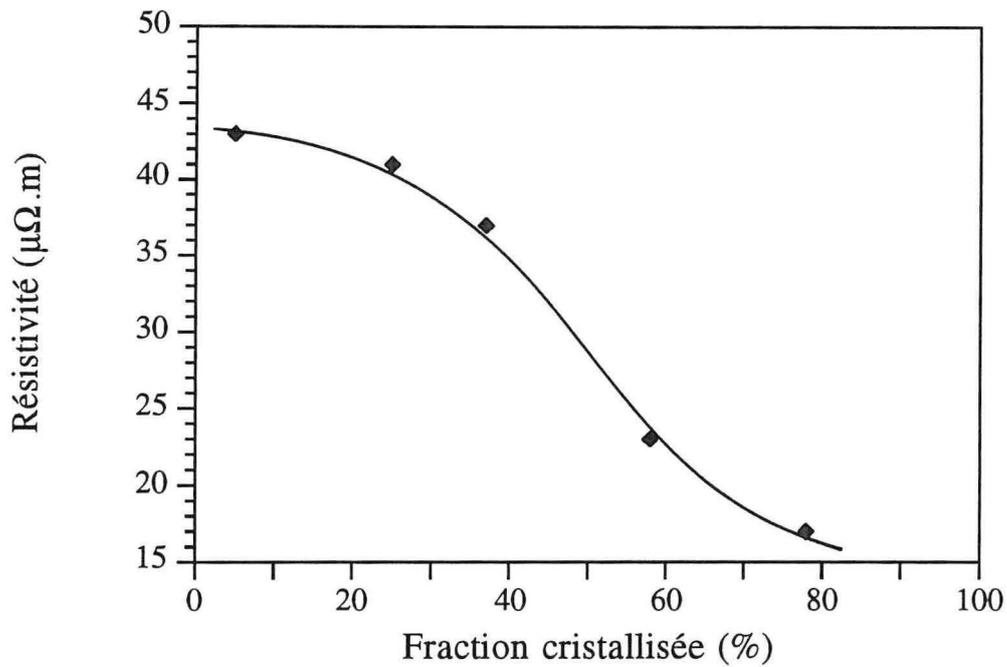


Figure VI.2 : Résistivité électrique le long du lingot B0

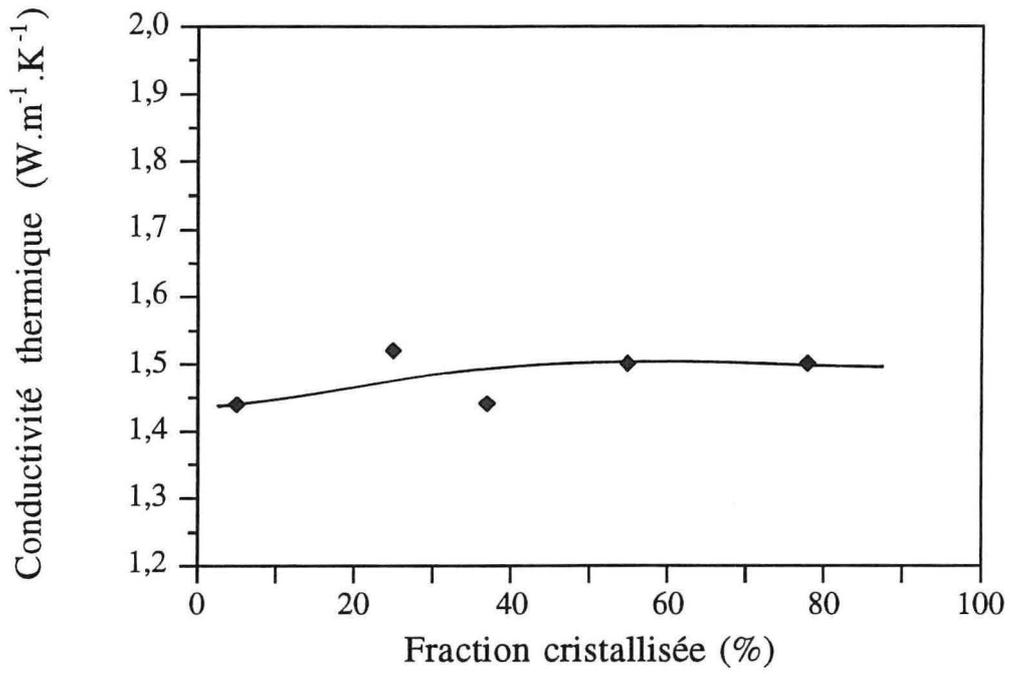


Figure VI.3 : Conductivité thermique le long du lingot B0

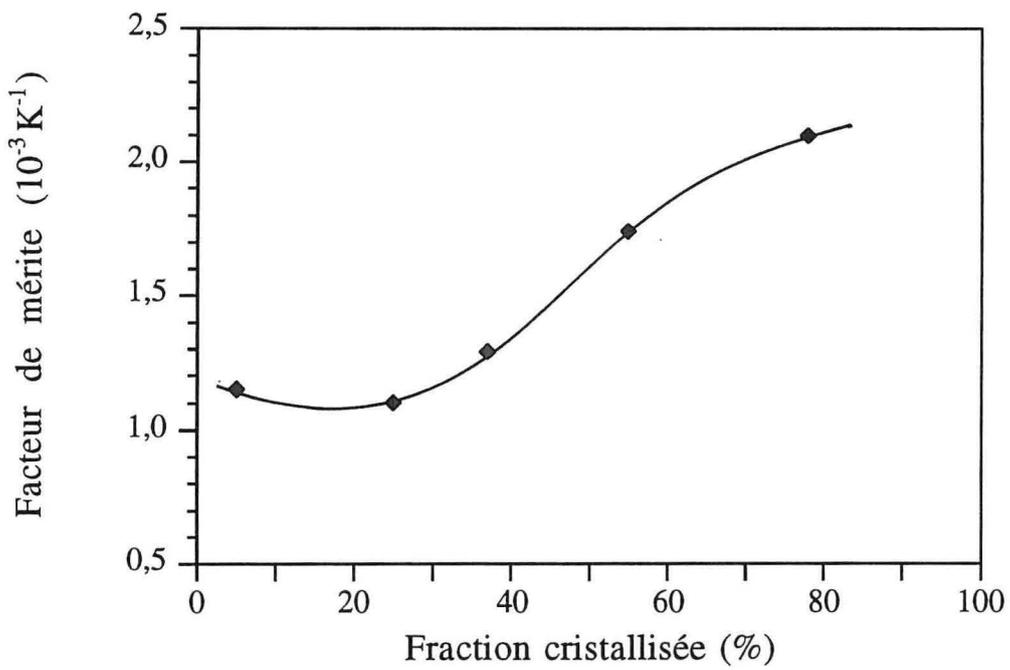


Figure VI.4 : Facteur de mérite le long du lingot B0

sa valeur absolue passe par un minimum égal à $237 \mu\text{V.K}^{-1}$ (figure VI.5) situé à 25 % de la fraction cristallisée, puisqu'elle augmente vers la fin du lingot. La résistivité électrique présente un comportement similaire (figure VI.6). A 25 % de la fraction cristallisée, sa valeur est minimale et égale à $13,5 \mu\Omega.\text{m}$. La conductivité thermique diminue très faiblement à mesure que l'échantillon est prélevé vers l'extrémité finale (figure VI.7). Le facteur de mérite reste voisin de $2,4.10^{-3} \text{K}^{-1}$, avec un maximum égal à $2,5.10^{-3} \text{K}^{-1}$, à 25 % de la fraction cristallisée (figure VI.8).

Pour le lingot non dopé B0, les porteurs sont de type p. La figure VI.9 montre que la concentration apparente de porteurs augmente légèrement de $2,8.10^{19} \text{cm}^{-3}$ à $3,3.10^{19} \text{cm}^{-3}$. On admettra que sur toute la longueur du lingot, cette concentration est constante et égale à $3,0.10^{19} \text{cm}^{-3}$.

La mobilité de Hall μ_H déduite de la constante de Hall R_H et de la conductivité électrique σ est donnée par la relation : $\mu_H = R_H \sigma$. Elle augmente de $90 \text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à $120 \text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ entre le début et la fin du lingot (figure VI.10).

Le lingot dopé B2 est de type n. La concentration de porteurs chute de $5,5.10^{19} \text{cm}^{-3}$ à $2,6.10^{19} \text{cm}^{-3}$ entre le début et la fin du lingot (figure VI.11). Parallèlement, la figure VI.12 montre que la mobilité de ces porteurs augmente de $71 \text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à $123 \text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

1.1.2. Influence du brome sur les propriétés thermoélectriques

Pour décrire l'influence de ce dopant sur les grandeurs thermoélectriques, nous comparerons les résultats obtenus sur des échantillons différemment dopés, découpés à 25 % de la longueur du lingot, là où le facteur de mérite est maximal pour le lingot B2. Rappelons que Sotirova [38] estime également que Z est maximal au quart de la longueur du lingot. Sur les figures représentant les variations des grandeurs thermoélectriques en fonction de la concentration en halogène, nous avons reporté, pour mémoire, les valeurs mesurées à 25 % de la fraction cristallisée du lingot non dopé B0.

Le coefficient de Seebeck α est toujours négatif pour les échantillons dopés (figure VI.13). La valeur absolue de ce paramètre est maximale pour une concentration égale à $7,5.10^{18} \text{atomes.cm}^{-3}$. Lorsque la teneur en brome augmente, la valeur absolue de α décroît pour se stabiliser à $160 \mu\text{V.K}^{-1}$. En tenant compte de la valeur positive du coefficient de Seebeck pour le lingot B0, on peut estimer que le changement de type de conduction ($\alpha = 0$) correspondrait à un lingot dopé avec 4.10^{18} atomes de brome par cm^3 .

La figure VI.14 montre que la résistivité ρ est très élevée au voisinage du changement de type mais décroît très vite à mesure que la concentration de brome croît. Elle est égale à $6 \mu\Omega.\text{m}$ pour $1,5.10^{19} \text{atomes.cm}^{-3}$.

La conductivité thermique λ (figure VI.15) est égale à $1,5 \text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour une concentration de dopant égale à $7,5.10^{18} \text{atomes.cm}^{-3}$. Elle augmente jusqu'à $2,0 \text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour une teneur en brome de $2,5.10^{19} \text{atomes.cm}^{-3}$.

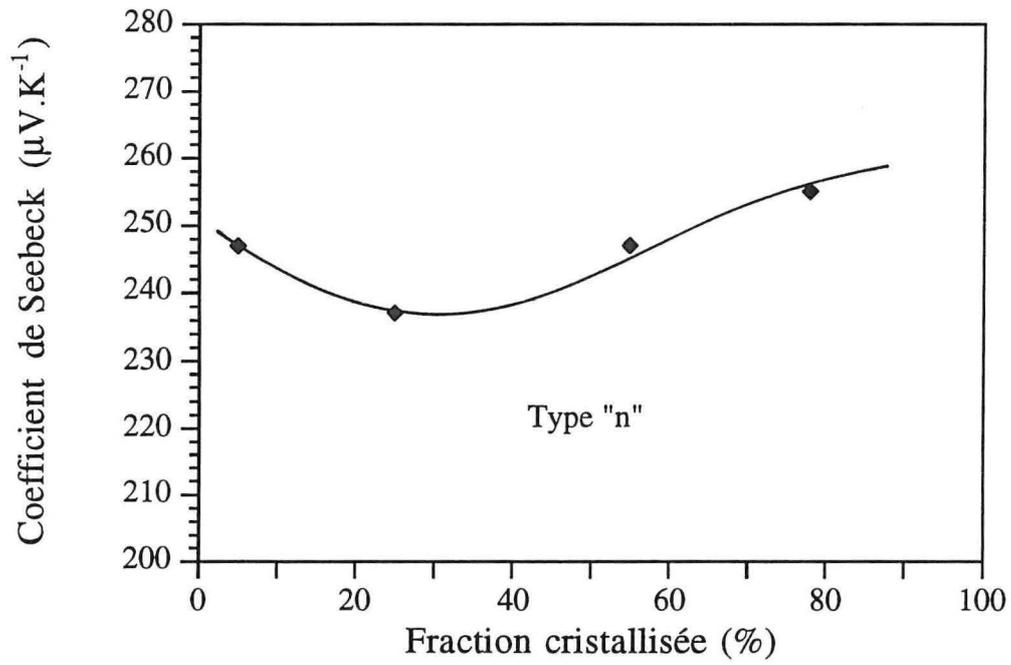


Figure VI.5 : Valeur absolue du coefficient de Seebeck le long du lingot B2

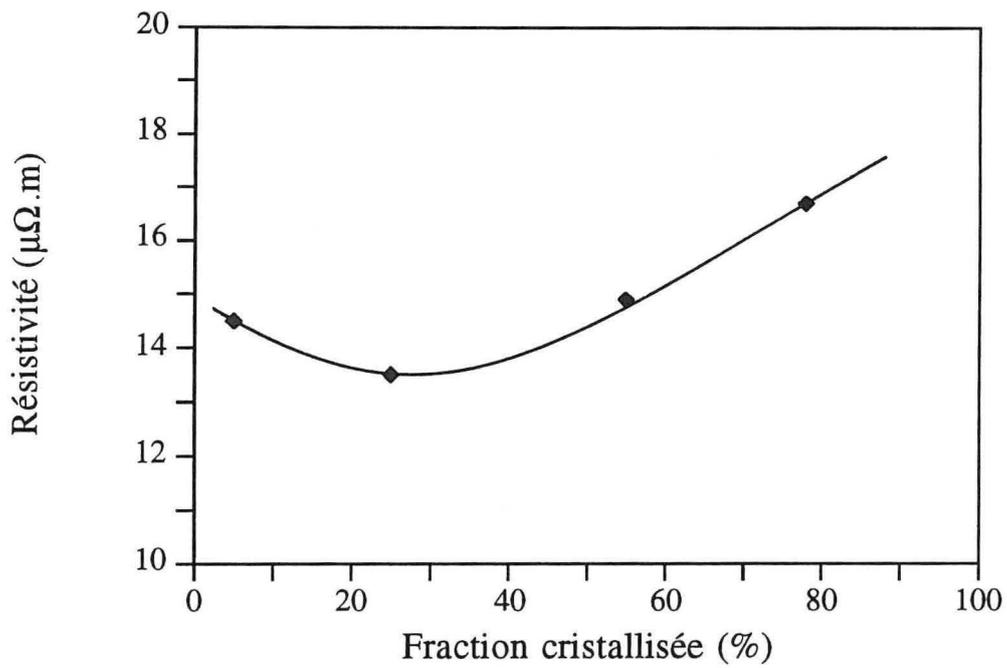


Figure VI.6 : Résistivité électrique le long du lingot B2

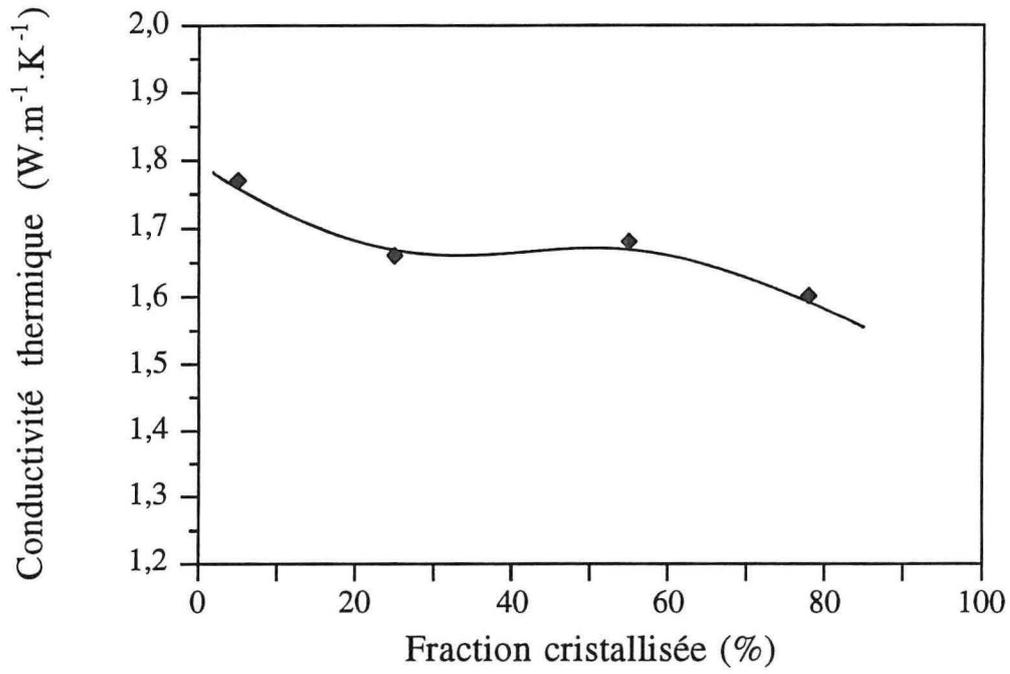


Figure VI.7 : Conductivité thermique le long du lingot B2

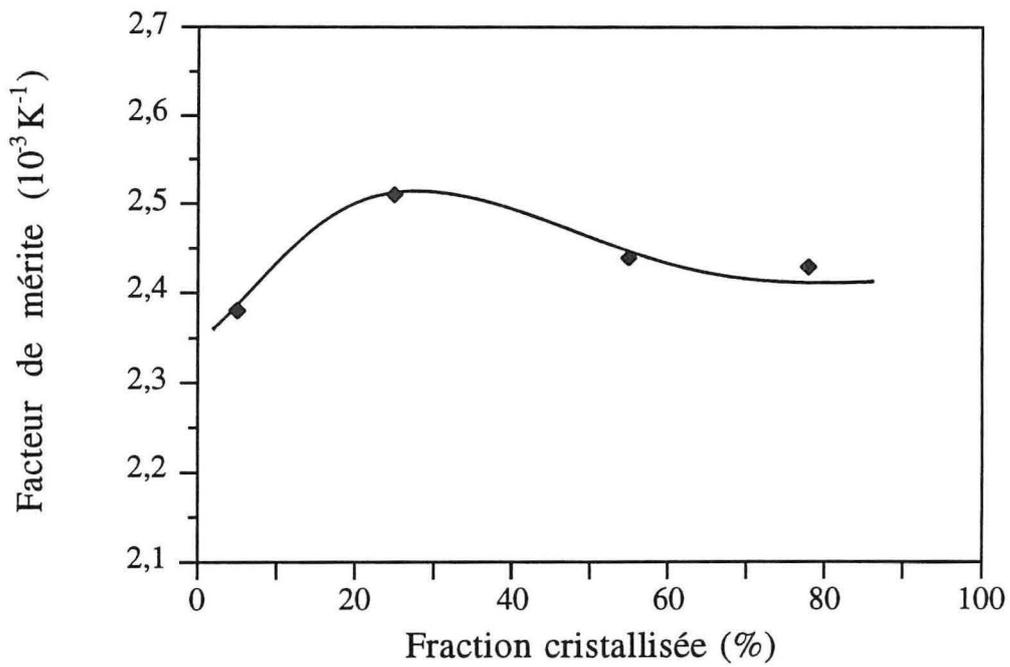


Figure VI.8 : Facteur de mérite le long du lingot B2

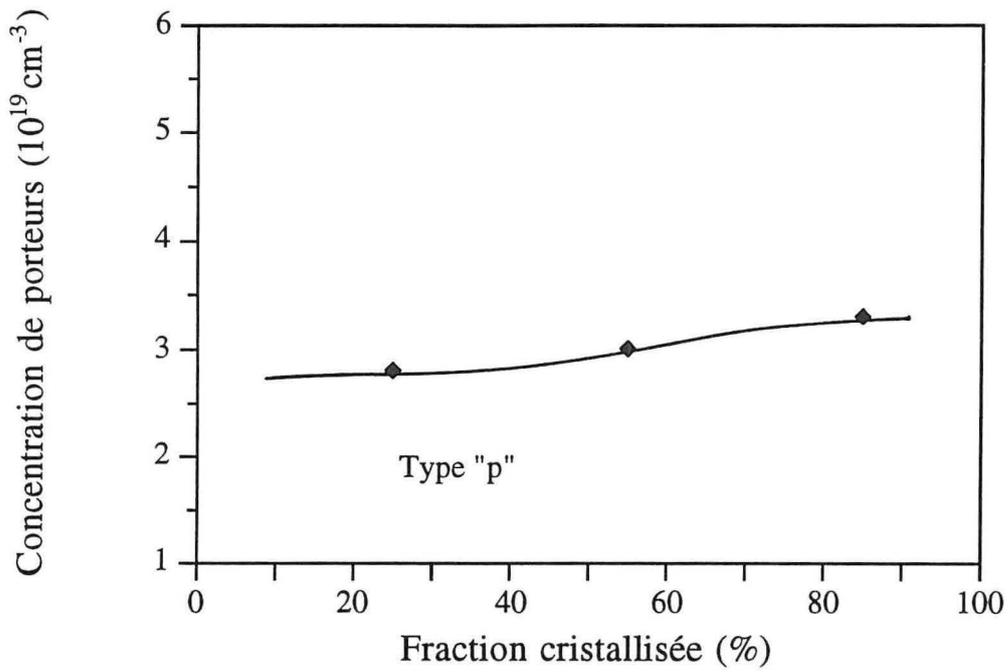


Figure VI.9 : Concentration de porteurs le long du lingot B0

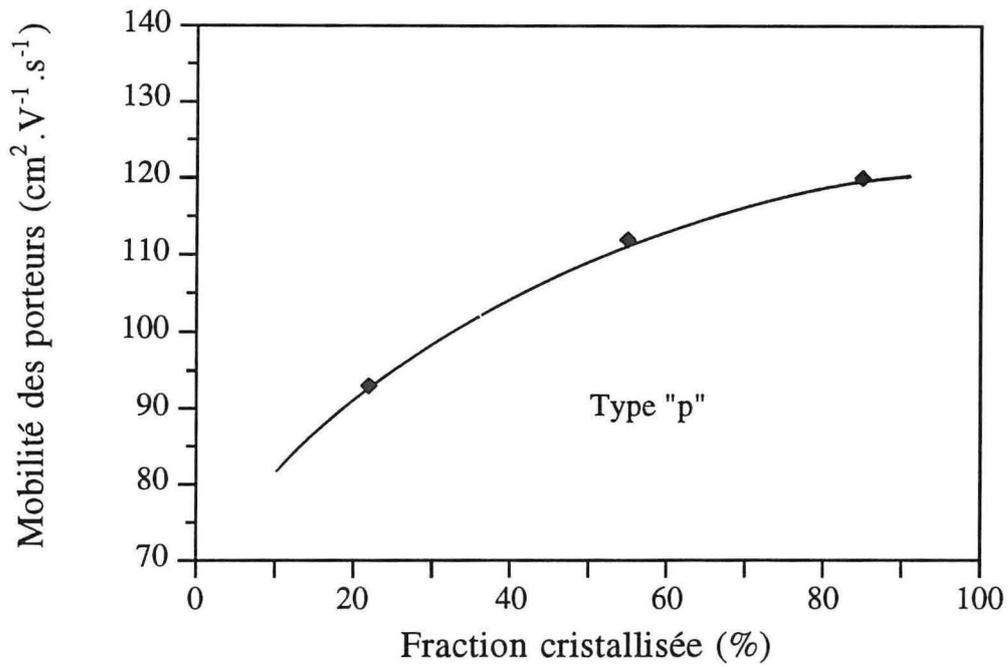


Figure VI.10 : Mobilité des porteurs le long du lingot B0

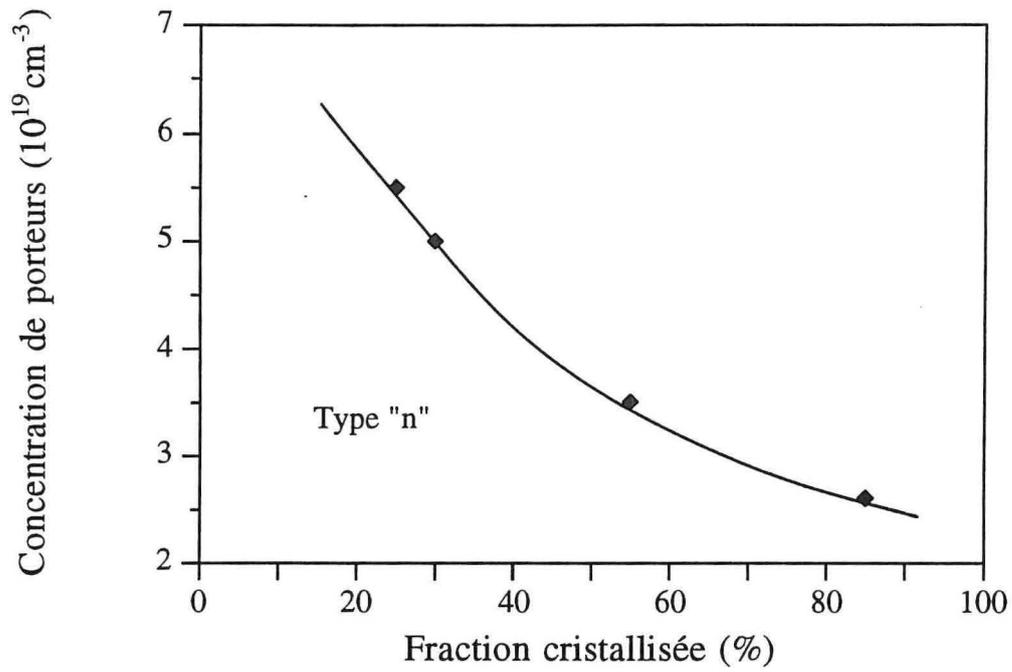


Figure VI.11 : Concentration de porteurs le long du lingot B2

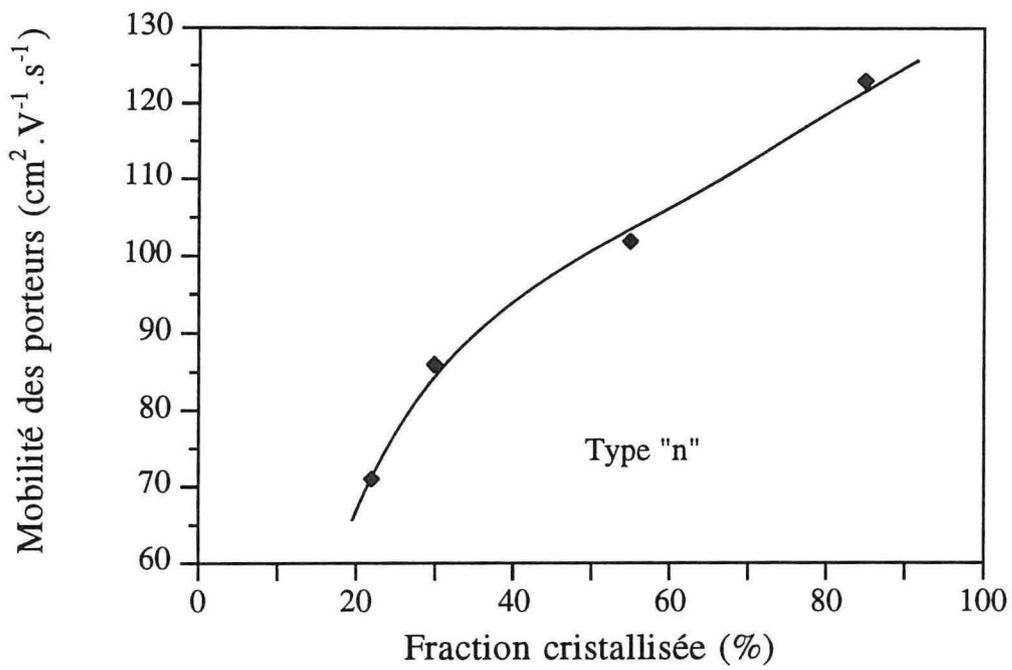


Figure VI.12 : Mobilité des porteurs le long du lingot B2

Le facteur de mérite Z , calculé à partir des valeurs précédentes, est maximal et égal à $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ pour $7,5 \cdot 10^{18} \text{ atomes.cm}^{-3}$ (figure VI.16). Pour des concentrations plus élevées de dopant, il décroît lentement jusqu'à $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Le facteur de mérite devant s'annuler pour une concentration de brome voisine de $4 \cdot 10^{18} \text{ atomes.cm}^{-3}$ (changement de type), il chute très rapidement pour les valeurs inférieures à $7,5 \cdot 10^{18} \text{ atomes.cm}^{-3}$.

La concentration apparente de porteurs de type n, mesurée à 25 % de la fraction cristallisée, croît rapidement avec la concentration de brome jusqu'à $1,5 \cdot 10^{19} \text{ atomes.cm}^{-3}$ (figure VI.17). Au delà, elle évolue moins vite. Elle atteint $1,15 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour $2,5 \cdot 10^{19} \text{ atomes.cm}^{-3}$.

Une seule mesure de concentration de porteurs a été effectuée sur le lingot B2'. Elle est égale à $2,8 \cdot 10^{19} \text{ atomes.cm}^{-3}$ pour un échantillon prélevé à 25 % de la fraction cristallisée. Notons que le facteur de mérite mesuré à cet endroit du lingot est faible ($2,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) car la résistivité est très élevée.

1.1.3. Mesure de Z en fonction de la température sur le lingot B2

Les mesures directes du facteur de mérite en fonction de la température ont été effectuées par la méthode Harman afin de définir si la température optimale de fonctionnement est identique d'une extrémité à l'autre du lingot B2. C'est pourquoi nous avons découpé deux échantillons dans ce lingot, l'un est prélevé à 5 % du début du lingot et l'autre à 80 %. Dans les deux cas, la valeur du facteur de mérite est inférieure à $2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ pour des températures inférieures à 200 K (figure VI.18). Elle augmente avec la température et atteint une valeur maximale, identique pour les deux échantillons et très peu différente de $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Cette valeur maximale est atteinte à la température de 310 K pour l'échantillon découpé au début du lingot et à 260 K pour l'échantillon prélevé à l'autre extrémité. En première approximation, les courbes $Z(T)$ sont semblables mais décalées de 50 K.

1.2. Cas des lingots S10 riches en tellure

La constante de Hall (figure VI.19), mesurée sur des échantillons clivés, prélevés le long du lingot B5, est tout d'abord élevée et positive puis s'annule et change de signe au tiers de la longueur. Elle passe par un minimum au milieu du lingot, puis sa valeur absolue décroît vers l'extrémité finale. La valeur de R_H est également négative sur des échantillons clivés prélevés dans la deuxième moitié du lingot B5' et suit la même évolution que précédemment. Aucun échantillon clivé n'a pu être prélevé dans le premier tiers de ce lingot, du fait de sa mauvaise qualité cristalline.

Les porteurs majoritaires (figure VI.20) sont de type p au tout début du lingot B5, mais leur concentration apparente est relativement faible ($6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à $8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

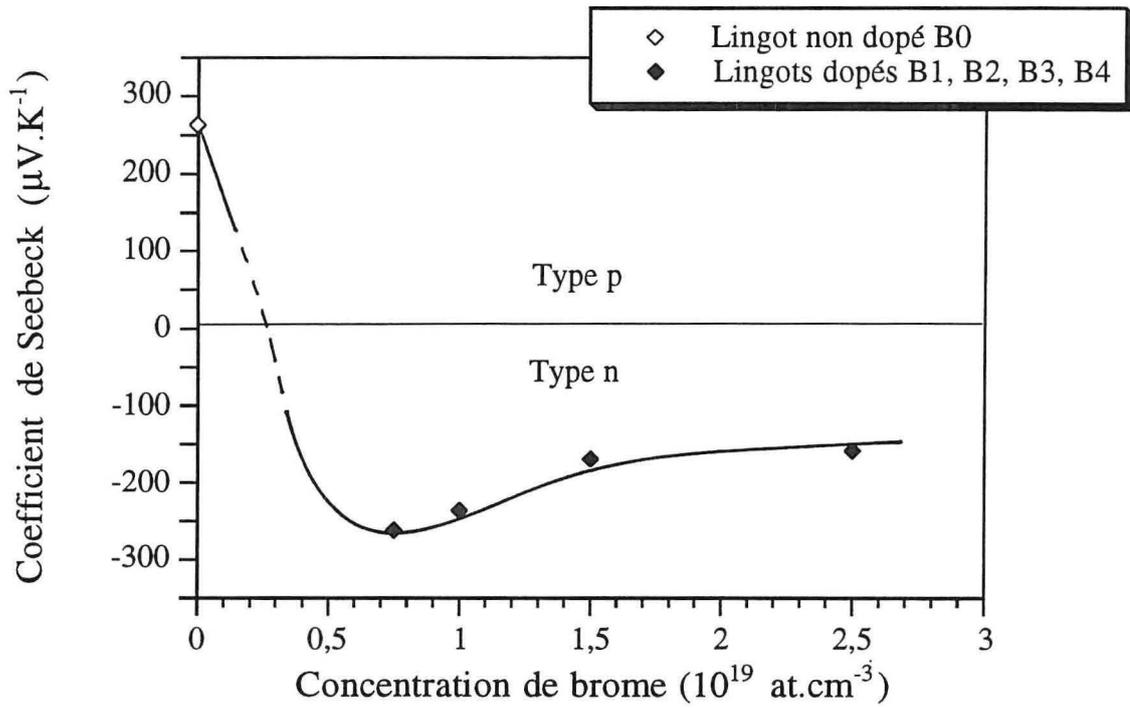


Figure VI.13 : Influence du dopant sur le coefficient de Seebeck mesuré à 25 % de la longueur du lingot

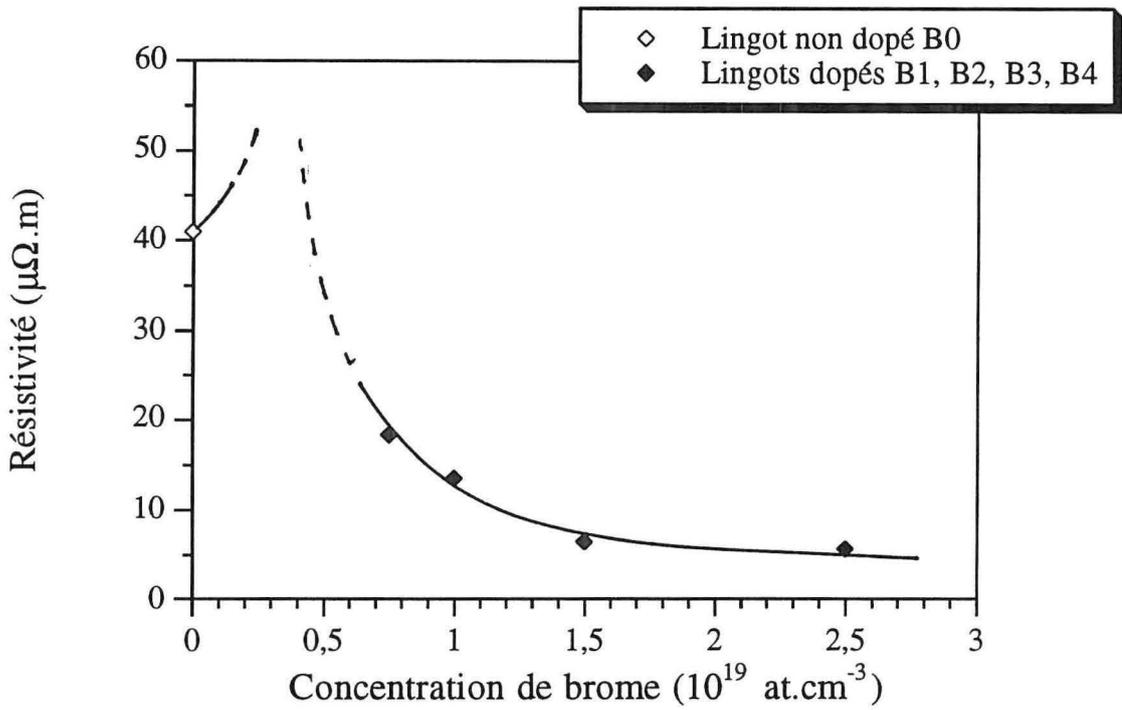


Figure VI.14 : Influence du dopant sur la résistivité électrique mesurée à 25 % de la longueur du lingot

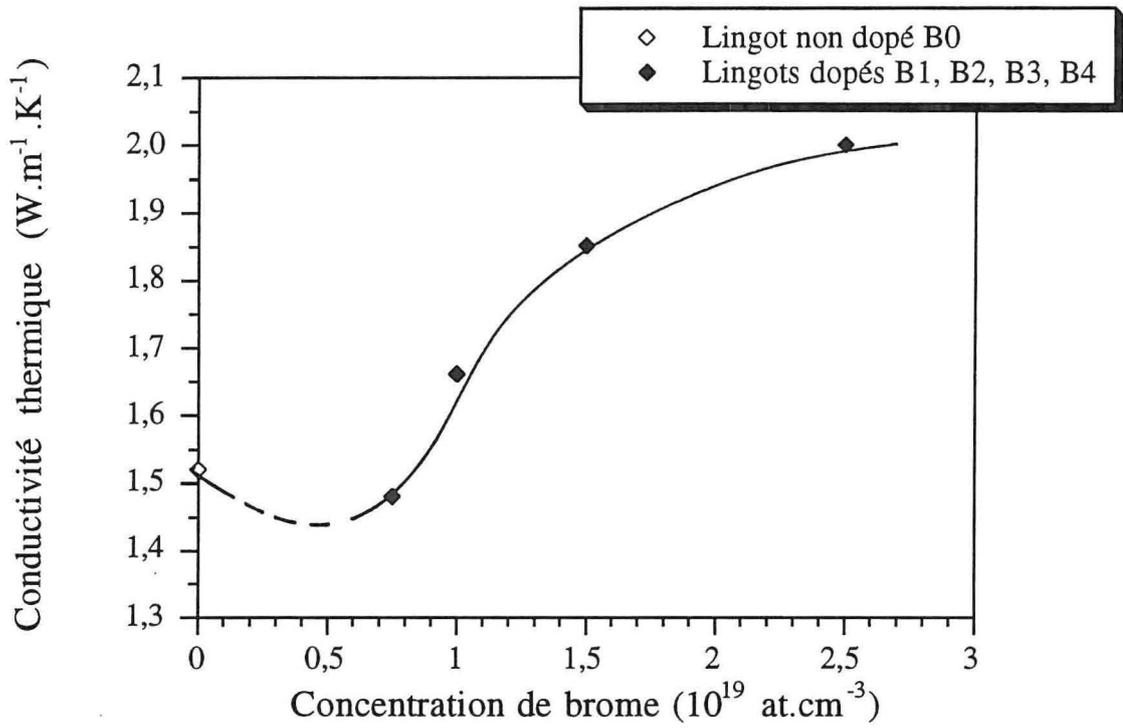


Figure VI.15 : Influence du dopant sur la conductivité thermique mesurée à 25 % de la longueur du lingot

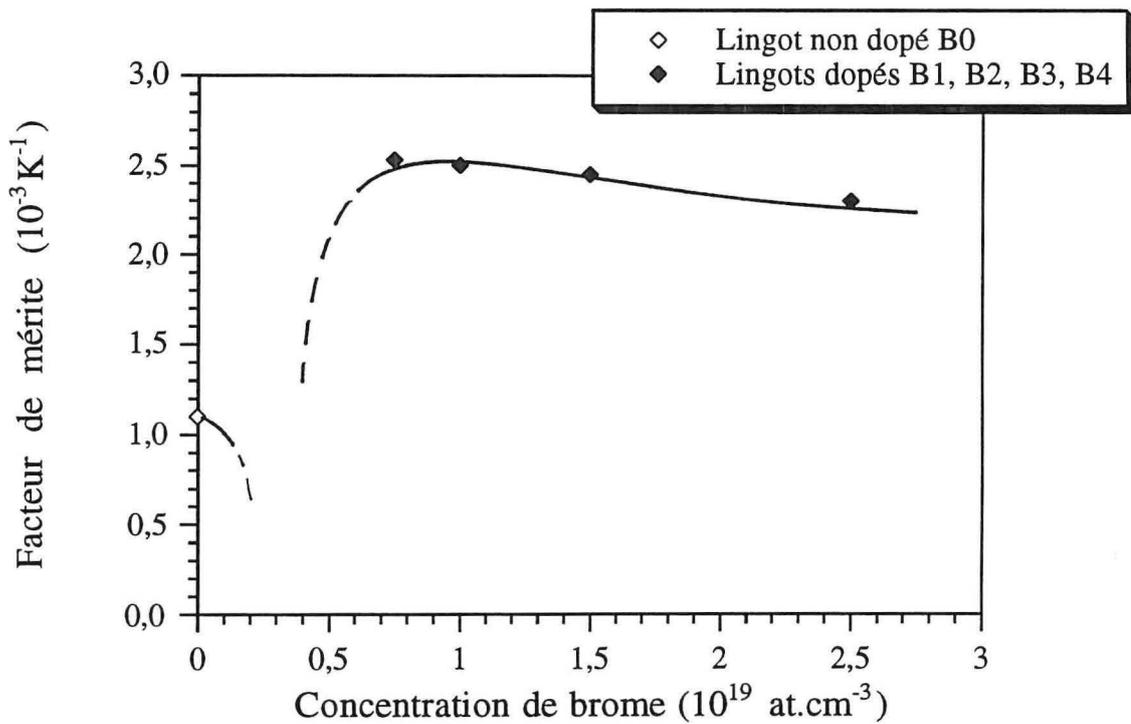


Figure VI.16 : Influence du dopant sur le facteur de mérite mesuré à 25 % de la longueur du lingot

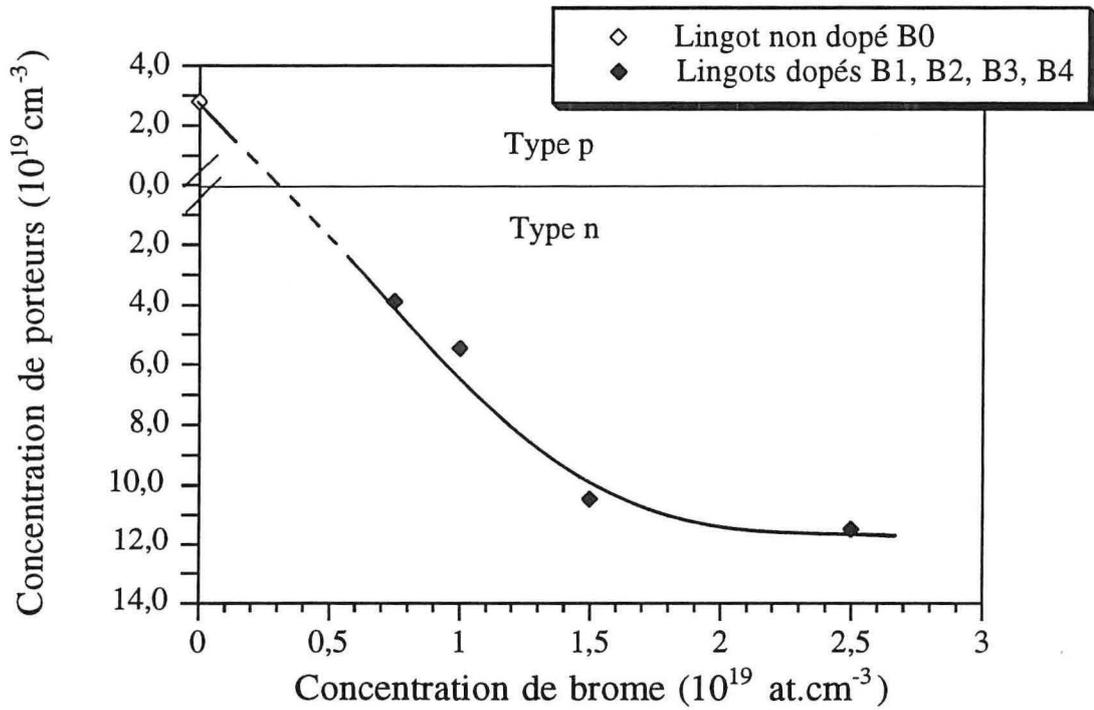


Figure VI.17 : Influence du dopant sur la concentration de porteurs mesurée à 25 % de la longueur du lingot

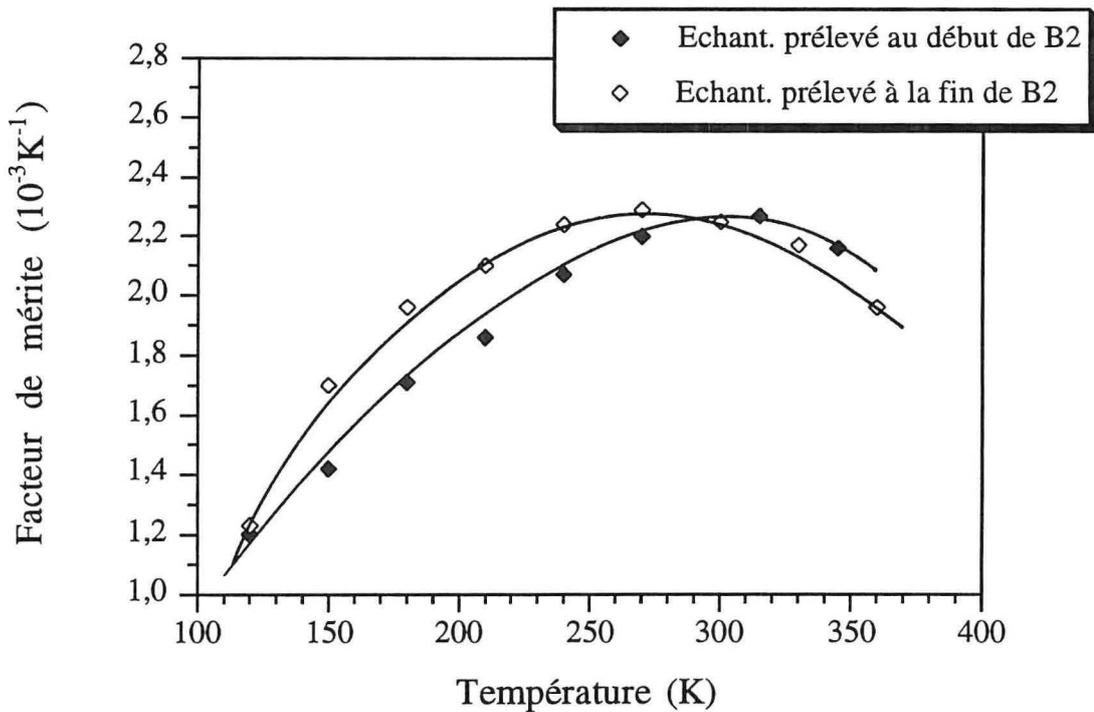


Figure VI.18 : Facteur de mérite, mesuré de 120 à 360 K, sur le lingot B2

Entre 6 % et 50 % de la fraction cristallisée, la décroissance de R_H ne peut pas signifier une augmentation de la concentration de porteurs de type p, puisque la conduction électrique passe du type p au type n à partir du premier tiers de la longueur. On peut seulement en déduire que la relation $p = \frac{1}{R_H e}$ qui ne tient compte que d'un seul type de porteur ne s'applique pas dans cette partie du lingot, car l'influence des porteurs minoritaires est importante. Au delà de 50 % de la fraction cristallisée, les porteurs majoritaires sont de type n (les porteurs de type p étant à leur tour négligeables) et leur concentration atteint $6,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à 82 % de la fraction cristallisée.

En ce qui concerne le lingot B5', les porteurs sont également de type n dans la deuxième partie du lingot. Leur concentration est comparable à celle qui a été observée sur B5 puisqu'elle augmente rapidement pour atteindre $7,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à 75 % de la fraction cristallisée.

La résistivité électrique (figure VI.21) varie de $80 \mu\Omega \cdot \text{m}$ à $100 \mu\Omega \cdot \text{m}$ environ pour la partie du lingot de type p, puis de $100 \mu\Omega \cdot \text{m}$ à $8 \mu\Omega \cdot \text{m}$ pour la partie de type n de ce même lingot.

Les valeurs de la résistivité, pour la partie de type n du lingot B5, ont été confirmées par des mesures sur trois échantillons massifs susceptibles d'être de bonne qualité thermoélectrique. Ces échantillons ont également permis de mesurer le coefficient de Seebeck et la conductivité thermique. On peut voir dans le tableau VI.2 que la rondelle découpée à 82 % de la fraction cristallisée présente le meilleur facteur de mérite, égal à $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Fraction cristallisée (%)	Coefficient de Seebeck ($\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$)	Résistivité électrique ($\mu\Omega \cdot \text{m}.$)	Conductivité thermique ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	Facteur de mérite ($10^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$)
75	244	16,5	1,48	2,4
82	226	13,3	1,53	2,5
90	188	8,5	2,0	2,1

Tableau VI.2 : Evolution des grandeurs thermoélectriques dans le lingot B5 cristallisé avec un excès de Te par la méthode Bridgman-Stockbarger

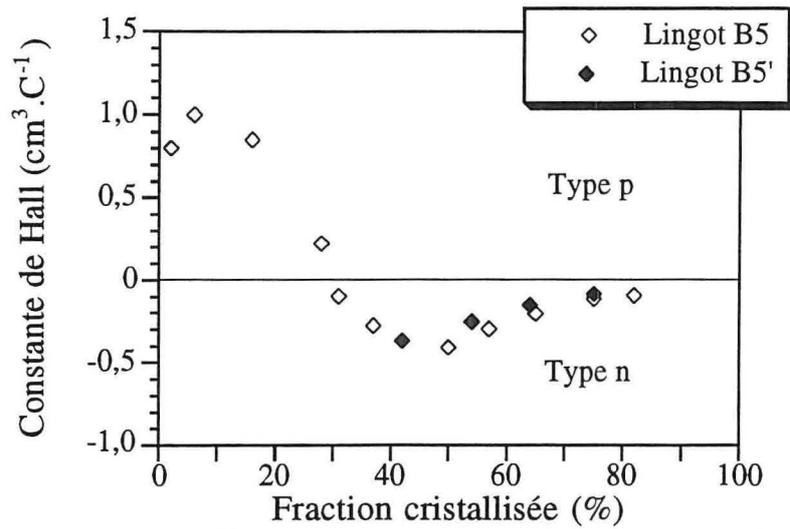


Figure VI.19 : Constante de Hall le long des lingots B5 et B5'

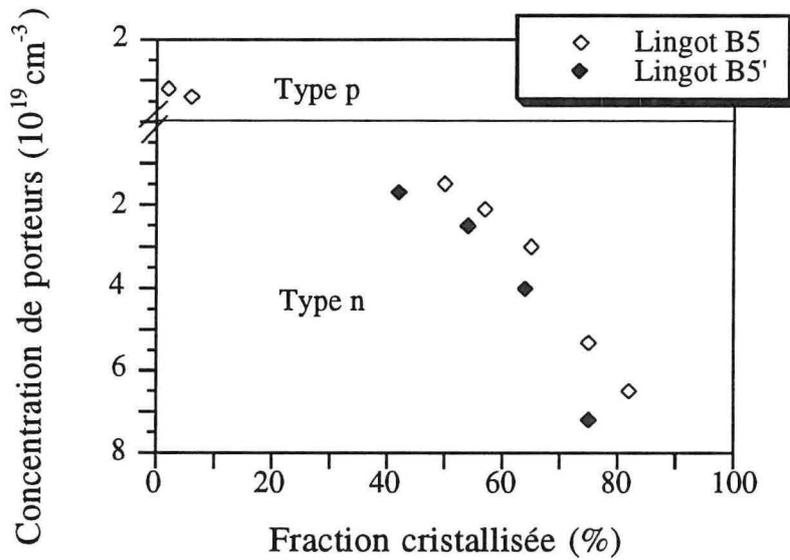


Figure VI.20 : Concentration de porteurs le long des lingots B5 et B5'

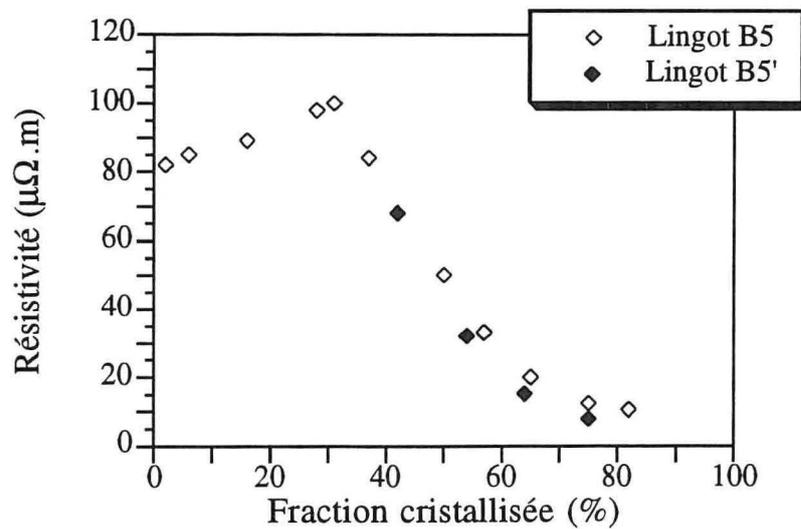


Figure VI.21 : Résistivité électrique le long des lingots B5 et B5'

1.3. Discussion des résultats obtenus sur les lingots Bridgman-Stockbarger

*** Evolution des grandeurs thermoélectriques le long des lingots B0 et B2**

Le tableau VI.3 résume l'évolution des grandeurs thermoélectriques le long des lingots B0, B2 et B5.

Les valeurs du facteur de mérite mesurées le long du lingot non dopé B0 et des lingots dopés évoluent très différemment. On rappelle que pour le lingot B0, le facteur de mérite augmente vers la fin du lingot et, que pour les matériaux dopés, il passe par un maximum au quart de la longueur.

Pour le lingot B0, la concentration de porteurs de type p est sensiblement constante, ce qui semblerait indiquer que la somme des concentrations des deux donneurs isoélectroniques (Te et Se) est également constante. Ceci est en accord avec les résultats de Miller [21] qui pense que le sélénium se substitue au tellure sur les sites de Te(2) (figure II.4). Cette distribution uniforme en chalcogène total (Te + Se) montre que la composition ne s'est pas écartée du pseudo-binaire au cours de la croissance.

Nous avons vérifié par des mesures de D.S.C. (chapitre IV) que la température de fusion de la solution solide diminuait le long du lingot et que la teneur en bismuth restait pratiquement voisine de 40 %. Ceci indique que la conode se déplace parallèlement à elle même et reste dans le plan du pseudo-binaire. L'appauvrissement en sélénium vers la fin du lingot B0, mentionné au chapitre IV, explique l'important accroissement de la mobilité des porteurs. En effet, plusieurs auteurs [56, 91] constatent que celle-ci est d'autant plus élevée que la composition de la solution solide ternaire est plus proche du composé Bi_2Te_3 . Cette mobilité améliorée en fin de lingot occasionne pour le lingot B0 une chute significative de la résistivité. Compte tenu de l'uniformité de la concentration apparente de porteurs, la contribution électronique de la conductivité thermique et donc la conductivité thermique totale évoluent peu. Ceci explique que, dans la seconde moitié du lingot B0, le facteur de mérite augmente sensiblement. Celui-ci reste malgré tout assez faible car la concentration de porteurs n'est pas optimisée.

En ce qui concerne le lingot B2 dopé au brome, la résistivité passe par un minimum puis croît vers la fin du lingot. Ceci signifie que le produit $n\mu$ passe par un maximum, puis décroît. Le fait que la mobilité des porteurs augmente le long du lingot peut expliquer la valeur minimale de la résistivité. La diminution de la concentration de porteurs, due à un léger appauvrissement en brome dans cette partie du lingot, n'aurait donc pas un effet prépondérant sur l'évolution de la résistivité. Par contre, n décroît plus rapidement en fin de lingot et provoque un accroissement de ρ . La valeur élevée de la résistivité observée en début de lingot s'explique, selon Ilzyer et coll. [68] et Sotirova et coll. [38], par la médiocre qualité cristalline. En effet, le gradient thermique du four défavorable conduit à un faible rapport $\frac{G}{V}$ à

	Evolution le long du lingot cristallisé sur le pseudo-binaire		Evolution le long du lingot cristallisé avec excès de Te
	Lingot B0 : non dopé vitesse de croissance : 2,5 cm.j ⁻¹	Lingot B2 : dopé à 10 ¹⁹ at. Br.cm ⁻³ vitesse de croissance : 2,5 cm.j ⁻¹	Lingot B5 : non dopé vitesse de croissance : 2,5 cm.j ⁻¹
Concentration de Se	↘	↘	↘
Concentration de (Te+Se)	C ^{te}	C ^{te}	-
Concentration de porteurs	type p : C ^{te}	type n : ↘	type p au début du lingot type n à la fin du lingot
μ	↗	↗	-
α	↘	↘ ↗	α _n ↘
ρ	↘	↘ ↗	ρ _n ↘
λ	C ^{te}	↘	λ _n ↗
Z	↗	↗ ↘	↗
Z _{max} (10 ⁻³ K ⁻¹)	1,8	2,5 (début de lingot)	2,5 (fin de lingot)
k ₀ du brome		1,15	

Tableau VI.3 : Evolution des grandeurs thermoélectriques le long des lingots B0, B2, B5

l'origine d'un phénomène de surfusion (chapitre IV), qui altère la qualité thermoélectrique durant cette étape transitoire. Tout ceci explique que l'échantillon qui présente le meilleur facteur de mérite à 300 K se situe à 25 % environ de la fraction cristallisée. La température pour ce maximum de Z est égale à 300 K.

Les courbes $Z(T)$ se déplacent vers les basses températures le long du lingot B2. Ce comportement peut être lié à l'appauvrissement en sélénium et donc, selon Austin et Sheard [49], à une diminution du gap. En effet, la liaison Bi-Te(2) étant moins ionique que la liaison Bi-Se(2), le gap décroît de 0,200 eV pour 6 % de sélénium, à 0,185 eV pour 4,6 % de sélénium.

* Influence de la concentration en brome sur les grandeurs thermoélectriques

Le dopant a pour effet d'augmenter la concentration apparente de porteurs de type n. Cette augmentation n'est pas proportionnelle à la concentration de brome.

Il apparaît qu'une teneur en brome égale à $4.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ est nécessaire pour compenser électroniquement les porteurs positifs du matériau non dopé. Pour des concentrations de brome supérieures à $7,5.10^{18} \text{ atomes.cm}^{-3}$, la résistivité chute rapidement, mais aussi le coefficient de Seebeck. L'augmentation de la contribution électronique conduit à une augmentation de la conductivité thermique avec la concentration de brome. En résumé, le facteur de mérite le plus élevé est obtenu pour une teneur voisine de $10^{19} \text{ atomes.cm}^{-3}$.

Le nombre d'électron(s) libéré(s) par chaque atome d'halogène peut être estimé à condition de connaître la concentration réelle de porteurs dans les lingots dopés B1, B2, B3, B2' et non dopé B0. Or, la concentration de porteurs déduite des mesures de constante de Hall est apparente. La concentration réelle de porteurs est donnée par la relation $n = \frac{r_H}{R_H} \frac{B}{e}$. Beckman et coll. [31], ont caractérisé la solution solide S10 dopée avec des halogènes. Ils estiment que le facteur B lié à l'anisotropie de ce matériau et le facteur de Hall r_H sont respectivement égaux à 0,24 et 1,0. Dans ces conditions la concentration réelle de porteurs peut être obtenue par la relation $n_{\text{réelle}} = 0,24 n_{\text{apparente}}$.

Si on néglige la concentration réelle de porteurs au changement de type, on peut calculer l'accroissement de la concentration réelle de porteurs, due à la présence du brome, en tenant compte des effets de compensation. Cet accroissement est estimé en ajoutant les concentrations de porteurs de type p dans B0 et de type n dans les autres lingots dopés B1, B2, B3, B2' mesurées à des positions équivalentes. L'erreur faite par cette approximation est du même ordre de grandeur que celle due à l'imprécision de la mesure, soit environ $5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Connaissant les concentrations réelles de porteurs et les concentrations atomiques de brome à des positions identiques des lingots B1, B2, B3 et B2', nous constatons (tableau VI.4) que trois mesures sur quatre permettent de penser qu'un atome de brome libère

Lingots	B1	B2	B3	B2'
Concentration de Br mesurée (10^{19} at.cm ⁻³)	0,75	1,0	1,5	1,0
Concentration réelle de porteurs apportés par le dopant (10^{19} cm ⁻³)	1,6	2,0	3,2	1,3
Activité électronique (électron.atome ⁻¹)	2,1	2,0	2,1	1,3

Tableau VI.4 : Activité électronique du brome dans les lingots dopés B1, B2, B3 et B2', cristallisés par la méthode Bridgman-Stockbarger

deux électrons. Seul l'échantillon prélevé sur le lingot B2' (dont la croissance est rapide) révèle une activité plus faible : 1,3 électron par atome de brome.

Ces résultats sont proches de ceux obtenus, d'une part par Gordyakova et coll. [34] et d'autre part Yim et Rosi [27], puisqu'en dopant la solution solide $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,96}\text{Se}_{0,04})_3$ avec SbI_3 puis SbCl_3 , ils considèrent que chaque atome d'halogène libère 1,5 électron. Les lingots B1, B2, et B3 sont constitués de 5 ou 6 grains dont les plans de clivage sont parallèles. Cette relativement bonne qualité cristalline limite le rejet de dopant dans les joints de grains de la solution solide S10 et permet d'expliquer l'activité électronique élevée pour les lingots B1, B2, B3.

Dans le lingot B2', chaque atome d'halogène ne cède que 1,3 électron. Sa vitesse de solidification (25 cm.j^{-1}) favorise certainement la formation d'agrégats inactifs dans les nombreux joints de grains observés.

Beckman et Bergvall [35] publient des valeurs d'activité électronique encore plus faibles. Elles ont été déterminées à partir de lingots polycristallins. Ces auteurs, ne dosant pas la concentration effective de dopant dans le matériau, ne prennent donc pas en compte la quantité perdue lors de la pesée (les halogénures de bismuth ou d'antimoine sont hygroscopiques, on peut craindre l'adsorption du dopant sur la paroi de l'ampoule [23]) ou au cours du traitement de préparation et de la croissance (le dopant occupe à l'état de vapeur le volume libre de l'ampoule et la distribution peut être inégale le long du lingot).

Kutasov et Smirnov [92], étudiant l'influence de l'iode sur la conductivité thermique de la solution solide $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$, ont estimé qu'en présence du sélénium, l'halogène se plaçait en substitution sur les sites de bismuth car la déformation du réseau était alors quasiment nulle.

Compte tenu de nos résultats, nous admettrons également que les atomes de brome sont en substitution sur les sites de bismuth.

*** Cas des lingots B5 et B5' cristallisés avec excès de tellure**

Le tableau VI.3 montre que le comportement des lingots riches en tellure est très différent des cas précédents : les lingots B5 et B5' sont de type n à partir du tiers de leur longueur. Dans cette seconde partie, contrairement au lingot B2, la concentration de porteurs augmente et par conséquent, l'évolution de la résistivité électrique est inversée. Les atomes de tellure en excès ayant un rôle de donneurs, on en déduit que cet excès est croissant vers la fin du lingot.

Sur la partie du lingot (de 40 % à 80 %) dont la teneur en sélénium est relativement constante, nous pouvons analyser l'évolution de l'excès de tellure en déterminant son coefficient de partage dans le système ternaire. Celui-ci est défini à l'équilibre par la relation suivante :

$$k = \frac{\text{n. d'at. de Te en excès pour 100 at. du solide } (C_s)}{\text{n. d'at. de Te en excès pour 100 at. du liquide } (C_1)}$$

Le coefficient de partage peut être obtenu, comme nous l'avons vu dans le cas du brome, en définissant la valeur de k pour laquelle l'évolution du rapport $\frac{C_s(x)}{C_1^0} = k (1-x)^{k-1}$ [93] est la plus proche de la courbe expérimentale lors de la croissance par la méthode Bridgman-Stockbarger. Dans ce cas, C_1^0 et C_s représentent les concentrations atomiques de tellure en excès respectivement dans le liquide initial et dans le solide en cours de croissance et x la fraction cristallisée.

Comme nous l'avons dit plus haut, la concentration d'atomes de tellure excédentaires dans le liquide (C_1^0) est égale à 3,75 %.

Selon les travaux de Brebrick sur la solution solide S10 dopée au brome [72, 94], lorsque l'influence des porteurs minoritaires est négligeable, le produit $r_H B$ est égal à 0,326 et la concentration atomique totale de tellure C_{Te} est égale à :

$$C_{Te} = 100 \left(0,60 + \frac{Te_{Bi}}{5N} \right) \text{ avec : } Te_{Bi} = \frac{r_H B}{|R_H| e} \quad (VI.1)$$

où N est le nombre de mailles élémentaires ($5,91.10^{21} \text{ cm}^{-3}$)

En admettant que les atomes de tellure en excès sont en position d'antistructure sur les sites de bismuth, ils libèrent chacun un électron. Dans ces conditions, la concentration atomique (en %) de tellure total dans le solide est égale à :

$$C_{Te} = 100 \left(0,60 + \left(\frac{1,1.10^{-23}}{1,6.10^{-19}} \frac{-1}{R_H} \right) \right) \quad (VI.2)$$

La constante de Hall mesurée au point de congruence sur B0 est égale à $0,22 \text{ cm}^3.C^{-1}$. Ainsi, lorsque le lingot est élaboré à la température de fusion congruente, on a : $C_{Te}=59,97 \%$.

Fraction cristallisée (x)	Constante de Hall (cm ³ .C ⁻¹)	Concentration atomique (%)			$\frac{C_s}{C_1^0}$ (10 ⁻²)
		Te dans le solide (C _{Te})	Excès de Te dans le solide (C _s)	Excès de Te dans le liquide initial (C ₁ ⁰)	
50	- 0,410	60,017	0,048	3,75	1,28
57	- 0,300	60,023	0,054		1,44
65	- 0,208	60,033	0,064		1,71
75	- 0,117	60,059	0,090		2,40
82	- 0,096	60,072	0,103		2,75

Tableau VI.5 : Evolution de l'excès de tellure $\left(\frac{C_s}{C_1^0}\right)$ dans le lingot B5 cristallisé par la Bridgman-Stockbarger à 2,5 cm.j⁻¹

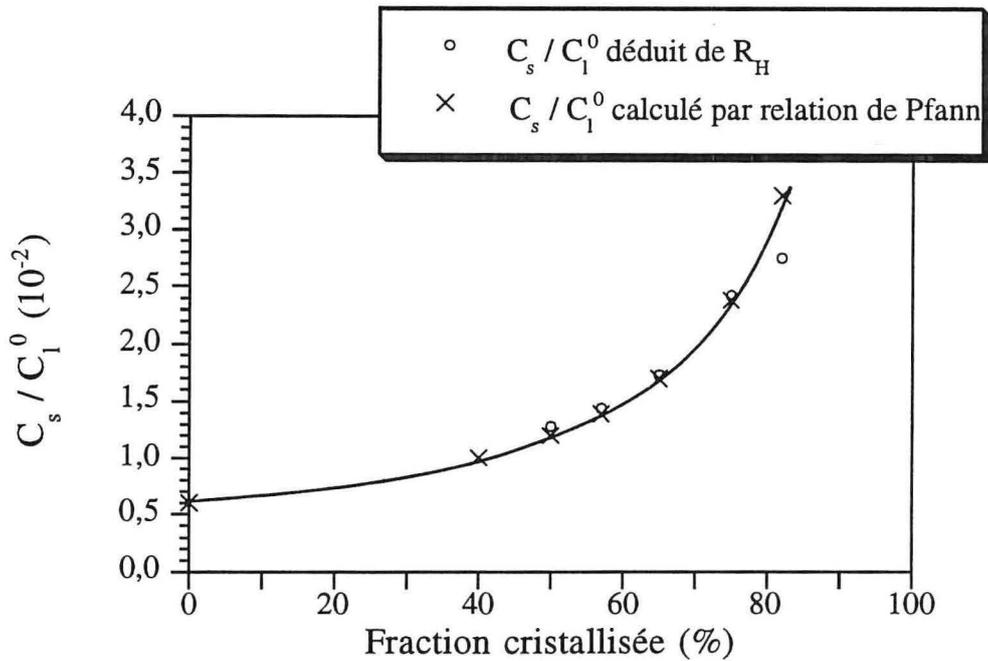


Figure VI.22 : Concentration de Te en excès $\left(\frac{C_s}{C_1^0}\right)$, obtenue par la relation de Pfann avec $k_e = 6.10^{-3}$ et à partir de R_H , dans le lingot B5 cristallisé à 2,5 cm.j⁻¹

Fraction cristallisée (x)	Constante de Hall (cm ³ .C ⁻¹)	Concentration atomique (%)			$\frac{C_s}{C_1^0}$ (10 ⁻²)
		Te dans le solide (C _{Te})	Excès de Te dans le solide (C _s)	Excès de Te dans le liquide initial (C ₁ ⁰)	
29	- 0,290	60,024	0,055	3,75	1,47
42	- 0,370	60,018	0,049		1,31
54	- 0,255	60,027	0,058		1,55
64	- 0,155	60,044	0,075		2,00
75	- 0,087	60,079	0,110		2,93

Tableau VI.6 : Evolution de l'excès de tellure $\left(\frac{C_s}{C_1^0}\right)$ dans le lingot B5' cristallisé par la Bridgman-Stockbarger à 7,5 cm.j⁻¹

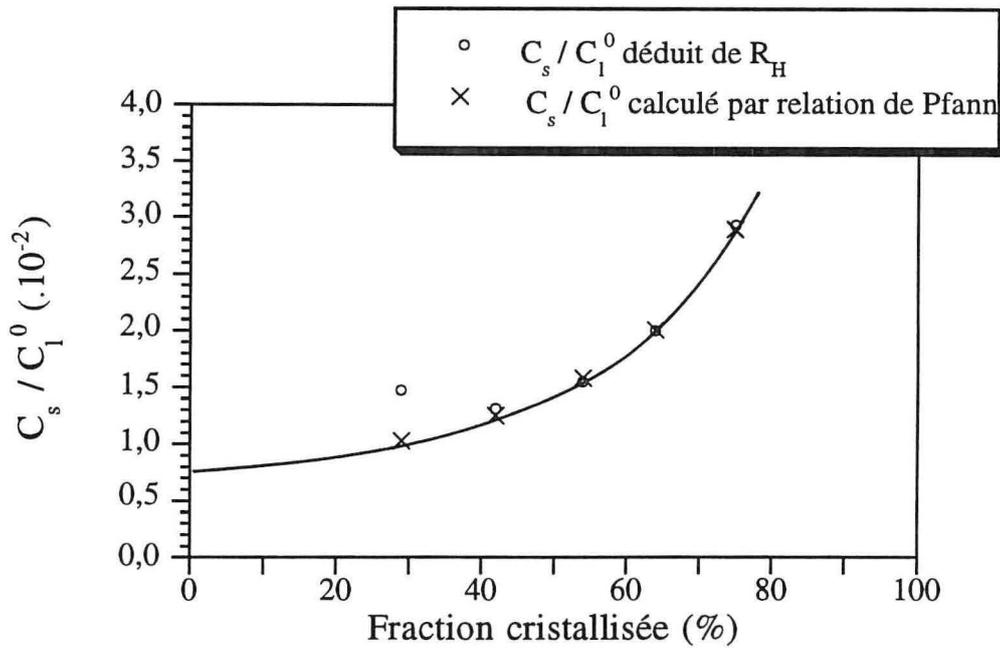


Figure VI.23 : Concentration de Te en excès $\left(\frac{C_s}{C_1^0}\right)$, obtenue par la relation de Pfann avec $k_e = 7,3.10^{-3}$ et à partir de R_H , dans le lingot B5' cristallisé à 7,5 cm.j⁻¹

L'excès de tellure (C_s) dans le solide est obtenu par différence entre C_{Te} dans le lingot riche en tellure et C_{Te} au point de congruence. Cet excès de tellure, déduit des valeurs précédentes, peut alors être estimé le long de chacun des lingots. Les tableaux VI.5 et VI.6 présentent les résultats concernant les lingots B5 et B5'. L'évolution du rapport $\frac{C_s}{C_1^0}$ en fonction de la fraction cristallisée x est donnée sur les figures VI.22 et VI.23 respectivement pour les lingots B5 et B5'.

On déduit alors à partir de la relation de Pfann [93] que $k_e = 6,0 \cdot 10^{-3}$ pour B5 et $k_e = 7,3 \cdot 10^{-3}$ pour B5'. On en conclut que l'excès de tellure à l'interface de croissance est fortement rejeté dans le liquide puisque sa concentration y est environ 150 fois plus élevée que dans le solide. Par conséquent, le gradient de concentration très important qui s'établit dans le liquide ne peut être atténué que si les conditions de croissance $\frac{G}{V}$ sont favorables (chapitre III). Nous constatons que le coefficient de partage est sensiblement plus élevé dans le cas du lingot B5', cristallisé à une vitesse trois fois plus rapide ($7,5 \text{ cm.j}^{-1}$), que pour le lingot B5 ($2,5 \text{ cm.j}^{-1}$). La vitesse de croissance la plus élevée n'a donc pas permis une élaboration dans des conditions d'équilibre thermodynamique.

Pour vérifier si le coefficient de partage estimé à partir du lingot B5, cristallisé à $2,5 \text{ cm.j}^{-1}$, est effectivement égal à k_0 , nous considérerons dans la suite le cas d'un matériau élaboré par T.H.M., saturé par recuit, donc à l'équilibre thermodynamique.

2. Caractérisation des lingots cristallisés par la méthode T.H.M.

2.1. Caractérisation des lingots bruts à température ambiante

Nous rappelons dans le tableau VI.7 les conditions de croissance des lingots analysés.

Désignations des lingots	Température de croissance	Compositions du lingot source	Température de trempe du lingot-source	Nucléation à partir de :
T0	587 °C	$\text{Bi}_{40}\text{Te}_{54}\text{Se}_6$	$T_c + 210 \text{ °C}$	Pointe
T0'	587 °C	$\text{Bi}_{40}\text{Te}_{54}\text{Se}_6$	T_c	Germe
T1	587 °C	$\text{Bi}_{40}\text{Te}_{54}\text{Se}_6 + 6 \cdot 10^{18} \text{ Br.cm}^{-3}$	T_c	Germe

Tableau VI.7 : Conditions de croissance des lingots élaborés par la méthode T.H.M.

Les figures VI.24 et VI.25 représentent les variations des concentrations apparentes de porteurs, mesurées le long des lingots à 300 K. Tous sont de type n sur toute leur longueur.

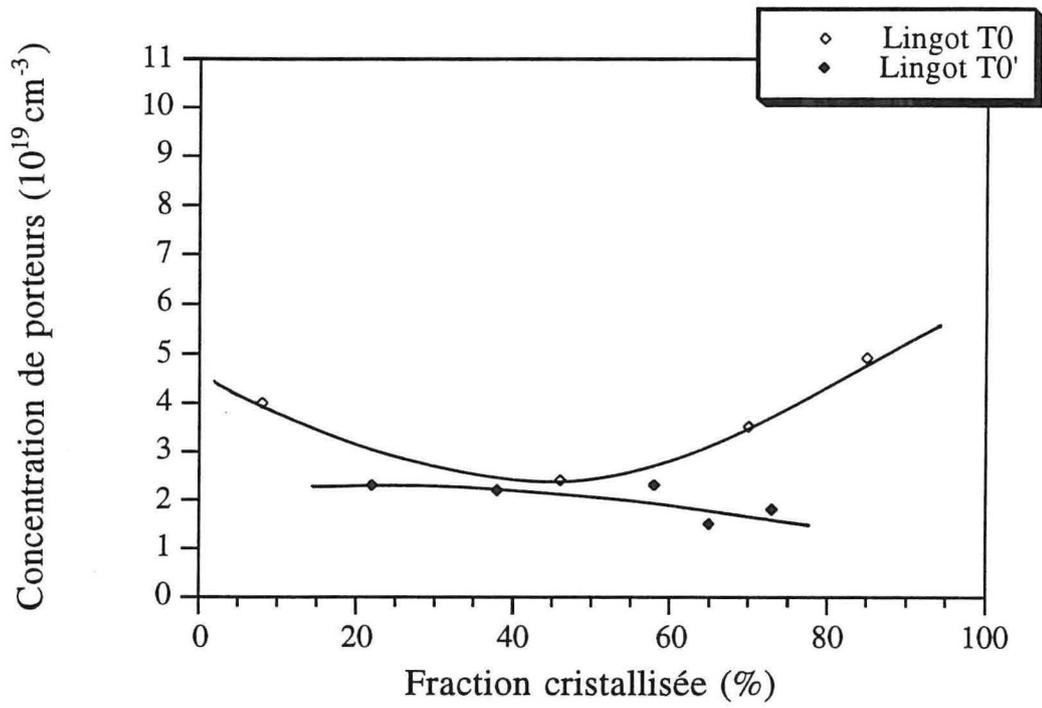


Figure VI.24 : Concentration de porteurs le long des lingots T0 et T0'

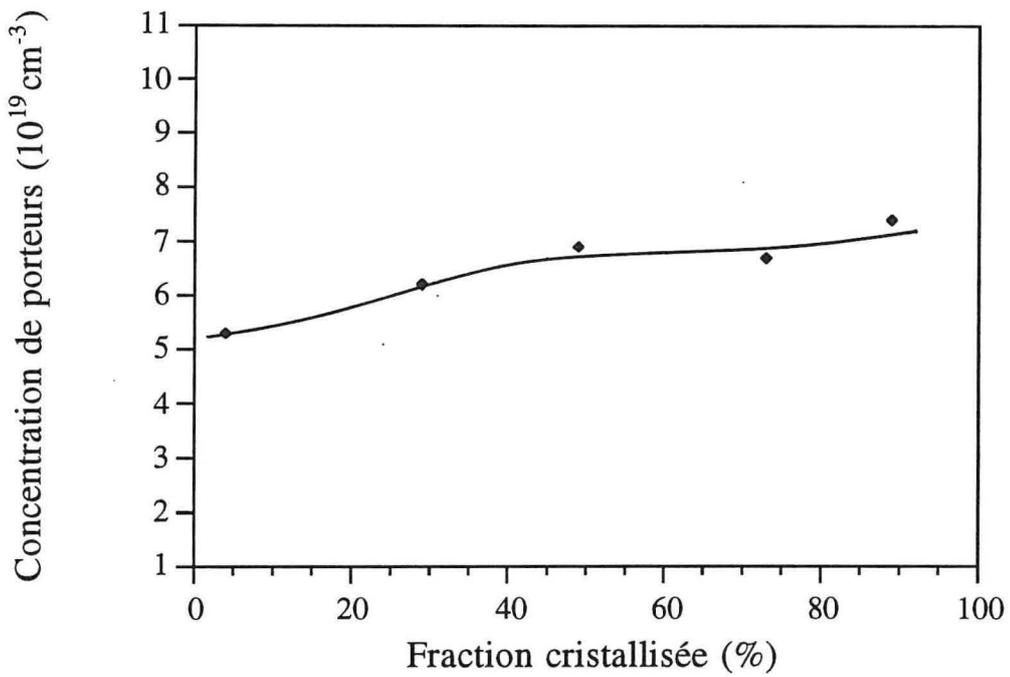


Figure VI.25 : Concentration de porteurs le long du lingot T1

Le lingot T0 présente des variations de concentration de porteurs relativement importantes aux deux extrémités du lingot (figure VI.24). Ceci est en relation avec la variation de la hauteur de zone de solvant observée au chapitre IV. En effet, tout au début de la croissance, l'interface de cristallisation est à l'extérieur du four (en dessous de celui-ci), puis remonte au cours de la cristallisation. Comme on le verra par la suite, la concentration de porteurs, liée aux écarts à la stœchiométrie, augmente lorsque la température de cristallisation décroît. Ainsi, lors du déplacement de l'interface de croissance vers sa position d'équilibre, sa température croît. Vers la fin du lingot, on observe un comportement symétrique également dû à une variation du volume de la zone. Ceci est en relation également avec la légère variation de la composition en sélénium le long du lingot

Le lingot T0' apparaît plus uniforme puisque la concentration de porteurs évolue peu autour de $2.10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Ce résultat a été retenu pour étalonner en température le four de croissance et a servi de référence pour la concentration de porteurs en vue de l'élaboration du lingot dopé T1.

Les puits thermiques (germe et cylindre de graphite), localisés à chaque extrémité du lingot T0' permettent d'atténuer la dissymétrie des pertes thermiques au cours de la croissance. Par ailleurs, la bonne qualité (structure cristalline et composition) du lingot source, trempé à T_C , contribue également à améliorer l'uniformité de ce lingot.

La méthode T.H.M. apparaît comme une technique susceptible de donner des lingots monocristallins, uniformes en composition, correspondant à des écarts à la stœchiométrie contrôlés. Ceci a été vérifié par des mesures des paramètres thermoélectriques, effectuées sur des rondelles découpées le long d'un lingot.

Par ailleurs, cette méthode permet d'élaborer des lingots dont la composition est proche de celle correspondant au changement de type de conduction (c'est à dire avec une faible concentration de porteurs de type n). Dans ces conditions, il est intéressant d'étudier le comportement d'un lingot dopé au brome.

Le lingot dopé T1 a été élaboré dans les mêmes conditions que T0'. La figure VI.25 fait apparaître que la concentration de porteurs croît modérément le long du lingot. Le tableau VI.8 donne les résultats des mesures thermoélectriques effectuées sur des rondelles découpées le long du lingot. On constate que le coefficient de Seebeck et la résistivité électrique sont élevés. La conductivité thermique reste de l'ordre de $1,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Le facteur de mérite est proche de $2,9.10^{-3} \text{ K}^{-1}$ et pratiquement constant le long du lingot.

2.2. Coefficient de partage de l'excès de tellure après recuits

En observant le diagramme (Bi,Te,Se) et la courbe d'isoconcentration du solide S10, nous constatons qu'entre deux températures de recuit assez proches ($588 \text{ }^\circ\text{C}$ et $575 \text{ }^\circ\text{C}$),

Fraction cristallisée (%)	Concentration de porteurs à 300 K (10^{19} cm^{-3})	Coefficient de Seebeck ($\mu\text{V.K}^{-1}$)	Résistivité électrique ($\mu\Omega.\text{m}$)	Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	Facteur de mérite ($10^{-3}.\text{K}^{-1}$)
24	5,0	253	15,0	1,45	2,9
31	5,3	239	13,0	1,55	2,85
45	5,6	236	12,5	1,55	2,85
61	6,5	230	11,5	1,60	2,9

Tableau VI.8 : Grandeurs thermoélectriques mesurées sur des échantillons massifs prélevés à différentes positions du lingot T1

Composition du liquide à l'équilibre thermodynamique	Température de recuit ($^{\circ}\text{C}$)	Constante de Hall ($\text{cm}^3.\text{C}^{-1}$)	Concentration atomique (%)			$k_0 = C_s / C_l$ (10^{-3})
			Te dans le solide (C_{Te})	Excès de Te dans le solide (C_s)	Excès de Te dans le liquide (C_l)	
$\text{Bi}_{36,5}\text{Te}_{51,7}\text{Se}_{3+} + 8,8 \text{ Te}$	588	- 0,42	60,016	0,047	8,8	5,4
$\text{Bi}_{36}\text{Te}_{51}\text{Se}_{3+} + 10 \text{ Te}$	587	- 0,35	60,020	0,051	10,0	5,1
$\text{Bi}_{34,5}\text{Te}_{49,1}\text{Se}_{2,7+} + 13,7 \text{ Te}$	584	- 0,14	60,050	0,081	13,7	5,9
$\text{Bi}_{33,8}\text{Te}_{48,1}\text{Se}_{2,6+} + 15,5 \text{ Te}$	582	- 0,11	60,062	0,093	15,5	6,0
$\text{Bi}_{32,8}\text{Te}_{46,6}\text{Se}_{2,6+} + 18 \text{ Te}$	579	- 0,096	60,072	0,103	18,0	5,7
$\text{Bi}_{31,5}\text{Te}_{44,8}\text{Se}_{2,5+} + 21,2 \text{ Te}$	575	- 0,090	60,076	0,107	21,2	5,0

Tableau VI.9 : Coefficient de partage de l'excès de Te dans les échantillons saturés à différentes températures

les conodes pivotent autour de S10 selon un angle modéré. Comme nous l'avons fait pour les lingots Bridgman-Stockbarger B5 et B5', nous avons tenté de déterminer dans cet intervalle de température de recuit, une valeur approchée du coefficient de partage du tellure excédentaire à l'interface liquide-solide. Nous rappelons qu'à la température de fusion, la concentration de tellure (C_{Te}) est égale à 59,969 %. Ces différents résultats et les coefficients de partage, exprimés en pourcentage, sont représentés dans le tableau VI.9.

Nous observons que pour ces six compositions riches en tellure, l'excès de ce dernier dans le liquide croît de 8,8 % à 21,2 % lorsque la température décroît de 588 °C à 575 °C. Parallèlement, l'excès dans le solide, en équilibre avec ce liquide, évolue de 0,047 % à 0,107 %.

Il en résulte que le coefficient de partage moyen, dans l'intervalle de température de saturation considéré, est égal à $k_0 = 5,5 \cdot 10^{-3}$.

Notons qu'en dépit de la rotation des conodes autour de S10, les valeurs de ce coefficient s'écartent peu de cette valeur moyenne. Sachant que les valeurs de C_s et C_l sont déduites de mesures réalisées sur des échantillons recuits, donc à l'équilibre thermodynamique, C_s / C_l est le coefficient de partage à l'équilibre. Pour savoir si k_0 était sensible à la teneur en sélénium, nous l'avons calculé pour le composé Bi_2Te_3 , recuit selon le même principe [14]. Le résultat (annexe 6) est très peu différent de celui qui a été déterminé à partir de la composition S10. En effet, pour le composé binaire, la valeur moyenne est proche de $5,2 \cdot 10^{-3}$. La différence est peu significative.

Laudise [75] a estimé le coefficient de partage k_e de l'excès de tellure dans Bi_2Te_3 cristallisé par la méthode Czochralski, à partir de seulement deux points très éloignés : le matériau stœchiométrique et le mélange $(Bi_{0,4}Te_{0,6})_{75} + 25 Te$. Dans le premier cas, il trouve une concentration apparente de porteurs égale à $2,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (type p). Pour le binaire, qui présente un fort excès de tellure, il mesure $n = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (type n). Les concentrations atomiques de tellure, calculées selon la relation (VI.2), sont alors respectivement égales à $x_{Te} = 59,977 \%$ et $x_{Te} = 60,110 \%$. Ainsi, k_e est égal à $5,3 \cdot 10^{-3}$. Ce coefficient de partage est très proche des valeurs trouvées pour les échantillons binaires Bi_2Te_3 et ternaires S10 après saturation. Nous constatons donc que k_e déterminé à partir des résultats de Laudise est très proche de k_0 . Ceci suggère que la croissance par la méthode Czochralski est réalisée dans des conditions d'équilibre. Cette conclusion peut surprendre quand on sait que le cristal est tiré à la vitesse de $29 \text{ cm} \cdot \text{j}^{-1}$. Notons cependant que par cette méthode, l'échange de matière à l'interface de croissance est amplement favorisé puisque la vitesse de rotation du cristal ($30 \text{ tours} \cdot \text{mn}^{-1}$) permet une excellente homogénéisation du bain et une diminution sensible de l'épaisseur de la couche de diffusion.

2.3. Caractérisation des échantillons saturés en tellure par recuits

Les mesures de la constante de Hall R_H , de la résistivité ρ et de la mobilité de Hall μ ont été effectuées de 100 K à 300 K sur des échantillons clivés, cristallisés par la méthode T.H.M. et saturés en tellure dans le four de recuit entre 565 °C et 588 °C.

Le coefficient de Seebeck α et facteur de mérite Z ont également été mesurés entre 100 K et 300 K sur des échantillons massifs et saturés dans les mêmes conditions.

Sachant que tous les paramètres thermoélectriques ont été mesurés perpendiculairement à l'axe c , nous ne les affecterons pas de l'indice 11.

2.3.1. Etude des propriétés électriques de 100 K à 300 K

*** La constante de Hall**

Les mesures de R_H en fonction de la température ont été effectuées sur des échantillons saturés à quatre températures différentes. Dans tous les cas, la valeur de R_H est négative. Les porteurs sont donc de type n . Les résultats, exprimés en valeur absolue, sont reportés sur la figure VI.26.

Les valeurs de la constante de Hall sont d'autant plus élevées que les températures de saturation sont grandes. Mesurées à 100 K, elles sont dix fois plus importantes pour les échantillons saturés à 588 °C que pour ceux qui ont été saturés à 565 °C.

La constante de Hall dépend peu de la température de mesure pour les échantillons saturés à 565 °C et 570 °C. Pour le matériau saturé à 579 °C, elle décroît légèrement de 100 K à 190 K, puis se stabilise entre 190 K et 250 K. Au delà, R_H diminue à nouveau. Cette grandeur évolue de façon semblable sur l'échantillon saturé à 588 °C, mais la décroissance est davantage marquée entre 250 K et la température ambiante. On peut considérer que l'évolution de la constante de Hall présente un palier entre 190 K et 250 K pour les échantillons saturés en dessous de 588 °C

*** La concentration de porteurs**

Ainsi, à partir des mesures de constante de Hall effectuées à la température ambiante, nous avons tracé sur la figure VI.27 le solidus à 300 K, exprimé en concentration de porteurs. Toutes les valeurs de n sont supérieures à 10^{19} cm^{-3} . Nous avons reporté pour mémoire sur cette figure, les solidus des solutions solides $(\text{Bi}_{40}\text{Te}_{60})_{95}(\text{Bi}_{40}\text{Se}_{60})_5$ appelée S5, $(\text{Bi}_{40}\text{Te}_{60})_{97,5}(\text{Bi}_{40}\text{Se}_{60})_{2,5}$, appelée S2,5, caractérisées par M. Carlé et coll. [95] et $\text{Bi}_{40}\text{Te}_{60}$, appelée S0, caractérisée par J.P. Fleurial [96].

Les différents solidus de type n sont plats lorsque les températures sont élevées. Ceci revient à dire qu'une faible variation de température induit une grande variation de la concentration de porteurs. Par ailleurs, il était difficile de réguler les températures du four de

saturation à mieux que 1 °C. Pour cette raison, il n'a pas été possible de déterminer très précisément la température de changement de type. On peut estimer qu'elle est voisine de 589 °C. Cette température croît régulièrement quand la teneur en sélénium augmente, du composé Bi_2Te_3 (583,5 °C) jusqu'à S10.

La ligne du solidus S10 est toujours à l'extérieur des lignes de S2,5 et S5. En revanche, elle croise celle de Bi_2Te_3 à la température de 570 °C. La concentration de porteurs varie beaucoup moins rapidement pour des températures de saturation inférieures à 575 °C pour lesquelles les lignes de solidus sont alors beaucoup plus pentues.

* La résistivité électrique

D'une manière générale, la résistivité électrique ρ diminue lorsque la température de saturation décroît. Par contre, ρ croît avec la température de mesure quelle que soit la température de saturation (figure VI.28). Ceci est notamment vrai pour l'échantillon saturé à 588 °C, puisque la résistivité électrique augmente de 12 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ à 37 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ lorsque la température du matériau passe de 100 K à 300 K.

* La mobilité de Hall

Rappelons que cette mobilité de Hall μ_H représente la mobilité apparente des porteurs. A 100 K, nous constatons sur la figure VI.29, que la mobilité de Hall est très élevée pour l'échantillon saturé à 588 °C : $\mu_H = 620 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Lorsque la température de mesure augmente, nous constatons une décroissance linéaire de $\ln(\mu_H)$ avec $\ln(T)$ d'autant plus rapide que le matériau a été saturé à température plus élevée. A température ambiante, la mobilité est comprise entre 70 $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, pour l'échantillon saturé à 565 °C, et 90 $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, pour l'échantillon saturé à 588 °C.

* Le coefficient de Seebeck et le facteur de mérite

Nous constatons sur la figure VI.30 que le coefficient de Seebeck α augmente de façon continue entre 130 K et 320 K. Notons que, malgré un léger infléchissement de la pente à partir de 220 K, la valeur de α croît de 115 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à 200 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$.

Pour la mesure de Z, nous avons eu recours à la méthode Harman. Les mesures ont été effectuées sur un échantillon saturé à 565 °C. La figure VI.31 montre que le facteur de mérite croît rapidement de 130 K à 250 K, avant d'atteindre à 300 K la valeur maximale proche de $2,4\cdot 10^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$. Nous pouvons noter que le facteur de mérite évolue peu entre 275 K et 325 K.

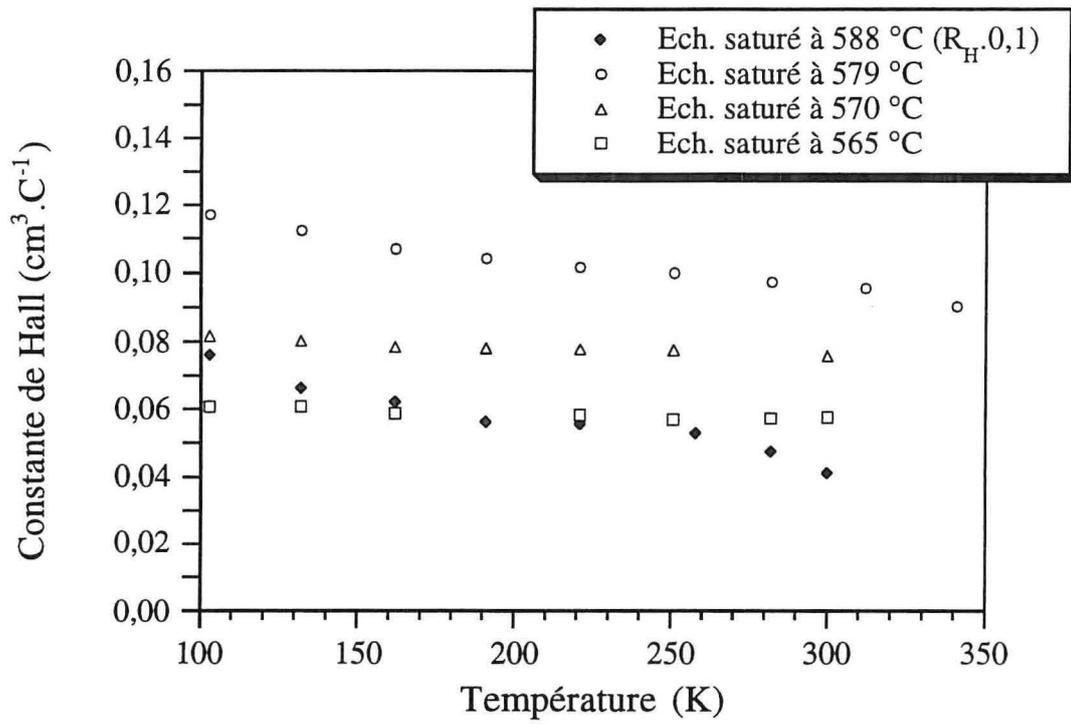


Figure VI.26 : Constante de Hall mesurée de 100 à 350 K sur les échantillons saturés

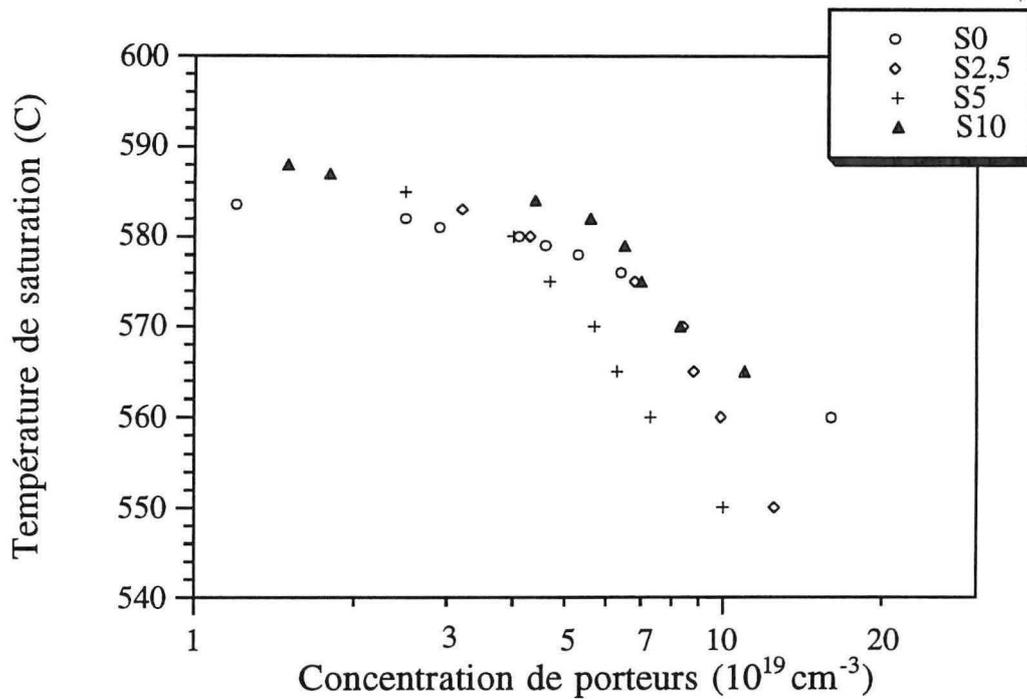


Figure VI.27 : Solidus en terme de concentration de porteurs, pour les compositions S0; S2,5; S5 et S10

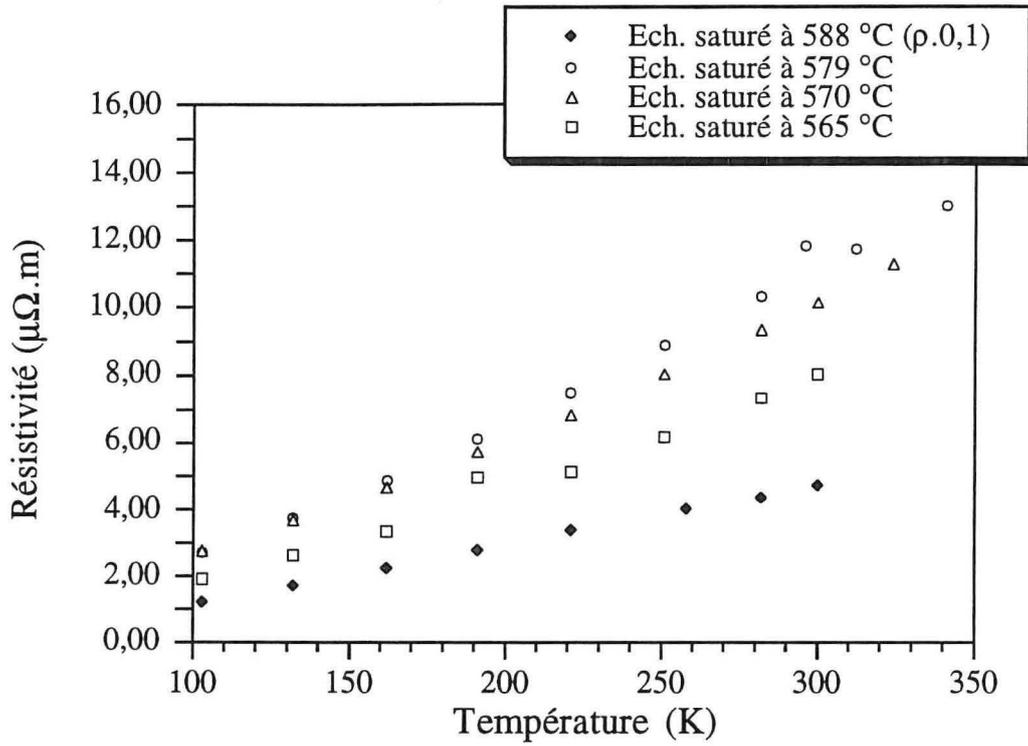


Figure VI.28 : Résistivité électrique, mesurée de 100 à 330 K sur les échantillons saturés

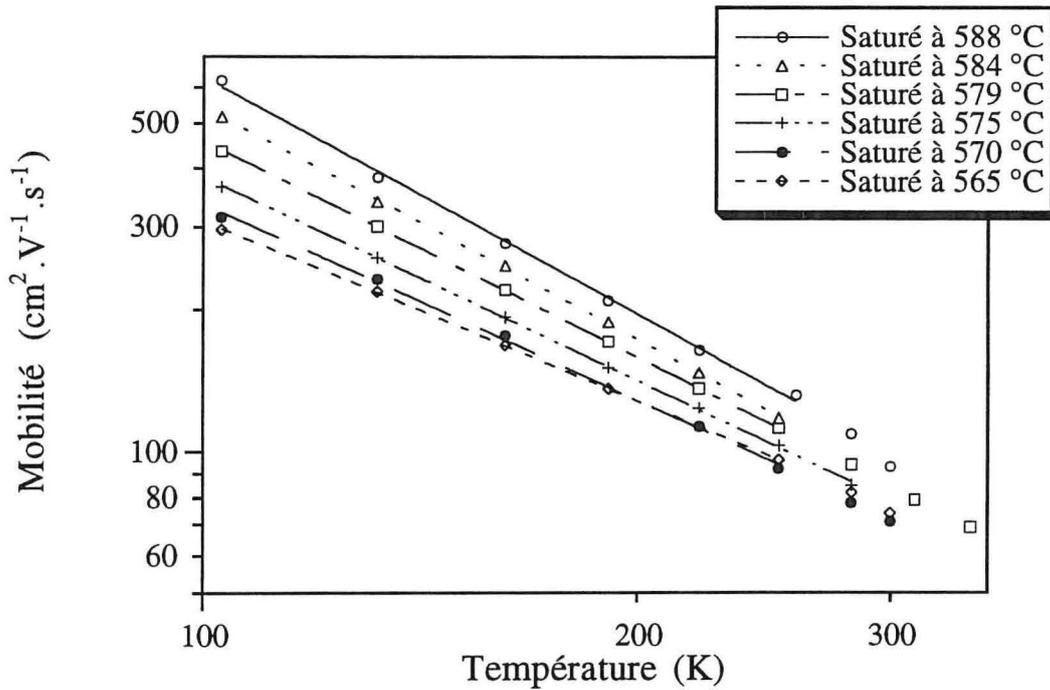


Figure VI.29 : Mobilité des porteurs de charge, mesurée de 100 à 330 K, sur les échantillons saturés

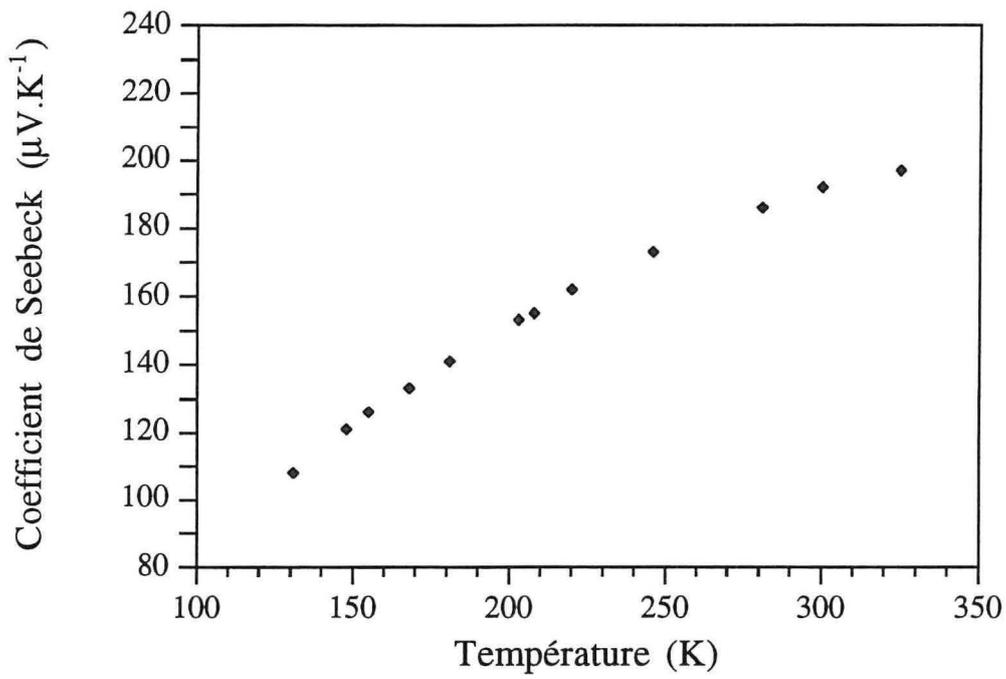


Figure VI.30 : Coefficient de Seebeck, mesuré de 130 à 320 K, sur l'échantillon saturé à 565 °C

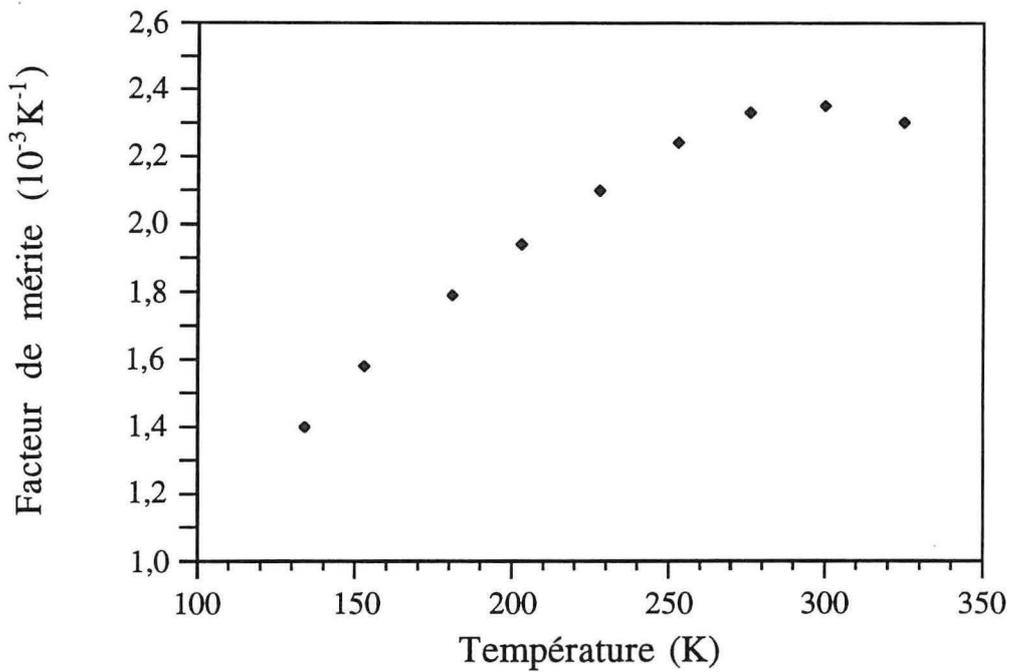


Figure VI.31 : Facteur de mérite, mesuré de 130 à 325 K, sur l'échantillon saturé à 565 °C

2.3.2. Grandeurs électriques et thermoélectriques à température ambiante

Le tableau VI.10 résume les résultats de mesures de α , ρ et λ effectuées à la température ambiante.

Température de saturation (°C)	Concentration de porteurs à 300 K (10^{19} cm^{-3})	Coefficient de Seebeck ($\mu\text{V.K}^{-1}$)	Résistivité électrique ($\mu\Omega.\text{m}$)	Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	Facteur de mérite ($10^{-3}.\text{K}^{-1}$)
588	1,5	314	37,0	1,48	1,80
584	4,4	268	19,0	1,47	2,57
582	5,6	253	16,5	1,46	2,65
579	6,5	242	14,0	1,55	2,70
575	7,0	223	11,7	1,61	2,65
570	8,3	212	10,0	1,74	2,60
565	11,0	195	8,6	1,80	2,40

Tableau VI.10 : Grandeurs thermoélectriques mesurées à température ambiante sur des échantillons saturés à différentes températures

Nous observons que les valeurs du facteur de mérite, entre 575 °C et 582 °C, restent supérieures à celles des matériaux élaborés par la méthode Bridgman-Stockbarger. Ce domaine de température relativement large permet d'élaborer la solution solide S10 avec une bonne reproductibilité des caractéristiques thermoélectriques.

3. Conclusion

L'influence du mode d'élaboration et du dopage est mise en évidence en comparant, les caractéristiques thermoélectriques de matériaux élaborés dans des conditions différentes. Par exemple, la figure VI.32 montre l'évolution du facteur de mérite Z en fonction de la conductivité électrique σ , pour les divers modes d'élaboration.

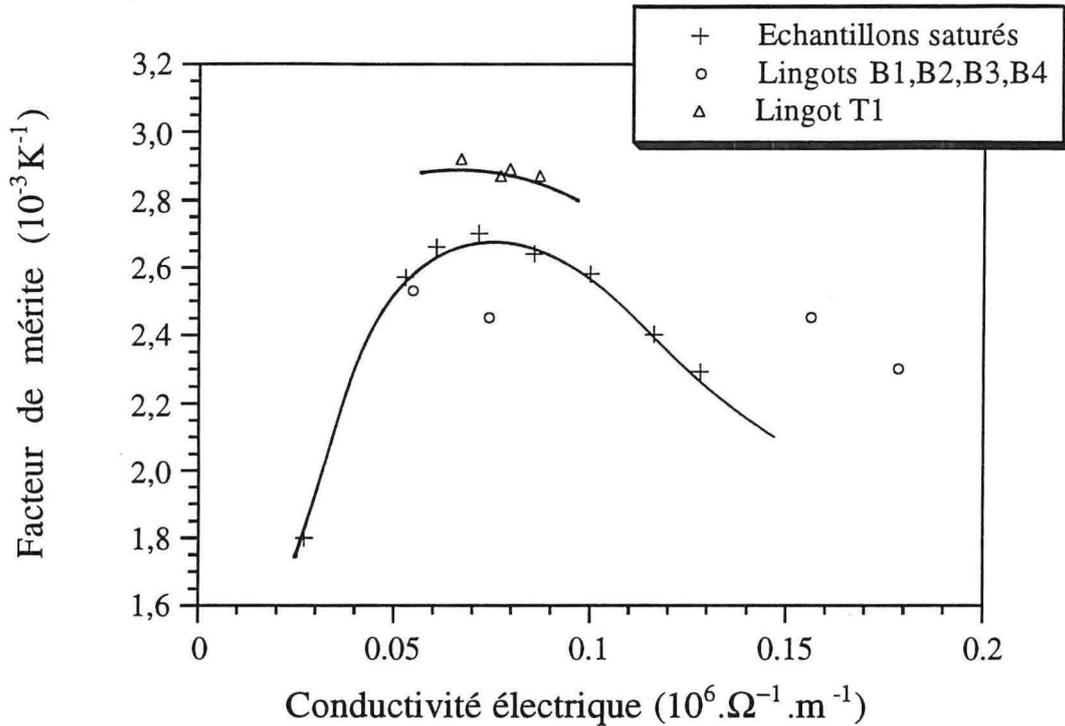


Figure VI.32 : Influence des conditions d'élaboration sur le facteur de mérite, pour différentes valeurs de la conductivité électrique

3.1. Influence de la méthode de croissance

D'une manière générale, les grandeurs thermoélectriques sont plus constantes le long des lingots élaborés par la méthode T.H.M.. Celles des lingots dopés B1, B2, B3 et B4, cristallisés par la méthode Bridgman-Stockbarger, diffèrent de celles du lingot T1, également dopé mais élaboré par la méthode T.H.M.. Stark et coll. [56] avaient déjà constaté que le facteur de mérite est plus élevé pour un lingot monocristallin (croissance par la méthode Czochralski) que pour un polycristal (croissance par la méthode Bridgman).

La figure IV.33 montre que la conductivité thermique des lingots B1, B2, B3 et B4 est sensiblement plus élevée que celle qui est mesurée sur les lingots cristallisés par la méthode T.H.M., à des valeurs identiques de la conductivité électrique, donc pour des contributions électroniques λ_e et bipolaires λ_a égales. Ceci signifierait que la conductivité thermique de réseau est plus importante lorsque le matériau est élaboré par la méthode Bridgman-Stockbarger. En fait, Cosgrove et coll. [63] ainsi que Roland et Ure [97] apportent une explication qualitative. Selon eux, les phases riches en tellure, localisées aux joints de grains, telles que celles qui ont été observées et analysées dans le lingot B5, auraient un pouvoir thermoélectrique différent de celui qui est mesuré dans la solution solide S10. Placées dans un gradient thermique, ces inhomogénéités induiraient des effets de type Peltier qui seraient à l'origine des variations de $\lambda - (\lambda_e + \lambda_a)$.

Ce phénomène parasite a également été observé par Champness et coll. [64] sur des matériaux cristallisés dans des conditions de surfusion. Celle-ci peut apparaître dès lors que $\frac{G}{V} < 5.10^5 \text{ }^\circ\text{C.s.cm}^{-2}$. Rappelons que, pour les lingots B1, B2, B3 et B4, ce rapport est égal à $3,8.10^5 \text{ }^\circ\text{C.s.cm}^{-2}$. Il n'est donc pas étonnant d'observer cette phase riche en tellure qui affecterait alors la qualité du matériau par un accroissement de la conductivité thermique.

3.2. Influence du dopant

La figure IV.34 montre que la mobilité électronique est légèrement plus élevée lorsque le matériau est optimisé par dopage plutôt que par saturation en tellure. Ceci a un effet sur la qualité thermoélectrique. Il est donc normal de constater, sur la figure IV.32, que pour une même conductivité électrique, le facteur de mérite est plus élevé dans le cas du matériau dopé ($Z = 2,9.10^{-3} \text{ K}^{-1}$ pour le lingot T1), que pour la solution solide optimisée avec un excès de tellure ($Z = 2,7.10^{-3} \text{ K}^{-1}$).

Le brome a donc une influence positive sur le facteur de mérite. Birkholz [20] avait également montré que le dopage par les halogènes améliore la qualité thermoélectrique.

La mobilité des porteurs, constatée précédemment, est certainement un facteur prépondérant. Deux raisons peuvent être avancées pour expliquer cette amélioration :

- les mesures de concentration de brome et de concentration de porteurs ont montré que chaque atome de ce dopant cède deux électrons. En ce qui concerne les échantillons saturés en tellure, nous avons vu que chaque défaut d'antistructure Te_{Bi} ne libère qu'un seul électron.

- selon Kutasov [92], si l'atome d'halogène est en substitution sur un site de bismuth, la maille n'est que faiblement déformée.

Par conséquent, le dopage par l'halogène permet d'ajuster la concentration de porteurs souhaitée, tout en minimisant la densité de sites diffusants, qui s'opposent à une bonne mobilité.

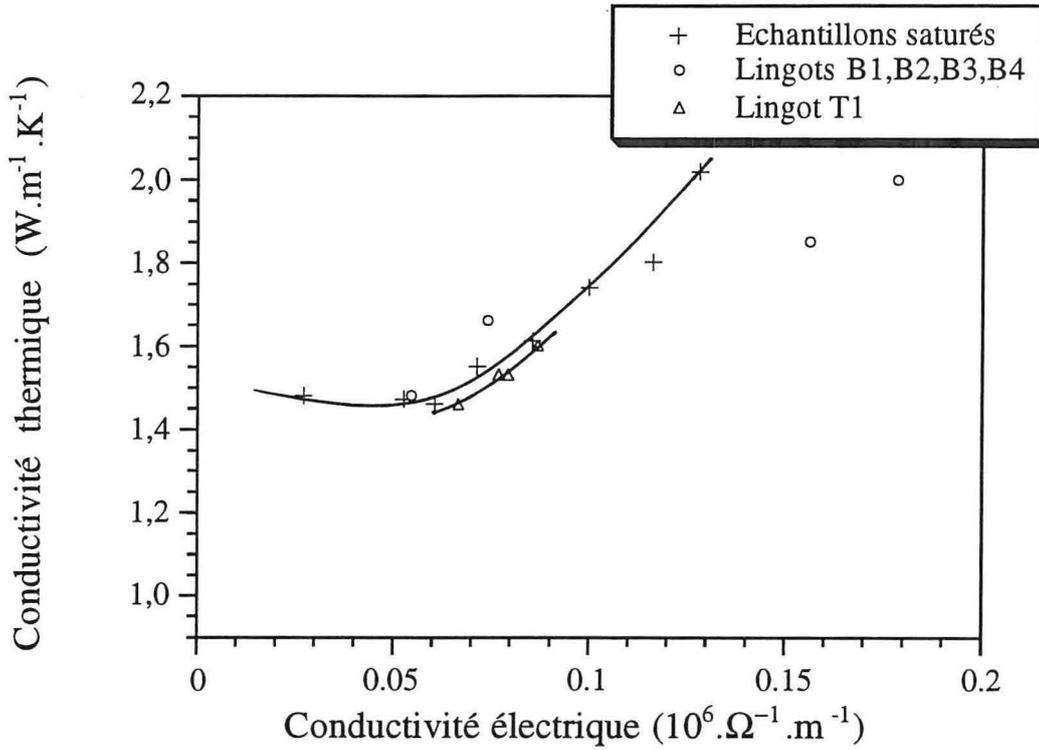


Figure VI.33 : Influence des conditions d'élaboration sur la conductivité thermique, pour différentes valeurs de la conductivité électrique

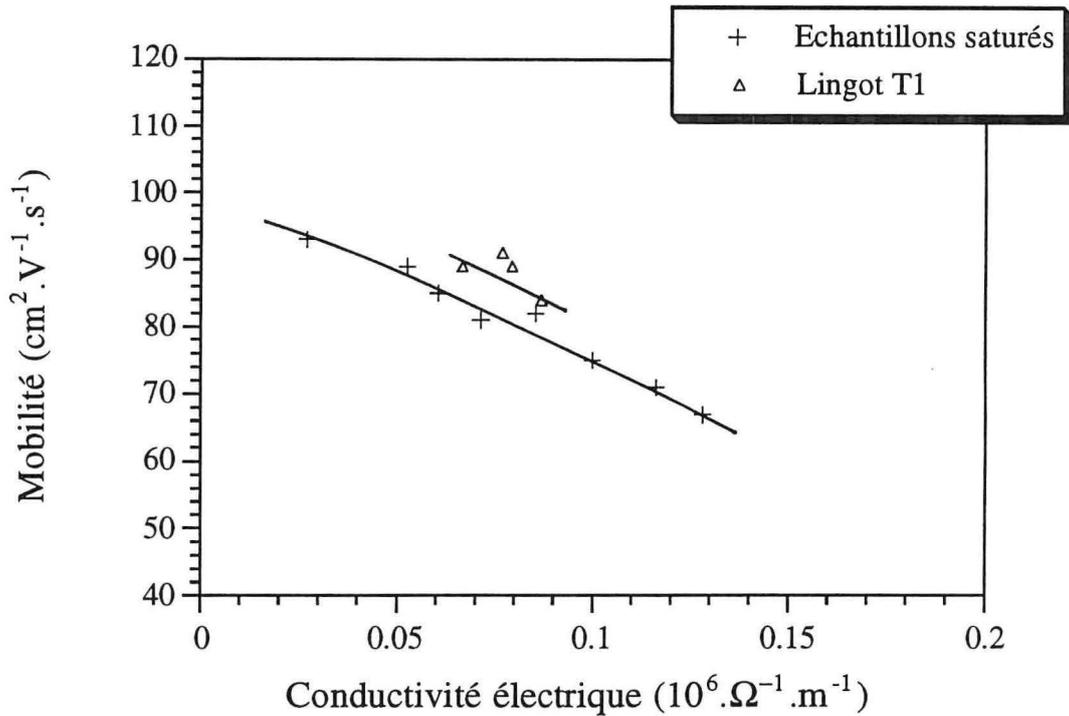


Figure VI.34 : Influence des conditions d'élaboration sur la mobilité électronique, pour différentes valeurs de la conductivité électrique

Chapitre VII

Analyse des résultats

- 1. Propriétés de transport*
- 2. Approche théorique de l'analyse des résultats*
- 3. Modélisation des propriétés de transport*
- 4. Conclusion*

Les paramètres thermoélectriques des matériaux étudiés sont directement reliés à la concentration de porteurs. Celle-ci résulte de l'existence de défauts ionisés. Leur présence dans le réseau cristallin est due soit à l'addition d'un dopant, soit à l'excès de tellure. Nous examinerons dans un premier temps la nature des défauts liés à l'excès de tellure dans les échantillons saturés.

En observant l'évolution de la mobilité des porteurs de charge en fonction de la température, nous tenterons de déterminer le mécanisme de diffusion de ces porteurs et l'influence de leur concentration sur les propriétés thermoélectriques. Ces informations devraient nous permettre d'établir une modélisation cohérente des résultats présentés.

1. Propriétés de transport

La concentration de porteurs apparente la plus faible mesurée sur les échantillons saturés est égale à $1,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. La valeur du niveau de Fermi correspondant à cette concentration peut être estimée à partir de la relation suivante :

$$n = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2 h^3} m_d^{3/2} \int_0^\infty \frac{df_0}{dE} E^{3/2} dE \quad (\text{V11.1})$$

où f_0 représente la fonction de Fermi,

n la concentration réelle de porteurs,

m_d la masse effective de densité d'états : $m_d = (m_{11}^2 m_{22})^{1/3}$

Si l'on prend, à partir des données que l'on peut trouver dans la littérature [31, 43, 44, 54, 60], une valeur approximative de $m_d = m_0$ (masse de l'électron libre), on déduit à partir de la relation (V11.1) une valeur du niveau de Fermi réduit égale à $-0,7$. L'origine des énergies est prise au bas de la bande de conduction et nous comptons positivement les énergies vers l'intérieur de cette bande. La largeur de la bande interdite déterminée pour S10 par Austin et Sheard [49] est de l'ordre de 200 meV (7,7 kT). Le niveau de Fermi se situe par conséquent dans le gap et l'énergie qui le sépare du bas de la bande de conduction étant inférieure à kT , la solution solide S10 présente un caractère semi-dégénéré.

De ces remarques, nous pouvons conclure que la conduction électrique dans les échantillons est principalement due aux électrons et par la suite, nous négligerons les effets de conduction par les porteurs minoritaires, ainsi que les effets bipolaires.

2. Approche théorique de l'analyse des résultats

Dans le domaine de température où la concentration de porteurs est constante, la mobilité de Hall s'exprime comme : $\mu_H = \mu_{H0} T^{-x}$, μ_{H0} étant une constante. Le tableau VII.1 donne les valeurs de x en fonction de la température de saturation des échantillons.

Température de saturation (°C)	588	584	579	575	570	565
x	1,69	1,65	1,53	1,50	1,38	1,27

Tableau VII.1 : Évolution de x en fonction de la température de saturation.

Les valeurs de x sont comprises entre 1,3 et 1,7. La valeur moyenne est de l'ordre de 1,5. Or, cette valeur est prévue par la loi classique de diffusion des porteurs de charge par les phonons acoustiques.

La connaissance de ce mode de diffusion des porteurs de charge nous permet d'analyser les résultats obtenus. Ce travail sera réalisé à partir des valeurs thermoélectriques mesurées sur les échantillons recuits avec excès de tellure.

Pour cela, on suppose que :

- le matériau est semi-dégénéré,
- seuls les électrons assurent la conduction électrique,
- la diffusion des électrons est uniquement due aux phonons acoustiques,
- la bande de conduction est parabolique et n'est composée que d'une seule vallée ellipsoïdale.

Dans ces conditions, l'utilisation de la statistique de Fermi-Dirac permet d'écrire les grandeurs thermoélectriques en fonction du seul niveau de Fermi ξ . Par ailleurs, le temps de relaxation τ pour les porteurs de charge dépend seulement de l'énergie, selon la relation :

$$\tau = \tau_0 E^s \tag{VII.2}$$

- où :
- E désigne l'énergie des porteurs de charge exprimée en joule,
 - τ_0 ne dépend que de la température,
 - s est le paramètre lié au mode de diffusion des porteurs de charge (dans le cas du mode de diffusion par les phonons acoustiques, le paramètre s est égal à - 0,5).

Les équations de transport conduisent alors aux relations suivantes :

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left[2 \frac{F_1(\xi)}{F_0(\xi)} - \xi \right] \tag{VII.3}$$

$$\sigma = n e \mu_c \tag{VII.4}$$

$$n = 4\pi \left(\frac{2m^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} F_{1/2}(\xi) \tag{VII.5}$$

$$\mu = \mu_c \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[\frac{F_0(\xi)}{F_{1/2}(\xi)} \right] \tag{VII.6}$$

La dernière équation relie la mobilité μ à la mobilité μ_c pour un semiconducteur intrinsèque. $F_i(\xi)$ est l'intégrale de Fermi à l'ordre i et ξ est le niveau de Fermi réduit ($\xi = \frac{E_F - E_C}{k_B T}$).

Compte tenu de ces différentes relations, nous obtenons pour la conductivité électrique :

$$\sigma = 2e \left(\frac{2\pi m_0 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} F_0(\xi) \mu_c \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2} \quad (\text{VII.7})$$

où m^* est la masse effective, en admettant en première approximation que les relations précédentes peuvent s'appliquer à la structure de bande ellipsoïdale de la solution solide S10.

A partir des relations (VII.3) et (VII.7), il est possible de représenter le coefficient de Seebeck en fonction de la conductivité électrique exprimée en coordonnées logarithmiques et d'en déduire le paramètre $A = \mu_c \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2}$.

Sur la figure VII.1, nous avons représenté la courbe $\alpha = f(\ln \sigma)$. Les points reportés correspondent aux mesures effectuées sur les échantillons saturés, sur les lingots dopés (B1, B2, B3 et B4) élaborés par la méthode Bridgman-Stockbarger et sur le lingot dopé T1 cristallisé par la méthode T.H.M.. La figure VII.2 représente les courbes donnant α et $\frac{\sigma}{A}$ en fonction du niveau de Fermi réduit (ξ). On peut en déduire la courbe théorique $\alpha = f(\sigma)$ à condition de fixer la valeur de A .

Les courbes théoriques et expérimentales relatives aux échantillons saturés coïncident lorsque $A = 0,0384 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Pour les matériaux dopés, élaborés par la méthode Bridgman-Stockbarger et par la méthode T.H.M., les courbes se superposent lorsque A est respectivement égal à $0,0372 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $0,0417 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Ces trois résultats très importants sont sensiblement différents bien qu'ils se rapportent à la même solution solide S10. Si on suppose que la masse effective m^* est peu influencée par la présence du dopant compte tenu de sa très faible concentration, la variation du paramètre A serait donc due à la mobilité des porteurs de charge μ_c , rapportée à un semiconducteur intrinsèque. Précisément, cette grandeur peut être sensible à la présence de défauts, donc au dopant et au mode d'élaboration.

En effet, nous avons vu (chapitre VI.3.1.) que les matériaux dopés élaborés par T.H.M. présentent des propriétés thermoélectriques supérieures à ceux qui sont cristallisés par la méthode Bridgman-Stockbarger. La grandeur μ_c joue donc un rôle essentiel. Plus la qualité cristalline du matériau est améliorée, plus μ_c et donc A seront grands.

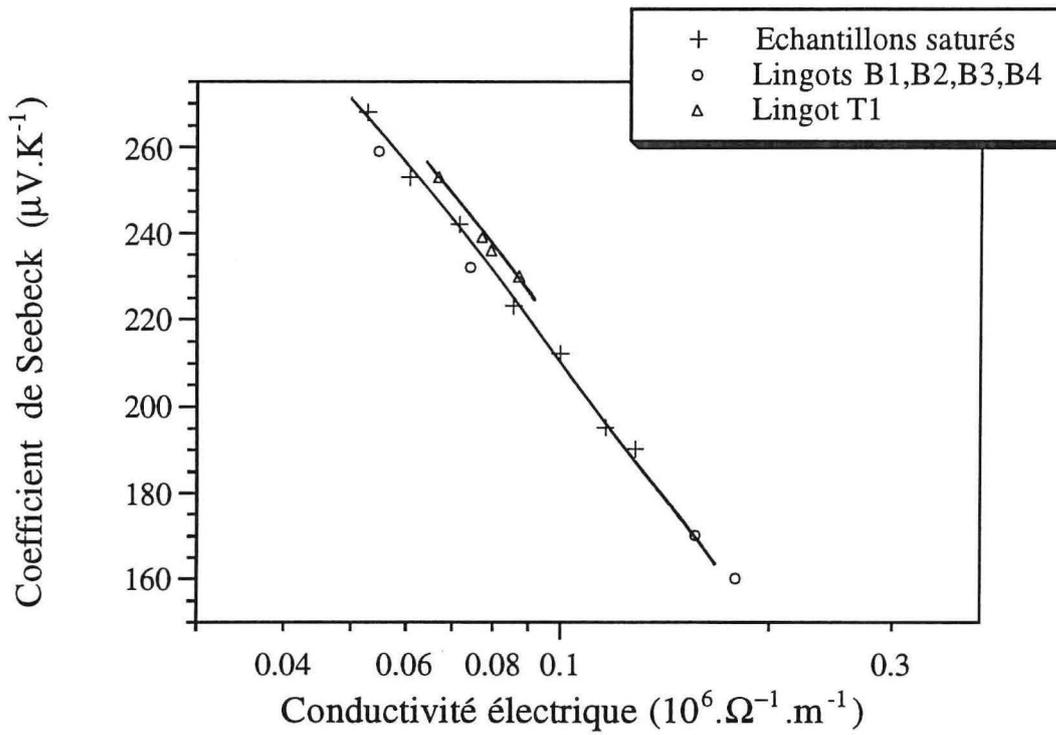


Figure VII.1 : Variation du coefficient de Seebeck en fonction de la conductivité électrique et des conditions d'élaboration

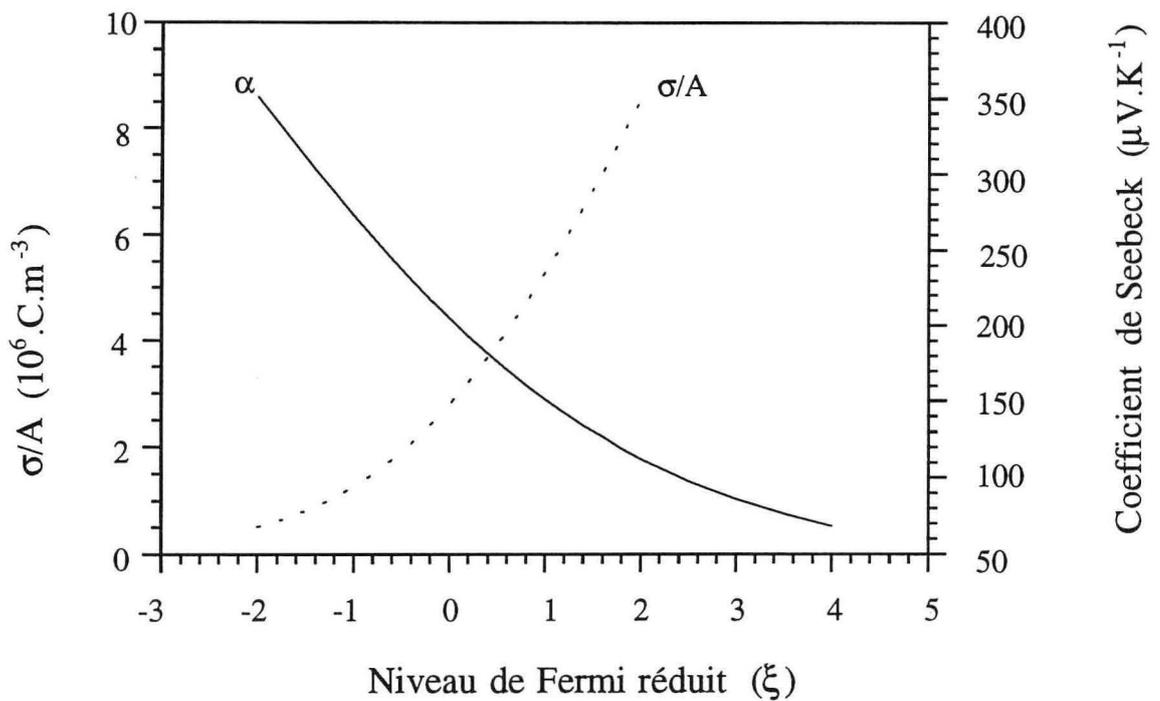


Figure VII.2 : Variation du coefficient de Seebeck et de σ/A en fonction du niveau de Fermi réduit

L'accès au paramètre A est d'autant plus utile qu'il contribue à définir la qualité thermoélectrique propre du matériau étudié. Elle est représentée par le facteur M :

$$M = \frac{\mu_c \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{3/2}}{\lambda_T} \quad (\text{VII.8})$$

L'élaboration d'un matériau thermoélectrique performant revient donc à optimiser ce facteur. Cette expression montre clairement l'intérêt de diminuer la conductivité thermique de réseau λ_T dans :

$$\lambda = \lambda_T + \lambda_e \quad (\text{VII.9})$$

avec :

$$\lambda_e = L \sigma T \quad (\text{VII.10})$$

Ayant constaté que la diffusion des porteurs est due aux phonons acoustiques, nous pouvons évaluer la conductivité thermique électronique λ_e , puis en déduire la conductivité thermique de réseau λ_T .

On peut écrire, compte tenu des relations déjà données :

$$L = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \left[3 \frac{F_2(\xi)}{F_0(\xi)} - 4 \frac{F_1^2(\xi)}{F_0^2(\xi)} \right] \quad (\text{VII.11})$$

La figure VII.3 donne la courbe du produit L T, pour T = 300 K, en fonction du niveau de Fermi réduit ξ . Ainsi, pour chaque échantillon saturé à la température T, nous pouvons, connaissant ξ , déduire de la figure VII.3 la valeur de λ_e puis estimer la composante de réseau λ_T de la conductivité thermique (tableau VII.2).

Température de saturation (°C)	565	570	575	579	582	584	588
λ_T (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	1,23	1,26	1,20	1,21	1,18	1,23	1,36

Tableau VII.2: Estimation de la valeur de la conductivité thermique de réseau (λ_T)

Nous constatons qu'elle est comprise entre 1,18 W.m⁻¹.K⁻¹ et 1,26 W.m⁻¹.K⁻¹. Sa valeur moyenne est égale à $\lambda_{T \text{ moyen}} \approx 1,2$ W.m⁻¹.K⁻¹, si l'on exclut la valeur de l'échantillon saturé à 588 °C. En effet, la faible concentration de porteurs montre que dans ce dernier cas, la conductivité électrique est proche du changement de type et la composante ambipolaire de la conductivité thermique n'est alors certainement plus négligeable.

La valeur moyenne de λ_T ainsi estimée est proche de la valeur de l'ordonnée à l'origine de la courbe $\lambda = f(\sigma)$ donnée par la figure VI.33 ($\lambda_T = 1,15$ W.m⁻¹.K⁻¹) Cette valeur confirme les résultats antérieurs de Ikonnikova et coll. ($\lambda_T = 1,2$ W.m⁻¹.K⁻¹) [98] et de Beckman et coll. ($\lambda_T = 1,10$ W.m⁻¹.K⁻¹) [31] pour la même solution solide S10.

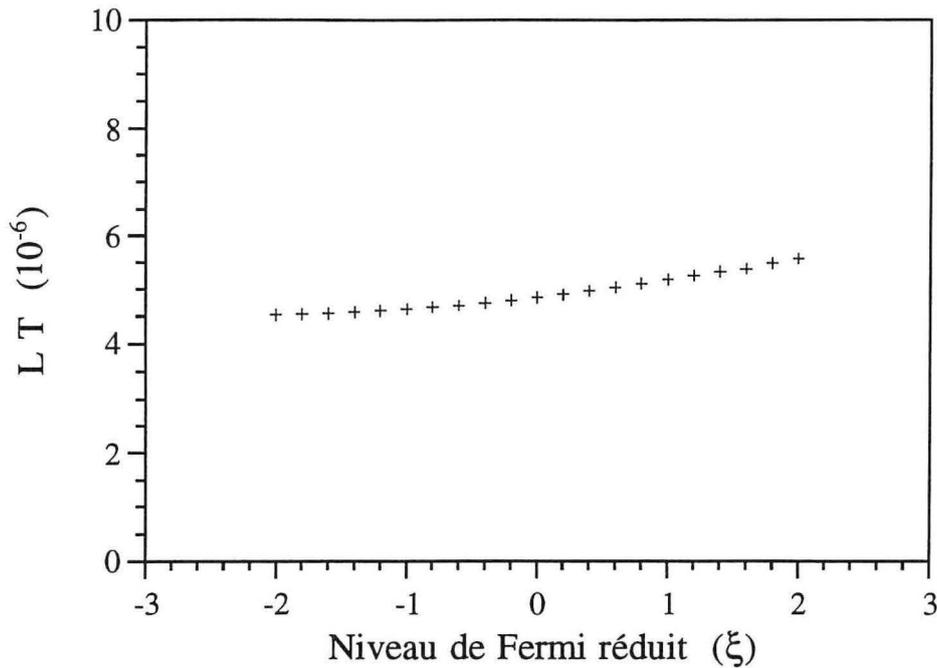


Figure VII.3 : Variation du produit L T à 300 K en fonction du niveau de Fermi réduit

3. Modélisation des propriétés de transport

L'exploitation de nos résultats par l'approche théorique précédente ne nous permet pas de contrôler la valeur de $\frac{m^*}{m_0}$, ni le produit $r_H B$ qui donne accès à la concentration réelle de porteurs, calculée chapitre VI.1.3 à partir de la constante de Hall : $R_H = \frac{r_H B}{n e}$. C'est pourquoi nous avons utilisé un programme de modélisation qui permet d'atteindre l'ensemble des paramètres microscopiques qui déterminent les propriétés de transport.

3.1. Le modèle

Grâce à l'approche précédente, nous pouvons préciser les hypothèses de cette modélisation développée au laboratoire par Gailliard [99] :

- la diffusion des porteurs de charge est due aux phonons acoustiques,
- une bande de conduction parabolique est composée d'une seule vallée ellipsoïdale.

Les axes principaux de l'ellipsoïde correspondent aux axes principaux de la première zone de Brillouin.

Chaque grandeur thermoélectrique peut être exprimée en fonction de la mobilité microscopique des porteurs, c'est à dire en termes de temps de relaxation, par :

$$\mu_{11} = \frac{e \tau_{11}}{m_{11}} \tag{VII.12}$$

Nous donnons ci-dessous les expressions des différentes grandeurs thermoélectriques impliqués dans le calcul du facteur de mérite.

Les grandeurs α_{11} , σ_{11} , λ_{11} , R_H et L_{11} sont exprimées en fonction de μ_{11} , du niveau de Fermi réduit ξ et de l'énergie réduite : $\eta = \frac{E}{k_B T}$

$$\alpha_{ii} = -\frac{k_B}{e} \frac{\langle (\xi - \eta) \mu_{11} \rangle}{\langle \mu_{11} \rangle} \quad (\text{VII.13})$$

$$\sigma_{11} = n e \frac{\langle \mu_{11} \rangle}{\langle 1 \rangle} \quad (\text{VII.14})$$

$$\lambda_{e11} = L_{11} \sigma_{11} T \quad (\text{VII.15})$$

$$L_{11} = \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \frac{\langle \eta^2 \mu_{11} \rangle \langle \mu_{11} \rangle - \langle \eta \mu_{11} \rangle^2}{\langle \mu_{11} \rangle^2} \quad (\text{VII.16})$$

$$R_H = \left(\frac{1}{n e} \right)^2 \frac{\langle \mu_{11} \rangle^2 \langle 1 \rangle}{\langle \mu_{11} \rangle^2} \quad (\text{VII.17})$$

$$n = \left(\frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2 \hbar^3} \right)^{3/2} (m_{11}^2 m_{33})^{1/3} \langle 1 \rangle \quad (\text{VII.18})$$

les intégrales du type $\langle F(E) \rangle$ sont définies par :

$$\langle F(E) \rangle = \int_0^{\infty} \left(\frac{df_0}{dE} \right) F(E) E^{3/2} dE \quad (\text{VII.19})$$

La méthode consiste à calculer, pour une température de 300 K, les grandeurs n , α_{11} , ρ_{11} et λ_{11} à partir des paramètres initiaux, fixés arbitrairement :

$$m_{11}/m_0, m_{33}/m_0, \tau_{0ph}, \tau_{0imp11} \text{ et } \tau_{0imp33}$$

où τ_{0ph} et τ_{0imp} représentent les constantes du temps de relaxation du mode de diffusion respectivement par les phonons acoustiques et par les impuretés ionisées.

La résistivité ρ_{11} mesurée expérimentalement sur nos échantillons permet d'atteindre la valeur du niveau de Fermi réduit. On procède, par itérations, à la minimisation d'une fonction G telle que :

$$G = \sum \left(\frac{C_{cal}}{C_{exp}} - 1 \right)^{3/2} \quad (\text{VII.20})$$

où : C_{cal} et C_{exp} désignent les grandeurs n , α_{11} et ρ_{11} , respectivement calculées et expérimentales à 300 K.

3.2. Résultats de la modélisation

Les valeurs des cinq paramètres ajustés, dans le cas des échantillons saturés, sont reportées dans le tableau VII.3.

m_{11}/m_0	m_{33}/m_0	τ_{0ph} (s.J ^{1/2})	τ_{0imp11} (s.J ^{-3/2})	τ_{0imp33} (s.J ^{-3/2})
0,768	4,08	$0,95 \cdot 10^{-23}$	$0,24 \cdot 10^{28}$	$2,1 \cdot 10^{23}$

Tableau VII.3 : Valeur des cinq paramètres fondamentaux obtenus par modélisation

Nous pouvons noter une très forte anisotropie de la masse effective : $\frac{m_{33}}{m_{11}} = 5,3$.

A partir de ces résultats, nous pouvons calculer la masse effective de densité d'états, donnée, rappelons le, par la relation : $m_d = (m_{11}^2 m_{33})^{1/3} m_0$, où m_0 est la masse de l'électron libre. Ainsi, on obtient : $m_d = 1,34 m_0$.

Afin de rendre compte de la validité du modèle utilisé, nous avons représenté sur les figures VII.4, VII.5 et VII.6 les valeurs expérimentales et calculées de α , ρ et λ en fonction de la concentration apparente de porteurs à 300 K. Nous constatons que le modèle reproduit avec un assez bon accord les variations de ces grandeurs. Les valeurs de λ_{cal} sont obtenues en prenant pour λ_r la valeur définie ci-dessus ($1,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Notons cependant, pour de faibles concentrations de porteurs, une légère divergence entre λ_{cal} et λ_{exp} certainement due à une contribution de la conductivité thermique bipolaire.

Nous constatons, sur la figure VII.7, que le rapport entre les valeurs de $R_{H,exp}$ et $R_{H,cal}$ est compris entre 0,24 et 0,29, lorsque les concentrations de porteurs sont supérieures à $1,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$. Sa valeur moyenne, qui représente le produit $r_H \cdot B$, est égale à 0,27.

Dans le cas d'un matériau semi-dégénéré, le facteur de Hall est égal à : $r_H = 1,05$ [14]. Le facteur d'anisotropie B, lié à l'existence d'une structure multivallée dans ce matériau, serait par conséquent égal à 0,26.

En conclusion, la modélisation des propriétés thermoélectriques de la solution solide $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0,1}$, nous a permis d'accéder aux paramètres fondamentaux qui influent sur le calcul du facteur de mérite Z.

4. Conclusion

Nous avons montré certaines particularités des propriétés de transport qui concernent la solution solide $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0,1}$:

- le processus de diffusion des porteurs de charge est dû aux phonons acoustiques,
- pour un matériau dont la concentration apparente de porteurs est égale ou supérieur à $6,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, les porteurs minoritaires sont négligeables,

- la conductivité thermique de réseau est égale à $1,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$,
- le facteur de mérite est maximal lorsque le niveau de Fermi réduit est égal à $0,6$.

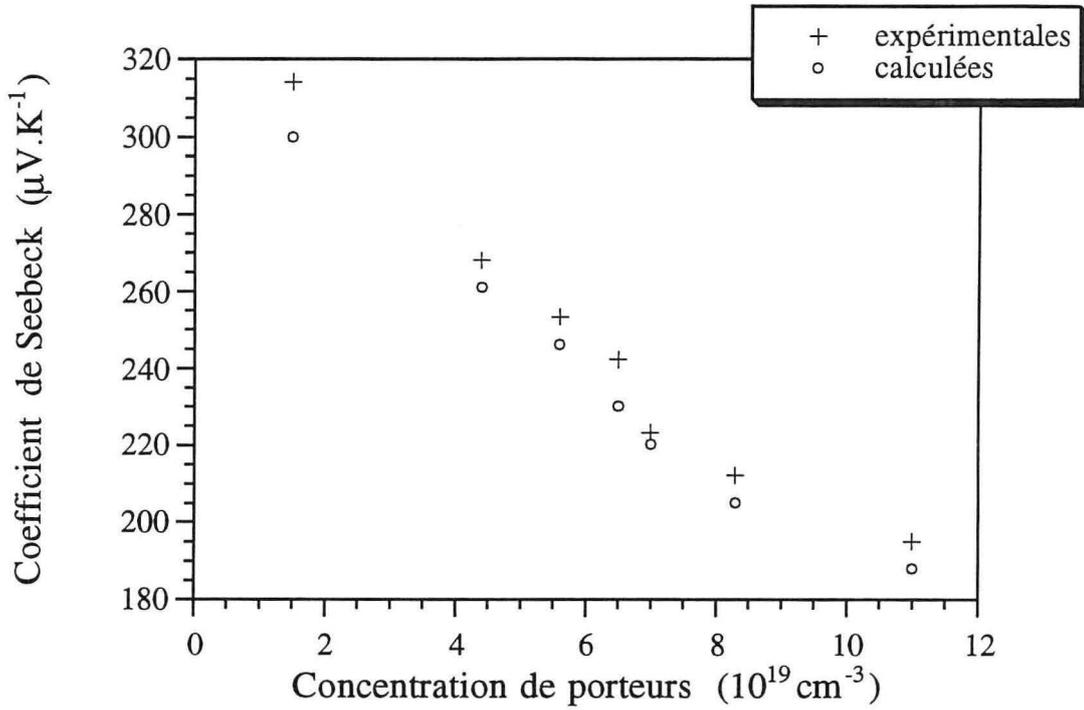


Figure VII.4 : Comparaison entre les valeurs calculées et expérimentales du coefficient de Seebeck

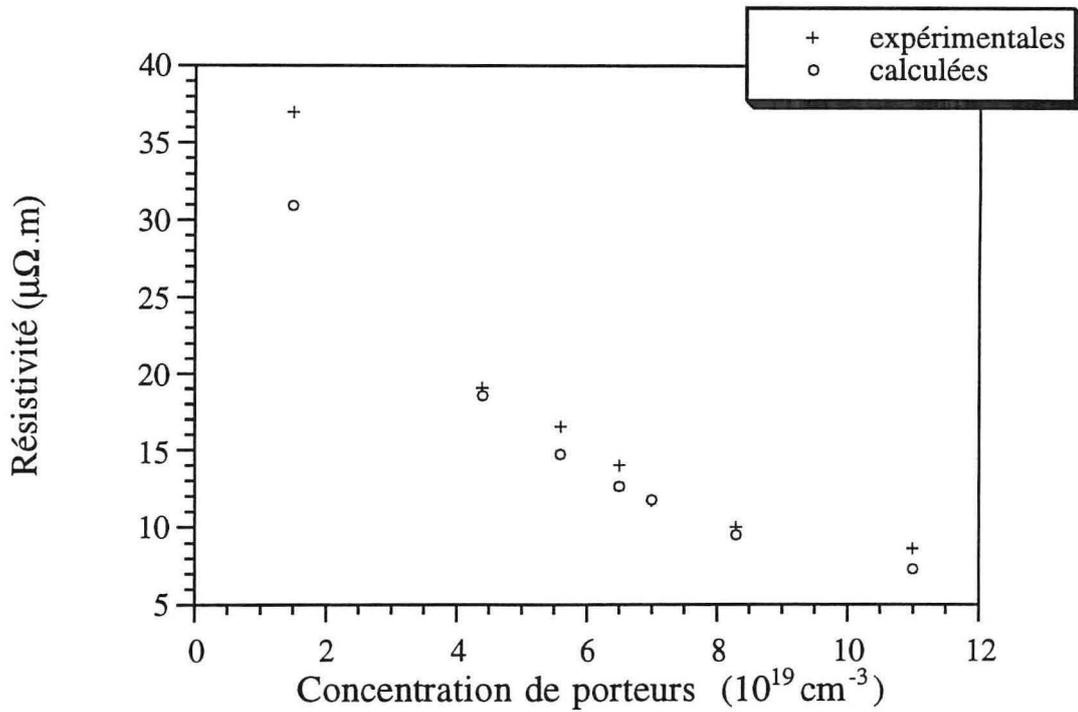


Figure VII.5 : Comparaison entre les valeurs calculées et expérimentales de la résistivité électrique

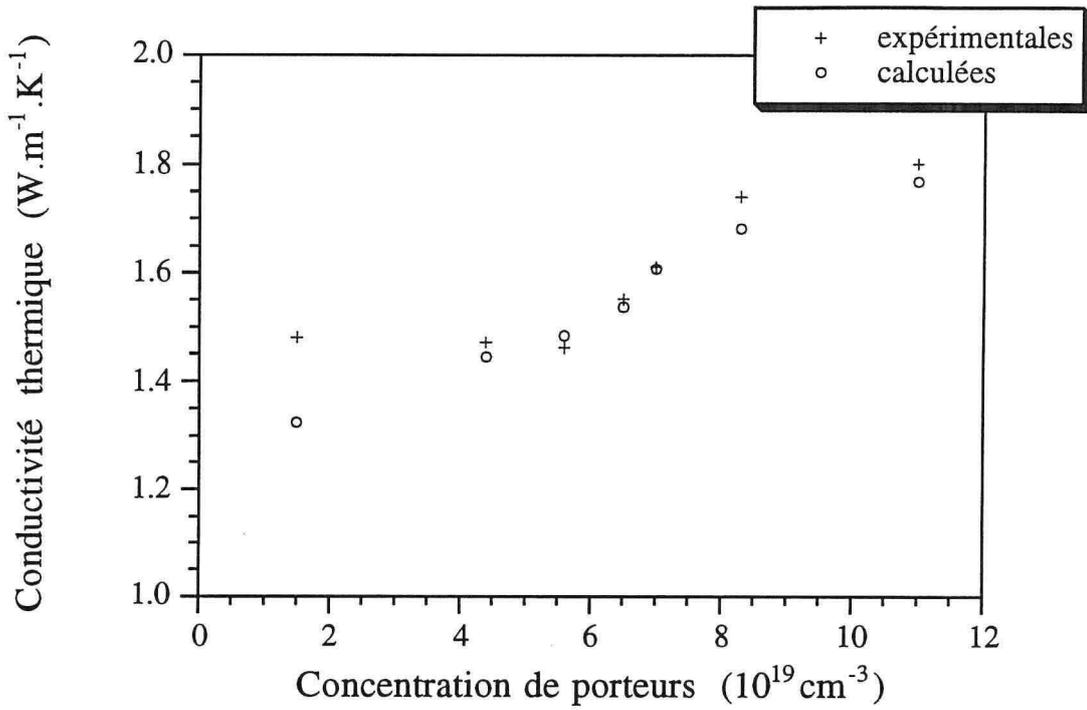


Figure VII.6 : Comparaison entre les valeurs calculées et expérimentales de la conductivité thermique

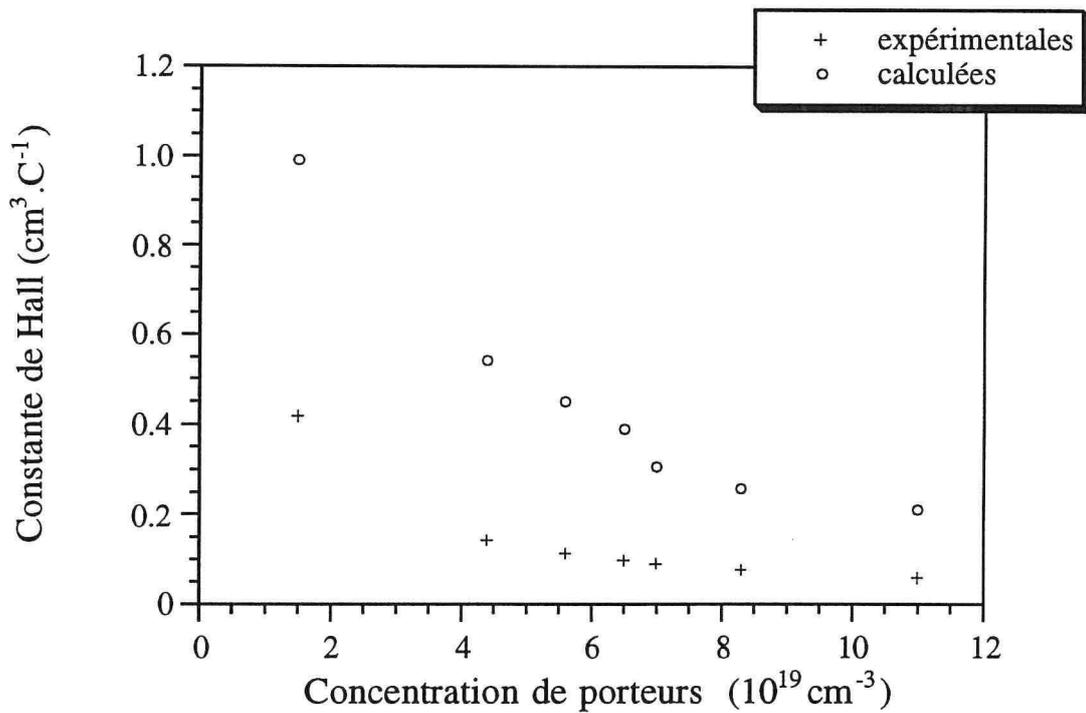


Figure VII.7 : Comparaison entre les valeurs calculées et expérimentales de la constante de Hall

Conclusion générale

Le travail présenté porte sur l'élaboration d'une solution solide S10 : $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$ afin de connaître les paramètres essentiels qui influent sur le facteur de mérite Z.

Pour confirmer et apporter des éléments d'information complémentaires à l'étude bibliographique, nous avons en premier lieu réalisé la croissance de la solution solide S10 par la technique Bridgman-Stockbarger qui présente l'avantage d'une mise en œuvre relativement aisée. Les lingots obtenus ne sont pas de composition constante, mais l'analyse de la fraction correspondant au début de croissance a donné des informations nécessaires à la détermination du diagramme de phase. On retiendra les points suivants :

- en général, les lingots obtenus sont constitués de quelques gros grains pour une vitesse de croissance égale à $2,5 \text{ cm.j}^{-1}$,
- les lingots cristallisés à partir du mélange S10 sont entièrement de type p,
- les lingots cristallisés à partir d'un mélange excédentaire en tellure présentent une première fraction de type p, puis sont de type n,
- les lingots dopés au brome présentent une conductivité de type n sur toute leur longueur,
- les coefficients de distribution du tellure en excès et du brome ont été estimés respectivement à 6.10^{-3} et 1,15.

L'influence du dopant sur les propriétés thermoélectriques a été étudiée et la concentration atomique de brome conduisant au facteur de mérite le plus élevé est de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} .

Parallèlement, l'élaboration de la solution solide S10 par la méthode de transfert de zone de solvant (T.H.M.) a été mise en œuvre. Une étude expérimentale détaillée a permis, en déterminant la ligne d'isoconcentration de S10, de compléter le diagramme de phase ternaire utile et de déterminer les conditions de croissance pour obtenir de bons monocristaux, dopés ou non. Ainsi, la vitesse de croissance retenue, égale à 4 mm.j^{-1} , et la croissance à partir d'un germe permettent d'obtenir des monocristaux de bonne qualité.

Les échantillons, prélevés dans des lingots T.H.M. non dopés, ont été saturés à des températures comprises entre $565 \text{ }^\circ\text{C}$ et $588 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui a permis de décrire les écarts à la stœchiométrie maximum du côté riche en tellure de la solution solide S10.

Le coefficient de Seebeck, la résistivité électrique et la conductivité thermique ont été mesurés de 100 K à 300 K, perpendiculairement à l'axe ternaire. La concentration de porteurs a également été mesurée à ces températures. Tous les échantillons sont de type n et les concentrations de porteurs sont comprises entre $1,5.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et $1,1.10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Le facteur de mérite maximal correspond à une valeur avoisinant $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ pour une concentration de porteurs comprise entre $5,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et $7,0 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, c'est à dire lorsque la température d'élaboration est comprise entre $575 \text{ }^\circ\text{C}$ et $582 \text{ }^\circ\text{C}$. Ainsi, ce facteur de mérite élevé peut être obtenu dans une fourchette de température large de 7 K . Ces conditions d'élaboration, moins contraignantes pour la solution solide S10 que pour Bi_2Te_3 ou les solutions solides ternaires plus pauvres en sélénium, expliquent que nous ayons choisi ce matériau pour élaborer la branche n de modules thermoélectriques, dans le cadre d'applications industrielles.

Des échantillons prélevés dans des lingots T.H.M. dopés au brome sont plus performants, puisque dans ce cas le facteur de mérite maximal est égal à $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ pour une concentration de porteurs voisine de la valeur précédente, mesurée dans les matériaux non dopés.

Les résultats obtenus ont pu être reproduits par une modélisation des propriétés de transport, en admettant que le mécanisme de diffusion des porteurs de charge est dû essentiellement aux phonons acoustiques. Le modèle décrit correctement les variations des différentes grandeurs thermoélectriques. Il confirme le caractère extrinsèque des échantillons, le niveau de Fermi étant très proche du bas de la bande de conduction. On obtient par ailleurs la valeur de la conductivité thermique de réseau $\lambda_r = 1,2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Cette étude a montré l'intérêt de la méthode T.H.M. pour effectuer la croissance de solutions solides ternaires, avec une bonne maîtrise de la composition le long des lingots.

Une analyse plus précise nécessiterait une caractérisation structurale approfondie des cristaux élaborés. Ceci permettrait de préciser dans quelle mesure les lingots peuvent être qualifiés de monocristallins, de déterminer la taille des grains et une probable texture dans les lingots polycristallins, et de mesurer la densité de défauts étendus comme les dislocations et les sous-joints. Ce travail important sortait du cadre de la présente étude. Il doit être entrepris si l'on veut réellement disposer de matériaux de référence pour optimiser à la fois les méthodes de croissance et les propriétés thermoélectriques.

Dans le cas particulier de matériaux dopés, il serait également souhaitable de vérifier si la diffusion du dopant n'est pas susceptible de provoquer un vieillissement des composants.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Seebeck T. J. *Abh. Deutsch Akad. Wiss.* Berlin (1822)
- [2] Peltier J. C. *Ann. Chim. Phys.* 56, 371 (1834)
- [3] Goldsmid H. J. *Proc. Phys. Soc.* 69, 203-209 (1955)
- [4] Drable J. R., Goodman C.H.L. *J. Phys. Chem. Solids* 5, 142 (1958)
- [5] Goldsmid H. J. *Thermoelectric Refrigeration* Pion Limited, London (1986)
- [6] Spitzer D. P. *J. Phys. Chem. Solids* 31, 19 (1970)
- [7] Slack A. *SM 87 Phys. Adv. in Research and Applications* Academic Press, N.Y. (1979)
- [8] Keyes R. W. *Phys. Rev.* 115, 564 (1959)
- [9] Liebfied G., Schlömann E. *Nach. Akad. Wiss. Goettingen, II Math. Physik. K1 2a*, 71 (1954)
- [10] Ioffe A. F. *Energetic Principles of Semi-Conductor Thermoelectric Batteries*, Acad. Sci. URSS (1949)
- [11] Ioffe A. F., Airapetyants S. V., Ioffe A. V., Kolomoets N. U., Stil'bans L. S. *Dokl. Akad. Nauk URSS* 109, 564 (1956)
- [12] Bhandari C. M. et Rowe D. M. *Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion Proceeding* 38-40 (Arlington 1984)
- [13] Satterthwaite C. D., Ure R. W. *Phys. Rev.* 108, 1164 (1957)
- [14] Fleurial J. P. *Thèse I.N.P.L.*, Nancy (1988)
- [15] Mc Hugh J. P., Tiller W. A. *Transactions of the metallurgical society of A.I.M.E.* 215, 651 (1959)
- [16] Carlé M. *Thèse I.N.P.L.*, Nancy (1992)
- [17] Blad J. A., Basinski S. J. *Can. J. Phys.* 39, 1040 (1961)
- [18] Kullmann W. *Phys. Stat. Sol.* 125 b, 131 (1984)
- [19] Nakajima S. *J. Phys. Chem. Solids* 24, 479 (1963)
- [20] Birkholz U. *Z. Naturforschg.* 13 a, 780 (1958)
- [21] Miller G. R. *J. Appl. Phys.* 34, 1398 (1963)
- [22] Jenkins J. O., Rayne J. A. et Ure R. W. *Phys. Rev.* 5B, 3171 (1972)
- [23] Gol'tsman B. M., Kudinov V. A. et Smirnov I. A. *Thermoelectric Semiconductor Materials based on Bi₂Te₃*, Nauka, Moscou (1972)
- [24] Carlson R. O. *J. Phys. Chem. Solids* 13, 65 (1959)
- [25] Keys J. D. *J. Phys. Chem. Solids* 23, 820 (1962)

- [26] Cohn J. *Advanced Energy Conversion 2* Pergamon Press, 119 (1961)
- [27] Yim W. M. et Rosi F. D. *Solid-State Electron.* 15, 1121 (1972)
- [28] Stark N. K., Chizhevskaya S. N. et Svechnikova T. E. *Neorg. Mater.* 18, 1824 (1982)
- [29] Chizhevskaya S. N. et Maksimova N. M. *Neorg. Mater.* 25, 1214 (1989)
- [30] Goldsmid H. J. *5th Int. Conf. Phys. Semicond.*, Prague, 1015 (1960)
- [31] Beckman O., Bergvall P. et Tripathi K. *Ark. Fis.* 28, 215 (1964)
- [32] Bennet L. C. et Wiese J. R. *J. Appl. Phys.* 32, 562 (1961)
- [33] Abrikosov N. K., Svechnikova T. E. et Chizhevskaya S. N. *Neorg. Mater.* 14, 43 (1978)
- [34] Gordiakova G. N., Kokosh G. V. et Sinani S. S. *Soviet Physics-Technical Physics* 3, 1 (1958)
- [35] Beckman O. et Bergvall P. *Ark. Fis.* 24, 113 (1963)
- [36] Birkholtz U. et Haake G. *Z. Naturforsch.* 17 a, 18 (1958)
- [37] Ure R. W. *Int. Conf. Phys. Semicond.*, Exeter, 659 (1962)
- [38] Sotirova M., Sotirov St. et Andreev A. *Freiberger Forschungshft* 175 B, 245 (1975)
- [39] Kutasov V. A., Svechnikova T. E. et Chizhevskaya S. N. *Sov. Phys. Solid State* 10, 1724 (1987)
- [40] Kaibe H. T., Okomura T., Sakata M., Isoda Y., Nishida I. A. *X International Conference on Thermoelectricity Cardiff-Wales* (1991)
- [41] Pêcheur P. et Toussain G. *I International Conference on Thermoelectricity Cardiff-Wales* (1987)
- [42] Drabble J. R., Groves R. D. Wolfe R. *Proc. Phys. Soc. London* 71, 430 (1958)
- [43] Kutasov V. A. Luk'yanova L. N. *Sov. Phys. Solid State*, 20, 10, 1767 (1978)
- [44] Kutasov V. A. Luk'yanova L. N. *Sov. Phys. Solid State*, 26, 8, 1515 (1984)
- [45] Köhler H., Haigis W., von Middendorff A. *Phys. Stat. Sol.*, 78b, 637 (1976)
- [46] Stordeur M., Simon G. *Phys. Stat. Sol.*, 124b, 799, (1984)
- [47] Stordeur M. *Phys. Stat. Sol.*, 124b, 439, (1984)
- [48] Stordeur M. *Phys. Stat. Sol.*, 98b, 199, (1980)
- [49] Austin I. R., Sheard A. R. *J. Elect. Contr.* 3, 236, (1957)
- [50] Greenaway D. L. et Harbeke G. *J. Phys. Chem. Solids* 26, 1585 (1965)
- [51] Kutasov V. A. Luk'yanova L. N. *Sov. Phys. Solid State*, 10, 1724 (1987)
- [52] Gol'tsman B. M., Ikonnikova G. N., Kutasov V. A. et Shapiro E. Kh. *Sov. Phys. Solid State* 12, 1103 (1970)
- [53] Abrikosov N. K. *Neorg. Mater.* 15, 1381 (1979)
- [54] Abrikosov N. K., Kutasov V. A., Luk'yanova L. N. Svechnikova T. E. et Chizhevskaya S. N. *Neorg. Mater.* 15, 1394 (1980)

- [55] Svechnikova T. E., Stark N. K. et Chizhevskaya S. N. *Neorg. Mater.* 17, 1996 (1981)
- [56] Stark N. K., Svechnikova T. E. et Chizhevskaya S. N. *Neorg. Mater.* 21, 390 (1985)
- [57] Kaibe H. *J. Phys. Chem. Solids* 50, 945 (1989)
- [58] Chitroub M. *Thèse I.N.P.L.*, Nancy (1986)
- [59] Barash A. S., Zhukova T.B. et Parparov E. Z. *Neorg. Mater.* 12, 1552 (1976)
- [60] Gol'tsman B. M., Kutasov V. A. et Luk'yanova L. N. *Sov. Phys. Solid State* 14, 868 (1972)
- [61] La Chance M. H. et Gardner E. E. *Advanced Energy Conversion 1* Pergamon Press, 133 (1961)
- [62] Rowe D. W. et Bhandari C. M. *Moderns Thermoelectrics, Ed. Holt Rinhandt and Winston*, London (1983)
- [63] Cosgrove G. J., McHugh J. P. et Tiller W. A. *J. Appl. Phys.* 32, 621 (1961)
- [64] Champness C. H., Chiang P. T., Grabowski K. et Muir W. B. *J. Appl. Phys.* 39, 4177 (1968)
- [65] Vol'p'yan A. E., Marychev V. V., Shvyryaev V. V. et Evdokimenko L. T. *Neorg. Mater.* 12, 1333 (1976)
- [66] Horst R. B. et Williams L. R. *III Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion Proceeding* 119 Arlington-Texas (1982)
- [67] Ilzyer D., Dukhan R., Shilch M., Sinvani M. et Weingarten R. *VII Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion Proceeding* 121 Cardiff (1988)
- [68] Ilzyer D., Shilch M. et Sinvani M. *VI Int. Confer. on Thermoelectric Energy Conversion Proceeding* 121 Arlington-Texas (1986)
- [69] Ainsworth L. *Proc. Phys. Soc. London B* 69, 606 (1956)
- [70] Andrade E. et Roscoe R. *Proc. Phys. Soc.* 49, 152 (1973)
- [71] Pfann W. G. *Zone melting* John Wiley, New York (1958)
- [72] Brebrick R. F. *J. Phys. Chem. Solids* 30, 719 (1969)
- [73] Fedorovich N. A., *Synopsis of Thesis, I.P.A.N., SSSR* (1965)
- [74] Svechnikova T. E., Stark N. K. et Chizhevskaya S. N. *Neorg. Mater.* 17, 1996 (1981)
- [75] Laudise R. A., Sunder W. A., Barns R. L., Cava R. J., et Kometani T. Y. *J. Crystal Growth* 94 53 (1989)
- [76] Caillat T., Carlé M., Pierrat P., Scherrer H. et Scherrer S. *J. Phys. Chem. Solids* 53, 1121 (1992)
- [77] Wolff G. A. et Mlavsky A. I. *Crystal Growth* Plenum Press, London 193 (1972)
- [78] Triboulet R. et Didier G. *J. Crystal Growth* 28, 29 (1975)

- [79] Burton J. A., Prim R. C. et Sichter W. P. *J. Chem. Phys.* 21, 1987 (1953)
- [80] Abdugarimov E. T., Orlov A. G. et Romanenko V. R. *Neorg. Mater.* 12, 2188 (1970)
- [81] Gol'tsman B. M., Prokhorova S. D. *Rost Kristallov-Collec. "Crystal Growth"*, Nauka 231 (1956)
- [82] Vincent F. S. *J. Crystal Growth* 29, 69 (1975)
- [83] Chang C. J., Baird B., Liao P., Chang R. et Colombo L. *J. Crystal Growth* 98 595 (1989)
- [84] May S. et Pinte G. *Techniques de l'Ingénieur* p 2565 1
- [85] Perdijon J. *Analyse par Activation* Masson, Paris 13
- [86] Van der Pauw L. P. *Revue Technique Philips* 20, 234 (1958)
- [87] Lenoir B. *Thèse I.N.P.L.*, Nancy (1994)
- [88] Goldsmid H. J. *Electronic Refrigeration* Pion Limited (1986)
- [89] Harman T. C., Cahn J. H. et Logan M. J. *J. Appl. Phys.* 30, 1351 (1959)
- [90] Stecker K. et Teubner M. *Eine Brückenmethode zur Bestimmung der Thermoelectrischen Effectivität* Wiss. Z. Univ Halle (1970)
- [91] Bankina V. F., Abrikosov N. C. *Russian J. of inorg. Chem.*, 9, 931 (1964)
- [92] Kutasov V. A. et Smirnov I. A. *Phys. Stat. Sol.* 18, 479 (1966)
- [93] Pfann W. G. *A.I.M.E. Trans* 194, 747 (1952)
- [94] Brebrick R. F. *XXIVth Int. Congr. Pure Appl. Chem. Hamburg* (1973)
- [95] Carlé M., Perrin D., Caillat T., Scherrer H. et Scherrer S. *Xth Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion*, Cardiff (1991)
- [96] Fleurial J. P., Gailliard L., Triboulet R., Scherrer H. et Scherrer S. *J. Phys. Chem. Solids* 49, 1237 (1989)
- [97] Roland W. et Ure J. *J. Applied Phys.* 33, 2290 (1962)
- [98] Ikonnikova G. N., Kutasov V. A. et Luk'yanova L. N. *Sov. Phys. Solid State* 32, 1937 (1990)
- [99] Gailliard L. *Thèse I.N.P.L.*, Nancy (1989)

Annexes

Annexe 1

Les effets thermoélectriques et le facteur de mérite

Effet Seebeck

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

La différence de potentiel ΔV observée entre les deux extrémités d'un circuit ouvert composé de matériaux homogènes a et b (figure A1.1) mesure la tension de Seebeck. Elle est fonction de la différence de température ΔT entre les jonctions a-b et b-a. Pour de faibles ΔT , ces deux grandeurs sont proportionnelles.

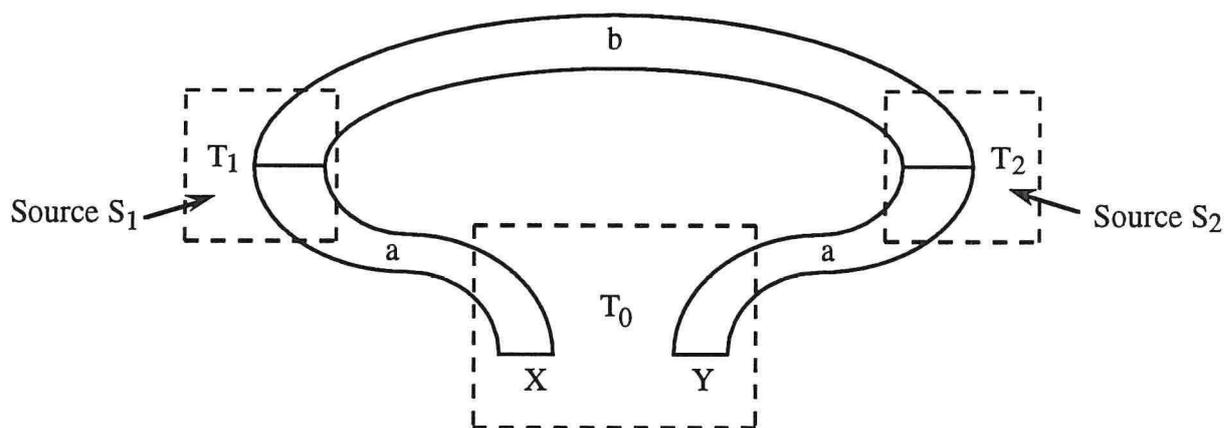


Figure A1.1 : Représentation schématique d'un circuit thermoélectrique

Si l'on appelle α_a le pouvoir thermoélectrique du matériau a et α_b le pouvoir thermoélectrique du matériau b, le pouvoir thermoélectrique $\alpha_{a,b} = \alpha_a - \alpha_b$ relie la différence de potentiel observée entre les deux extrémités du système et la différence de température qui existe entre les deux jonctions. Le coefficient de Seebeck $\alpha_{a,b}$ entre les éléments a et b est donné par :

$$\alpha_{a,b} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{A1.1})$$

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

Effet Peltier

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

$$\pi_{a,b} = \frac{Q_{a,b}}{I} \quad (\text{A1.2})$$

Les coefficients de Seebeck et Peltier sont complémentaires puisque :

$$\pi_{a,b} = \alpha_{a,b} T \quad (\text{A1.3})$$

où T est la température de la jonction.

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

Effet Thomson

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

$$Q = \beta I \Delta T \quad (\text{A1.4})$$

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

Coefficient de performance et facteur de mérite

Dans le domaine de la réfrigération, l'efficacité d'un dispositif thermoélectrique (figure A1.2) est défini par son coefficient de performance (C.O.P.). Il est égal au rapport de la puissance de réfrigération sur la puissance fournie :

$$\text{C.O.P.} = \frac{Q}{P} \quad (\text{A1.5})$$

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

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

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

$$Q = [(\alpha_p - \alpha_n)I T_F] - [K(T_C - T_F)] - \left[\frac{1}{2} R I^2\right] \quad (\text{A1.6})$$

avec :

$$K = \frac{\lambda_p A_p}{L_p} + \frac{\lambda_n A_n}{L_n} \quad (\text{A1.7})$$

et

$$R = \frac{\rho_p L_p}{A_p} + \frac{\rho_n L_n}{A_n} \quad (\text{A1.8})$$

où : T_C et T_F sont les températures des jonctions chaudes et froides,

I est l'intensité du courant qui traverse le conducteur,

K est la conductance thermique des deux bras en parallèle du thermocouple,

R est la résistance électrique des deux bras en série,

λ_p et λ_n sont les conductivités thermiques,

ρ_p et ρ_n sont les résistivités électriques,

A_p et A_n sont les sections, L_p et L_n sont les longueurs des branches p et n.

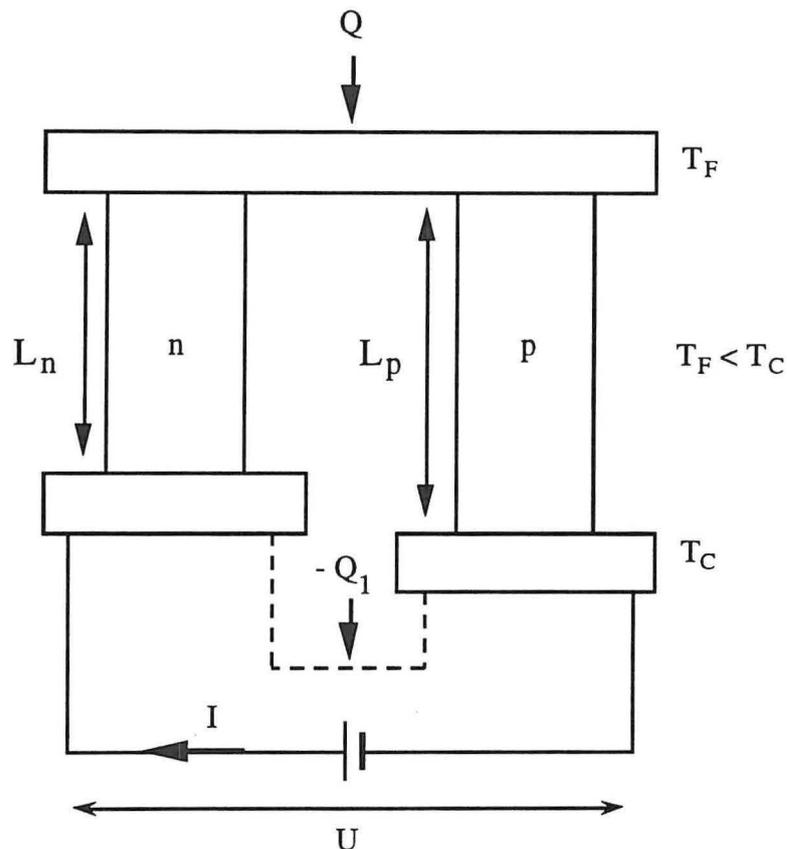


Figure A1.2 : Représentation schématique d'un réfrigérateur thermoélectrique

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

$$P = (\alpha_p - \alpha_n) I (T_C - T_F) + \frac{1}{2} R I^2 \quad (\text{A1.9})$$

Le coefficient de performance du couple réfrigérant est donc obtenu en faisant le rapport des équations (A1.6) et (A1.9). Le courant I correspondant au C.O.P. maximal est donné par :

$$I_{\max} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)(T_C - T_F)}{R[(1+ZT_M)^{1/2} - 1]}, \text{ avec : } T_M = \frac{T_C + T_F}{2} \quad (\text{A1.10})$$

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

$$\text{C.O.P.}_{\max} = \frac{T_F \left[(1+ZT_M)^{1/2} - \frac{T_C}{T_F} \right]}{(T_C - T_F) \left[(1+ZT_M)^{1/2} + 1 \right]} \quad (\text{A1.11})$$

$$\text{et } Z = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{K R} \quad (\text{A1.12})$$

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

$$\frac{L_n A_p}{L_p A_n} = \left(\frac{\rho_p \lambda_n}{\rho_n \lambda_p} \right)^{1/2} \quad (\text{A1.13})$$

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

$$Z = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{\left[(\lambda_p \rho_p)^{1/2} + (\lambda_n \rho_n)^{1/2} \right]^2} \quad (\text{A1.14})$$

Le C.O.P. d'un couple thermoélectrique dépend donc du facteur de mérite des matériaux utilisés. La nature du semiconducteur dans chaque branche étant généralement identique, au type de conduction c'est à dire au signe de α près, on définit habituellement le facteur de mérite pour un matériau seul, par l'expression :

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho \lambda}$$

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

Annexe 2

Rappels sur la distribution d'un soluté au cours de la croissance

Selon qu'en cours de croissance d'un alliage A-B, avec B faiblement dilué, la fraction liquide est plus ou moins bien mélangée, trois cas peuvent se présenter : deux cas extrêmes (mélange total et absence de mélange) et un cas intermédiaire (mélange partiel) qui est plus réaliste.

Cas du mélange total

L'équilibre thermodynamique est établi à l'interface solide-liquide. Par suite d'agitation, de convection ou de diffusion, le titre C_0 de B est uniforme dans tout le liquide. Cette condition peut être proche de la réalité si la vitesse de croissance est faible.

Pour toute fraction massique cristallisée, x , on a à l'interface :

$$C_S = k_0 C_L \quad (\text{A2.1})$$

Dans ces conditions, l'évolution de C_S en fonction de la fraction cristallisée, représentée sur la figure A2.1, est donnée par la relation de Pfann :

$$C_S(x) = k_0 C_0 (1-x)^{k_0-1} \quad (\text{A2.2})$$

Cas de l'absence de mélange

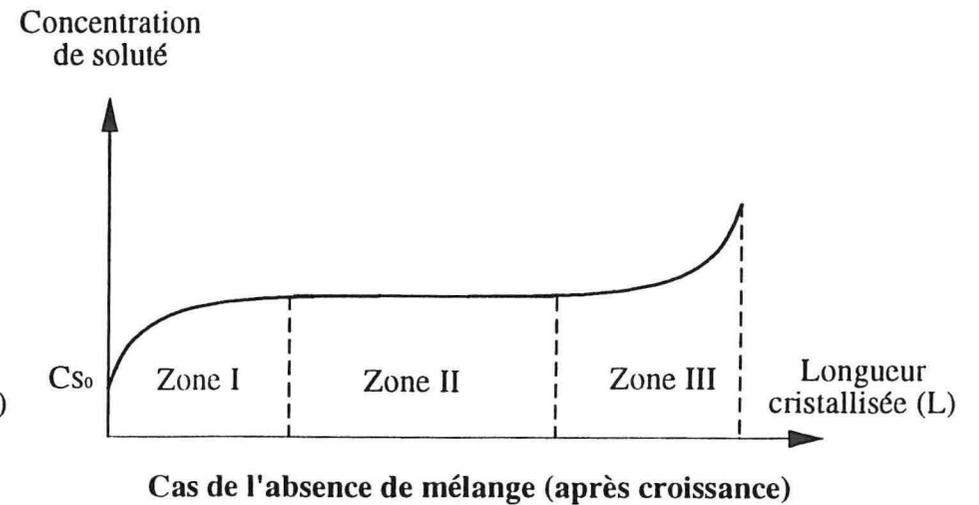
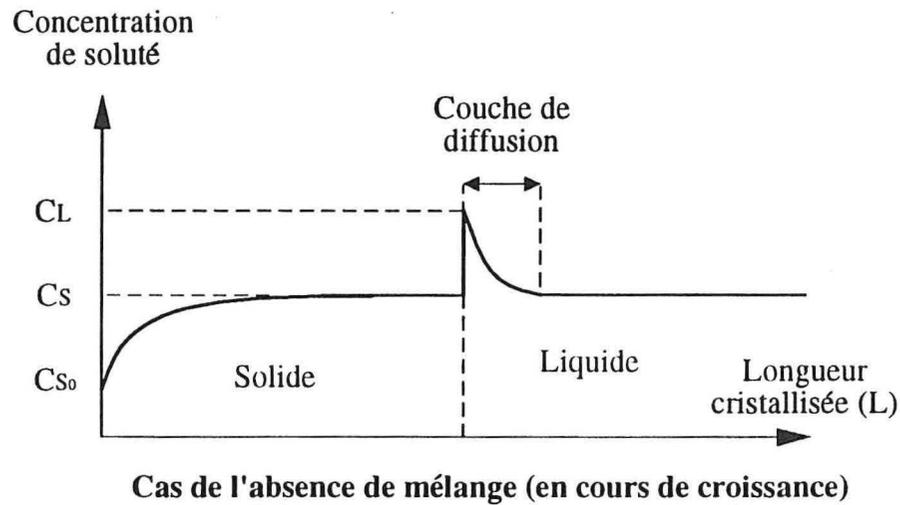
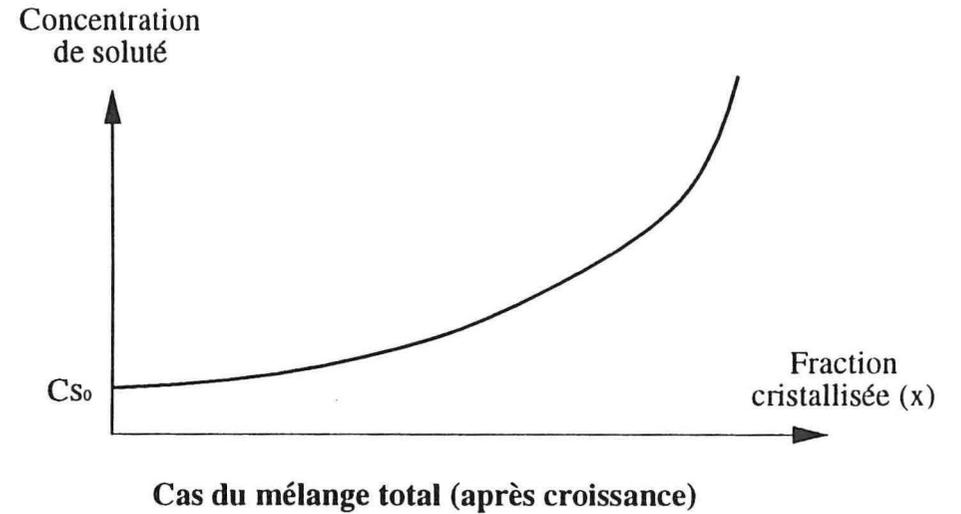
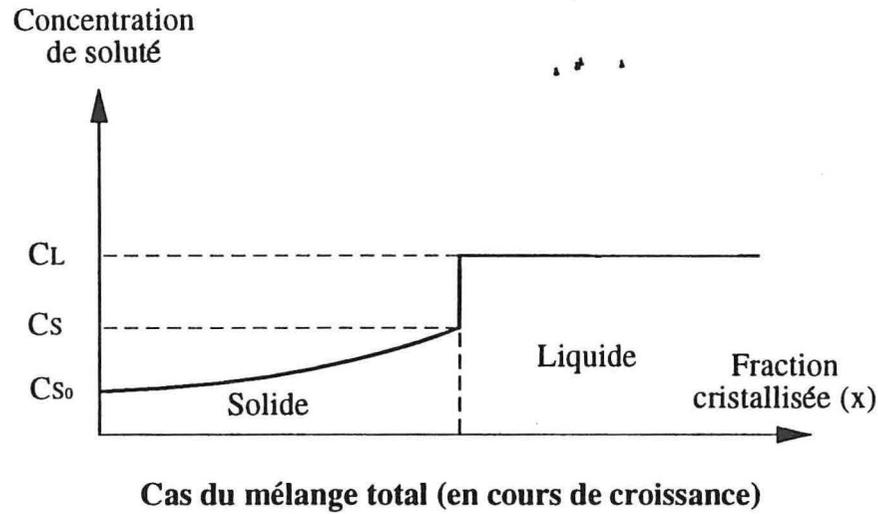
Au cours de la croissance, le composé B se concentre dans le liquide. Si celui-ci n'est mis en mouvement ni par agitation, ni par convection, le phénomène de diffusion est d'autant plus localisé au voisinage de l'interface que la vitesse de croissance est plus élevée. Cette condition peut être proche de la réalité lorsque :

- le diamètre du tube est très petit,
- le gradient dans le four est faible,
- les substances ont des densités voisines,

Lorsque le liquide est à une distance négligeable de l'interface de croissance ($Z \approx 0$), la concentration $C'_{L(0)}$ de B dans le liquide est en équilibre avec la concentration de B dans le solide $C'_{S(0)}$.

A mesure que le liquide est éloigné de cette interface, C'_L décroît exponentiellement et tend vers $C'_{S(0)}$, selon l'expression :

Figure A2.1: Distribution théorique d'un soluté le long d'un lingot cristallisé par la méthode Bridgman (lorsque $k < 1$)



$$C'_L(Z) = C'_{s(0)} \left[1 + \frac{1-k_0}{k_0} e^{-\frac{V}{D}Z} \right] \quad (\text{A2.3})$$

(où V et D sont respectivement la vitesse de croissance et le coefficient de diffusion de B dans le liquide).

Dans ces conditions, l'évolution de C_s en fonction de la longueur L de la partie cristallisée est donnée par la relation de Tiller :

$$C_s(L) = C(0) \left[1 - k_0 \left(1 - e^{-\left(k_0 \frac{V}{D} L\right)} \right) + k_0 \right] \quad (\text{A2.4})$$

♦ Au cours d'une première phase qui est transitoire, le liquide s'enrichit en soluté B (figure A2.1). Cette phase est brève si la concentration de B dans la partie liquide atteint rapidement la concentration d'équilibre.

♦ La partie centrale correspond à un régime stationnaire. La quantité de soluté excédentaire dans la partie liquide est égale à la quantité déficitaire observée dans la première phase.

♦ L'interface de dissolution atteint l'extrémité du lingot. La concentration du soluté se modifie dans un volume de liquide qui se réduit. Dans cette troisième zone, l'évolution de $C_s(L)$ est guidée par le processus de solidification progressive.

Cas de mélange partiel

Le phénomène de diffusion est limité à un faible volume de liquide situé en avant de l'interface de croissance. Ce cas est beaucoup plus réaliste que les deux précédents. En effet, il existe toujours une couche de liquide qui demeure au repos. Elle est d'épaisseur très variable selon le degré d'agitation ou de convection dans la partie du liquide et la vitesse de croissance.

Annexe 3

La surfusion de constitution

La surfusion de constitution est liée à la présence d'un gradient de concentration du soluté au voisinage de l'interface de croissance. Elle apparaît toutes les fois qu'une partie du matériau liquide est à une température inférieure à la température de cristallisation. Pour connaître les conditions de surfusion, il faut donc savoir quelle est la température à l'interface ainsi que son évolution dans le liquide.

A l'interface ($Z = 0$), la température de cristallisation $T_F(0)$ dépend de la température T_A de cristallisation de la substance pure A, et de la pente p du liquidus :

$$T_{F(0)} = T_A - \left(p \frac{C_{s_0}}{k_0} \right) \quad (\text{A3.1})$$

L'évolution de la température de cristallisation, $T_F(z)$ dans cette couche de diffusion est égale à :

$$T_F(z) = T_A - p C_{s_0} \left[1 + \frac{1-k_0}{k_0} e^{-\frac{v}{D}Z} \right] \quad (\text{A3.2})$$

c'est à dire :

$$T_F(z) = T_F(0) + p C_{s_0} \left[\frac{1-k_0}{k_0} \left(1 - e^{-\frac{v}{D}Z} \right) \right] \quad (\text{A3.3})$$

Par ailleurs, on peut considérer que la température effective T_e , imposée par le four, évolue linéairement à Z , d'où :

$$T_e(z) = T_F(0) + G Z \quad (\text{A3.4})$$

Pour éviter la sursaturation, il suffit qu'aucune partie de la zone liquide n'ait une température effective $T_e(z)$ inférieure à la température d'équilibre $T_F(z)$. Dans ces conditions, la pente de la tangente à l'origine de la courbe $T_F(z)$ doit être supérieure à la pente de $T_e(z)$ (figure A3.1). Soit :

$$p C_{s_0} \left(\frac{1-k_0}{k_0} \right) \frac{v}{D} \leq G \quad (\text{A3.5})$$

En conclusion, la surfusion de constitution occasionnée par la variation de composition du liquide dans la zone de diffusion est éliminée toutes les fois que :

$$\frac{G}{v} \geq \frac{\Delta T}{D} \quad (\text{A3.6})$$

où ΔT est la différence de température entre le liquidus et le solidus.

Lorsque la pente de $T_e(Z)$ est trop faible, il apparaît dans le lingot solidifié une structure cellulaire. Les impuretés sont concentrées entre ces hexagones, donc selon des plans parallèles à la direction de croissance.

Si la surfusion est très importante, on observe une croissance dendritique de protubérances. Ce phénomène s'arrête lorsque le front de croissance est dans un domaine où les conditions d'équilibre thermique sont satisfaites, puis se renouvelle ultérieurement. Il y a formation de strates successives.

L'accroissement du gradient thermique dans la phase solide, donc aussi dans la phase liquide, peut supprimer la surfusion. Notons que s'il est trop élevé, il y a augmentation de la concentration de dislocations dans le cristal.

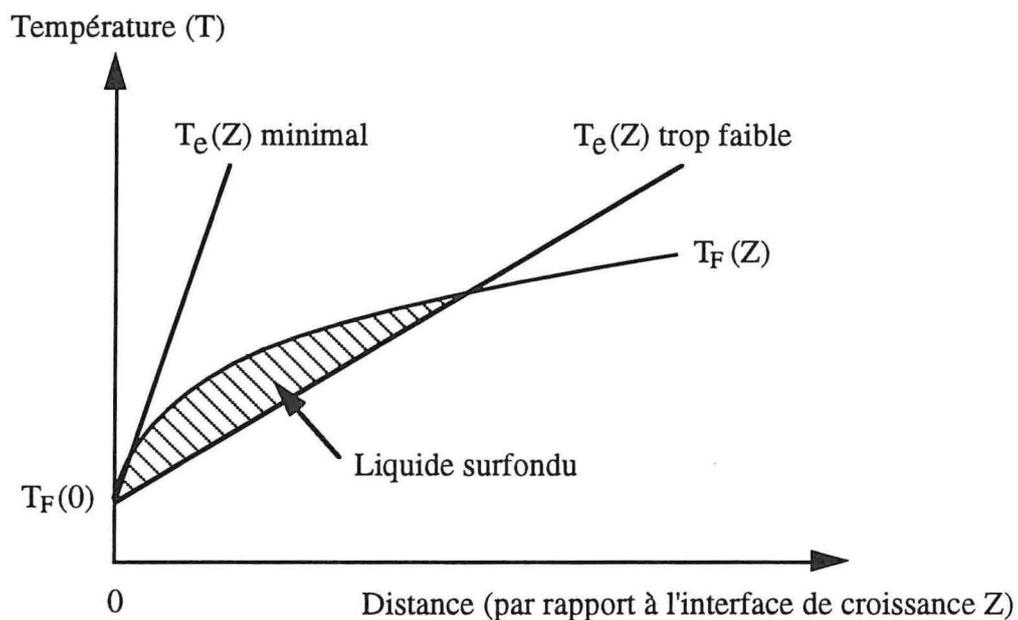
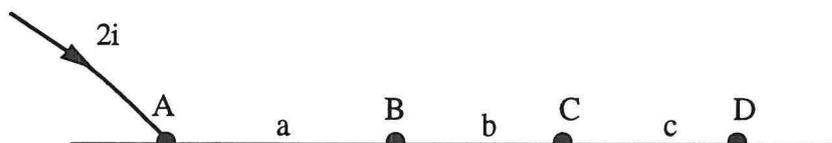


Figure A3.1 : Température d'équilibre et température effective du liquide au dessus de l'interface de croissance

Annexe 4

Mesure de résistivité par la méthode Van-der-Pauw

Considérons un solide sous forme de plaque infinie et prenons quatre points alignés A, B, C et D sur cette plaque.



Au point A, nous injectons un courant d'intensité $2i$ qui sera recueilli à l'infini. Si d est l'épaisseur de la plaque et ρ sa résistivité, la densité de courant en un point situé à une distance r de A est égale à :

$$J = \frac{2i}{2\pi r d} \quad (\text{A4.1})$$

Le champ électrique E qui en découle est radial et a pour intensité :

$$E = J\rho = \frac{\rho i}{\pi r d} \quad (\text{A4.2})$$

Nous pouvons alors calculer la différence de potentiel entre C et D.

$$V_D - V_C = - \int_{r_C}^{r_D} E \, dr = \frac{\rho i}{\pi d} \int_{r_D}^{r_C} \frac{dr}{r} = \frac{\rho i}{\pi d} \ln \left(\frac{a + b}{a + b + c} \right) \quad (\text{A4.3})$$

La distribution des lignes de courant est symétrique par rapport au plan normal à la plaque contenant A, B, C et D. La différence de potentiel $V_D - V_C$ est la même que celle mesurée entre C et D lorsque nous considérons une plaque ayant la forme d'un demi-plan limité par la droite passant par A, B, C et D et que nous injectons un courant i en A.

Si nous supposons maintenant qu'un courant i est prélevé en B et injecté à l'infini sur cette seconde plaque, nous avons :

$$V_D - V_C = - \frac{\rho i}{\pi d} \ln \left(\frac{b}{b + c} \right) \quad (\text{A4.4})$$

Si nous superposons les deux régimes électriques précédents, nous sommes ramenés au cas où i est injecté en A et prélevé en B.

La différence de potentiel mesurée entre C et D est alors égale à :

$$V_D - V_C = \frac{\rho}{\pi} \frac{i}{d} \left(\ln \left(\frac{a+b}{a+b+c} \right) - \ln \left(\frac{b}{b+c} \right) \right) \quad (\text{A4.5})$$

Appelons : $R_{AB.DC} = \frac{V_D - V_C}{i_{AB}} \quad (\text{A4.6})$

avec $V_D - V_C$ la différence de potentiel entre D et C

et i_{AB} est l'intensité de courant injecté en A et prélevé en B, il vient alors :

$$R_{AB.DC} = \frac{\rho}{\pi} \frac{d}{i} \left(\ln \left(\frac{(a+b)(b+c)}{(a+b+c)b} \right) \right) \quad (\text{A4.7})$$

Ceci nous permet d'écrire :

$$\frac{(a+b+c)b}{(a+b)(b+c)} = \exp\left(-\frac{\pi}{\rho} \frac{d}{i} R_{AB.DC}\right) \quad (\text{A4.8})$$

De même :

$$\frac{ac}{(a+b)(b+c)} = \exp\left(-\frac{\pi}{\rho} \frac{d}{i} R_{BD.CA}\right) \quad (\text{A4.9})$$

L'addition des deux équations A4.8 et A4.9 donne :

$$\exp\left(-\frac{\pi}{\rho} \frac{d}{i} R_{AB.DC}\right) + \exp\left(-\frac{\pi}{\rho} \frac{d}{i} R_{BD.CA}\right) = 1 \quad (\text{A4.10})$$

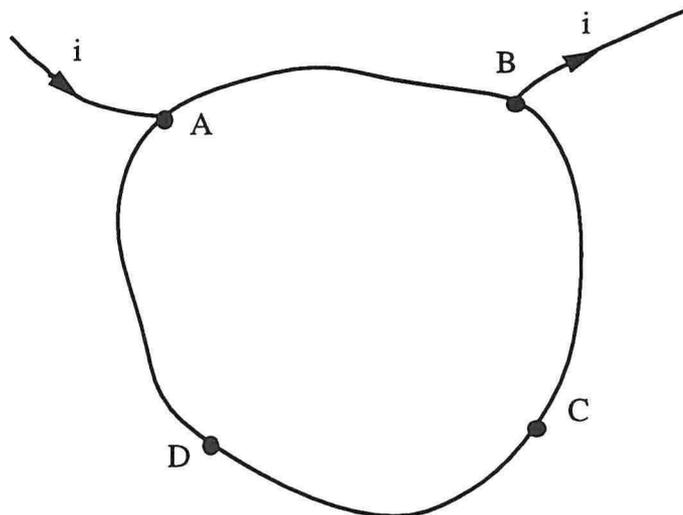
La seule mesure des résistances $R_{AB.DC}$ et $R_{BD.CA}$ permet donc d'obtenir la valeur de ρ .

De plus, si la plaque possède un axe de symétrie nous avons :

$$R_{AB.DC} = R_{BC.DA} \quad (\text{A4.11})$$

La valeur de la résistivité est alors donnée par :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{d}{i} R_{AB.DC}$$



Dans le cas où les quatre points ne sont pas alignés, la résistivité obtenue vaut :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{AB.DC} + R_{BC.DA}}{2} f \quad (\text{A4.12})$$

où f n'est fonction que du rapport $x = \frac{R_{AB.DC}}{R_{BC.DA}}$ et satisfait à :

$$\frac{x - 1}{x + 1} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arccosh} \left(\frac{\exp\left(\frac{\ln 2}{f}\right)}{2} \right) \quad (\text{A4.13})$$

De nouveau, la résistivité est obtenue à partir de $R_{AB.DC}$ et $R_{BD.CA}$.

La constante de Hall ρ_{123} est obtenue en mesurant la tension de Hall V_{123} aux bornes de A et C lorsque le courant est envoyé en B et reçu en D.

Elle vérifie la relation :

$$\rho_{123} = \frac{d}{i B} V_{123} 10^8 \quad (\text{A4.14})$$

où B est l'induction magnétique en Gauss, d est l'épaisseur de l'échantillon. ρ_{123} s'exprime alors en $\text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$.

Pour que les mesures soient correctes, la plaque doit respecter les conditions suivantes :

- contacts ponctuels
- contacts placés à la périphérie de l'échantillon
- épaisseur de l'échantillon homogène.

Annexe 5

Mesure du facteur de mérite par la méthode Harman

Les mesures du facteur de mérite Z en fonction de la température ont été effectuées par la méthode Harman. Nous proposons dans cette annexe un rappel de la théorie d'Harman [88, 89, 90] et nous décrirons également le dispositif utilisé pour les mesures.

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

$$V_s = \frac{\rho L}{S} I + |\alpha| \Delta T \quad (\text{A5.1})$$

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

$$|\alpha| I T = \frac{\lambda S \Delta T}{L} \quad (\text{A5.2})$$

La relation (A5.1) devient donc :

$$V_s = \frac{\rho L I}{S} \left(1 + \frac{\alpha^2 T}{\rho \lambda} \right) \quad (\text{A5.3})$$

Le premier terme de cette égalité représente la tension ohmique que nous appellerons V_o . Le second terme dans la parenthèse fait apparaître le facteur de mérite Z du matériau. Ainsi l'expression (A5.3) devient :

$$Z = \frac{1}{T} \left(\frac{V_s}{V_o} - 1 \right) \quad (\text{A5.4})$$

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

Le dispositif de mesure est décrit par la figure A5.1. Il comprend :

- un groupe de pompage permettant l'obtention d'une pression de 10^{-7} Torr,
- un cryostat à azote liquide à température variable entre 100 K et 320 K,
- un nanovoltmètre et une source de courant,

- une pompe à azote et un régulateur de température,
- un micro-ordinateur chargé de coordonner l'ensemble des opérations.

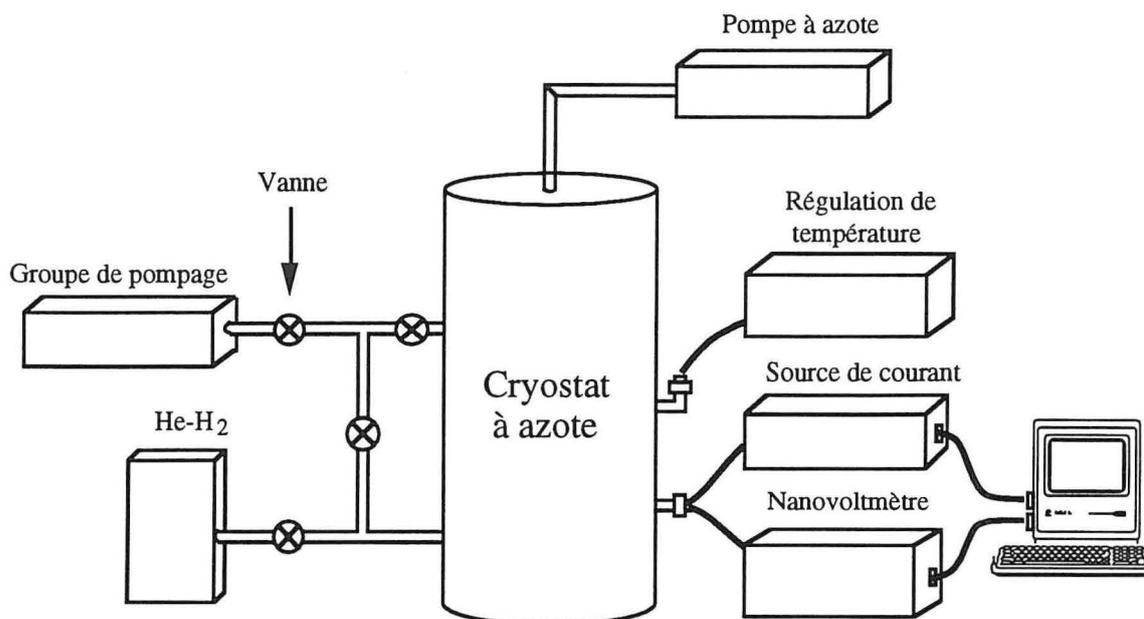


Figure A5.1 : Schéma de l'appareillage utilisé pour la mesure de Z par la méthode Harman et pour la mesure de α en fonction de la température

La chambre recevant les échantillons est contiguë à un bloc de cuivre dont la température est régulée par un débit d'azote liquide et une source de chaleur. L'échantillon est préparé dans les mêmes conditions que pour les mesures des trois paramètres α , ρ et λ . Puis quatre fils de cuivre sont brasés sur les disques permettant les connections de courant et de tension. Le montage de cet échantillon est représenté sur la figure A5.2.

Calculons l'erreur commise lors de la mesure du facteur de mérite Z. D'après Goldsmid, avec l'appareillage utilisé, les termes correctifs de la relation A5.4 tenant compte des pertes de chaleur sont de l'ordre de 1 %.

En effet, les pertes par convection sont négligeables pour un vide de 10^{-6} Torr. De même, les pertes par conduction en circuit ouvert le long des prises de potentiel et d'amenées de courant sont minimales, vu le faible gradient de température entre les deux extrémités des fils de cuivre.

Les échanges d'énergie par rayonnement ne rentrent pas en ligne de compte vu la faible différence de température entre les parois et l'échantillon lorsque le courant est établi.

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

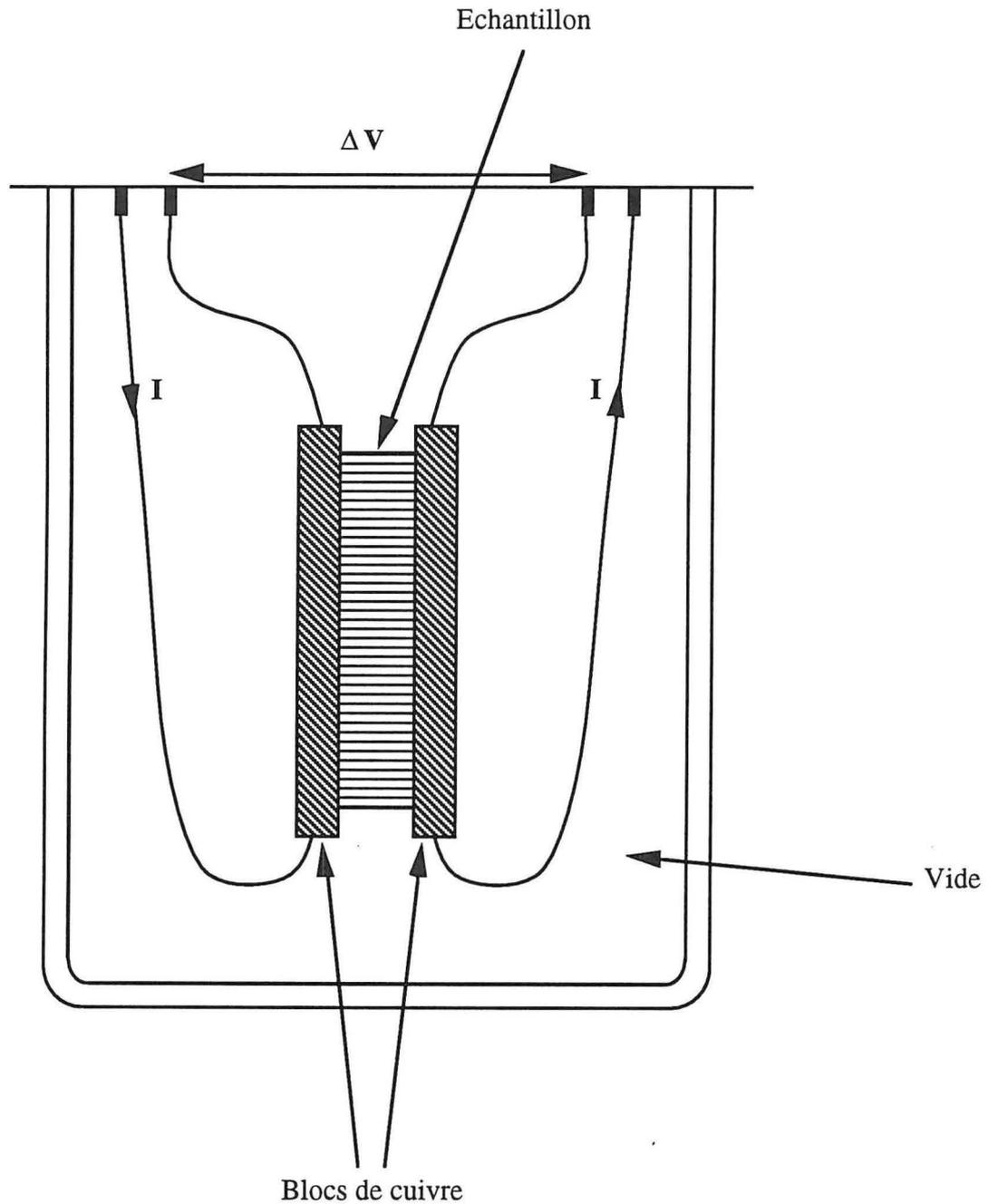


Figure A5.2 : Schéma de montage utilisé pour la mesure du facteur de mérite par la méthode d'Harman

L'erreur relative sur Z vaut d'après la relation A5.4 :

$$\frac{\Delta Z}{Z} = \frac{\Delta T}{T} + \frac{V_o \Delta V_s + V_s \Delta V_o}{V_o (V_s - V_o)} \quad (\text{A5.5})$$

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

Le même type de cryostat a été utilisé pour les mesures du coefficient de Seebeck en fonction de la température (dans la même gamme de température 100 K - 320 K). Simplement, le montage de l'échantillon a été modifié pour permettre la mesure de la différence de température en même temps que la différence de potentiel et pour pouvoir imposer cette différence de température. Le montage de l'échantillon dans ce cas est décrit sur la figure A5.3.

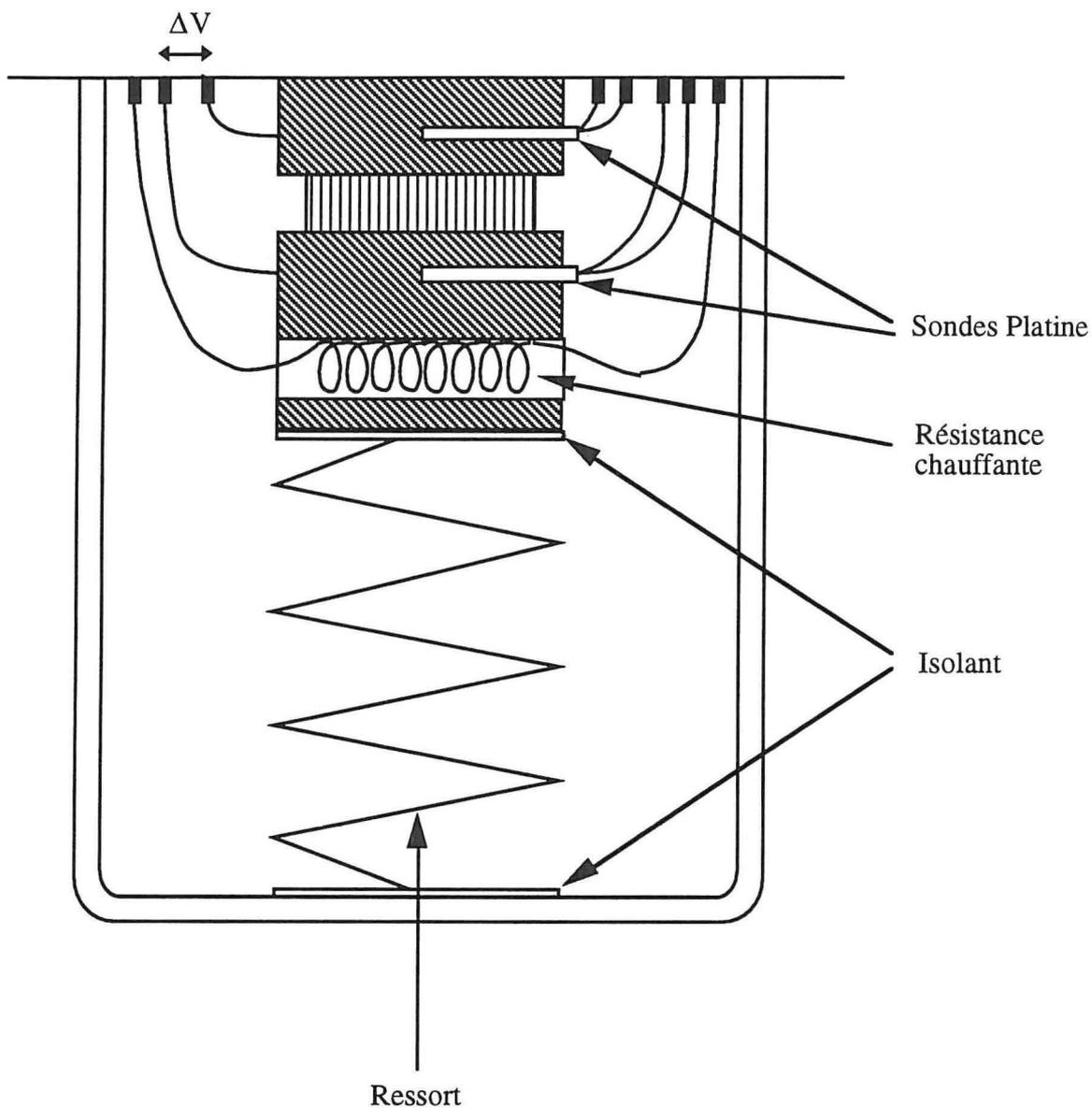


Figure A5.3 : Schéma de montage utilisé pour la mesure du coefficient de Seebeck en fonction de la température

Annexe 6

Coefficient de partage dans le système Bi_2Te_3 - Te

Le coefficient de partage de l'excès de tellure dans Bi_2Te_3 peut être déterminé à l'équilibre, à l'aide des travaux que Fleurial [14] a réalisés au L.M.P.S.M.. En effet, il a étudié la limite de solubilité du tellure de 576 °C à 583 °C dans le diagramme Bi_2Te_3 - Te, en utilisant

Composition du liquide à l'équilibre thermodynamique	Température de recuit (°C)	Constante de Hall ($\text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$)	Concentration atomique (%)			$k_0 =$ C_s / C_l (10^{-3})
			Te dans le solide (C_{Te})	Excès de Te dans le solide (C_s)	Excès de Te dans le liquide (C_l)	
$\text{Bi}_{40}\text{Te}_{60}$ (Pt de congruence)	585,5	+ 0,310	59,978	0	0	-
$(\text{Bi}_{0,4}\text{Te}_{0,6})_{91,25} + 8,75 \text{ Te}$	583	- 0,520	60,013	0,035	8,75	4,0
$(\text{Bi}_{0,4}\text{Te}_{0,6})_{90} + 10 \text{ Te}$	582	- 0,250	60,028	0,050	10,0	5,0
$(\text{Bi}_{0,4}\text{Te}_{0,6})_{88,75} + 11,25 \text{ Te}$	581	- 0,214	60,032	0,054	11,2	4,8
$(\text{Bi}_{0,4}\text{Te}_{0,6})_{87,5} + 12,5 \text{ Te}$	580	- 0,152	60,045	0,067	12,5	5,3
$(\text{Bi}_{0,4}\text{Te}_{0,6})_{86,25} + 13,75 \text{ Te}$	579	- 0,135	60,051	0,073	13,7	5,3
$(\text{Bi}_{0,4}\text{Te}_{0,6})_{85} + 15 \text{ Te}$	578	- 0,117	60,059	0,081	15,0	5,4
$(\text{Bi}_{0,4}\text{Te}_{0,6})_{83,75} + 16,25 \text{ Te}$	576	- 0,098	60,070	0,092	16,2	5,6

Tableau A6.1 : Coefficient de partage de l'excès de Te dans les échantillons saturés à différentes températures

la technique de recuit de saturation décrite précédemment et a mesuré la constante de Hall afin de connaître la concentration de tellure dans le solide pour différentes températures d'élaboration.

Le tableau VI.13 montre qu'entre 576 et 582 °C, la valeur moyenne de k_0 est égale à $5,2 \cdot 10^{-3}$.

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur TRIBOULET Robert, Docteur d'Etat, CNRS Meudon,
Monseieur SCHLICKLIN Philippe, Docteur Ingénieur, Pont-à-
Mousson SA.**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur PERRIN Daniel

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Elaboration de la solution solide monocristalline Bi₄₀ Te₅₄Se₆ par
les méthodes "Bridgman" et "Travelling Heater Method". Influence de
la méthode d'élaboration sur les propriétés thermoélectriques".**

en vue de l'obtention du titre de :

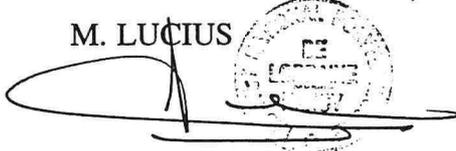
**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE**

Spécialité : **"SCIENCES & GENIE DES MATERIAUX"**

Fait à Vandoeuvre le, **16 Octobre 1995**

Le Président de l'IN.P.L.,

M. LUCIUS



Résumé :

Ce travail porte sur la croissance cristalline et la caractérisation de la solution solide $\text{Bi}_{40}\text{Te}_{54}\text{Se}_6$ de type n, dopée au brome ou avec excès de tellure, afin de connaître les paramètres essentiels qui influent sur les propriétés thermoélectriques.

L'étude de lingots cristallisés par la méthode Bridgman-Stockbarger a mis en évidence une inhomogénéité en composition, mais a permis de définir les coefficients de distribution du brome et du tellure en excès. Dans le but d'améliorer l'homogénéité et la qualité cristalline des lingots, nous avons effectué à partir d'un germe, la croissance par la méthode "Travelling Heater Method" (THM) de monocristaux non dopés. Pour cela, nous avons complété le diagramme de phase ternaire, du côté riche en tellure, en déterminant la courbe d'isoconcentration correspondant à la composition de la solution solide étudiée. Des échantillons T.H.M. sont amenés à la composition du solidus par des recuits de saturation en tellure entre 565 et 588 °C. La ligne solidus est exprimée en terme de concentration de porteurs en fonction de la température de recuit.

La caractérisation de ces échantillons, par mesure du coefficient de Seebeck, de la résistivité électrique et de la conductivité thermique nous a permis de déterminer le facteur de mérite maximal : $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Des lingots T.H.M. homogènes, dopés au brome et de très bonne qualité cristalline ont également été élaborés. Le facteur de mérite est égal à $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ pour 10^{19} atome de brome par cm^3 . Cette étude a montré l'intérêt de la méthode T.H.M. pour effectuer la croissance de solutions solides ternaires dont la composition est bien définie du point de vue thermodynamique.