



HAL
open science

Synthèse et caractérisation microstructurale de poudres nanométriques à base de Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 : contribution à l'état de l'art des nanocomposites thermoélectriques

Voravit Kosalathip

► To cite this version:

Voravit Kosalathip. Synthèse et caractérisation microstructurale de poudres nanométriques à base de Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 : contribution à l'état de l'art des nanocomposites thermoélectriques. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008. Français. NNT : 2008INPL033N . tel-01753021

HAL Id: tel-01753021

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01753021>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Ecole Doctorale EMMA Energie, Mécanique, Matériaux - ED 409

Laboratoire de Physique des Matériaux - UMR 7556

École Nationale Supérieure des Mines de Nancy

THÈSE

présentée par

Voravit KOSALATHIP

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

Spécialité : Science et Ingénierie des Matériaux

**Synthèse et caractérisation microstructurale de poudres
nanométriques à base de Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 : contribution à
l'état de l'art des nanocomposites thermoélectriques**

Soutenue le 10 juillet 2008

Membres du Jury :

Mme :	C. BOULANGER	Présidente
Mme :	M. DINESCU	Rapporteur
Mr :	D. SMITH	Rapporteur
Mr :	B. LENOIR	Examineur
Mme :	A. DAUSCHER	Examineur

Remerciements

This work has been performed at Laboratoire de Physique des Matériaux (UMR 7556) in Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy.

First I would like to sincerely thank my advisor, Dr Anne DAUSCHER, for giving me the opportunity to work on this project, for all her help and support that made this PhD work possible. I could not have finished this work without her constant support and advice. She was always available when I needed some help in the laboratory and in the everyday life. I am especially thankful for her understanding at times of difficulty. Today's success in my education would have never come true without her.

For my examination committee.

I am very grateful to my jury members for their valuable time and effort to be in my PhD examination committee.

Pr Clotilde BOULANGER, Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux from Université Paul Verlaine (Metz), France.

Dr Maria DINESCU, Department of Lasers, Institute of Atomic Physics, National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics (Bucarest), Romania.

Pr David SMITH, Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes (GEMH), Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (Limoges), France.

Dr Bertrand LENOIR, Laboratoire de Physique des Matériaux, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy, France.

Dr Anne DAUSCHER, Laboratoire de Physique des Matériaux, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy, France.

For all supports from people at the Ecole des Mines, Nancy, France.

I would like to thank Pr Michel VERGNAT, head of the laboratory, and Pr Hubert SCHERRER, head of the thermoelectric team, for hosting and allowing me to use several equipments in the laboratory,

Dr Bertrand LENOIR for comments and suggestions of several techniques in thermoelectric measurement properties during the course of my research,

Sylvian WEBER for helping me in many ways and who made my difficult life in France to become easier,

Sylvie MIGOT for the guiding in using transmission electron microscope and the work she performed for me,

Pascal MARTIN who always helped me in the polishing and cutting the materials,

Dr Véronique DA ROS and Xavier for their help in the reading and fulfilling of many official documents and in many technical aspects in the laboratory,

Christophe CANDOLFI for his original and useful earlier experiment results,

Clément KOUADIO from Côte d'Ivoire for being my partner every times when I needed to work during holidays,

Marie-Cécile DE WEERD, Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et Métallurgie, for several advice in X-ray diffraction technique,

Dr Juliusz LESZCZYNSKI and Dr Krzysztof MARS from Poland during their post-doctoral position at the Laboratoire de Physique des Matériaux, for many discussions about several techniques used with thermoelectric materials.

For all people working on financial support.

I would like to thank the Cooperative Research Network in Physics (CRNP), Commission on Higher Education Thailand for financial support through my PhD project.

Ms Nareenush SMATI, from the Royal Thai Embassy in Paris for facilitating me of all scholar official documents.

Ms Suchada RUNGSINAN, Ministre de l'Education for her suggestions during visiting Thai students in France.

I would also like to give a special thank to Ms Inthira SRIPICHAJ from Physics Department, King Mongkut's University of Technology Thonburi for introducing and supporting me to get the grant from CRNP,

and to Ms Taswal KUMPEERAPUN who introduced and guided me to study in the field of physics of materials.

Finally, I am grateful to my parents and to my wife Sarinna, for their love and supports during my studying in France.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : Généralités	5
I.1) Introduction	6
I.2) Brève historique de la thermoélectricité	6
I.3) Les effets thermoélectriques	8
I.3.1) L'effet Seebeck	8
I.3.2) L'effet Peltier	8
I.3.3) L'effet Thomson	8
I.4) La conductivité thermique dans les solides	9
I.5) Le facteur de mérite	10
I.6) Les dispositifs thermoélectriques	12
I.7) Les matériaux thermoélectriques	13
I.7.1) Les matériaux conventionnels	13
I.7.2) Les nouveaux matériaux	15
I.7.2.1) Les matériaux massifs	15
I.7.2.2) Les matériaux de dimension réduite	20
I.7.2.3) Les matériaux massifs nanocomposites	24
I.8) Quelques propriétés du tellure de bismuth et de ses alliages	25
I.9) Conclusion	29
CHAPITRE II : Synthèse de nanoparticules de BiTeSbSe par laser impulsionnel en milieu liquide et mise en forme des nanocomposites	31
II.1) Introduction	32
II.2) Interaction laser matière	33
II.2.1) Ablation laser de solides sous vide ou sous atmosphère gazeuse (PLD)	35
II.2.2) Ablation laser de solides en milieu liquide (PLAL)	37
II.2.3) Exemples de production de nanoparticules par PLAL	39
II.3) Synthèse de poudres nanométriques de BiTeSbSe par PLAL	39
II.3.1) Etat de l'art	40
II.3.2) Le laser Nd :YAG	42
II.3.3) Préparation des poudres de taille micrométrique initiales	45
II.3.4) Synthèse des nanoparticules en bouteille	46

II.3.5) Développement d'une cellule de synthèse	48
II.3.6) Récupération des poudres	54
II.4) Synthèse des matériaux nanostructurés et nanocomposites	55
II.4.1) Mélange des poudres pour la préparation des nanocomposites	55
II.4.2) Mise en forme des matériaux nanostructurés et nanocomposites	56
II.4.2.1) Pressage à froid	56
II.4.2.2) Spark plasma sintering (SPS) ou frittage flash	57
II.5) Synthèse de matériaux massifs économiquement attractive	60
II.5.1 Préparation des matériaux	60
II.5.2 Mise en forme des matériaux par pressage uniaxial à chaud	62
II.6) Conclusion	65

CHAPITRE III : Caractérisation microstructurale des nanopoudres et des matériaux densifiés **67**

III.1) Introduction	68
III.2) Méthodes de caractérisation	68
III.2.1) Diffraction des rayons X	68
III.2.2) Microscopie électronique à balayage	70
III.2.3) Microscopie électronique en transmission	72
III.3) Poudres préparées en bouteille	74
II.3.1) Influence du nombre de tirs	74
III.3.1.1) Cas particulier : un seul tir	74
III.3.1.2) 9000-36000 tirs	78
III.3.2) Influence de la distance lentille-fond de récipient	79
III.3.3) Influence de la longueur d'onde	83
III.3.4) Influence de la nature du matériau	83
III.3.4.1) Morphologie et taille	84
III.3.4.2) Structure cristallographique	86
III.3.5) Influence de la taille initiale des particules	86
III.4) Poudres préparées en cellule	88
III.4.1) Formation de nanotubes ou de nanobâtonnets	89
III.4.2) Formation de nanobilles	90
III.4.3) Formation d'assemblages particuliers	91
III.5) Matériaux nanocomposites consolidés par pressage à froid	93
III.5.1) Densité	93
III.5.2) Structure cristallographique	93
III.6) Matériaux nanocomposites consolidés par frittage flash	98

III.7)	Matériaux microstructurés consolidés par pressage à chaud	100
III.7.1)	Densité	100
III.7.2)	Morphologie	101
III.7.3)	Structure cristallographique	101
III.8)	Conclusion	102
CHAPITRE IV : Propriétés de transport des matériaux densifiés et applications		103
IV.1)	Introduction	104
IV.2)	Systèmes de mesure des propriétés de transport	104
IV.2.1)	Résistivité électrique	104
IV.2.2)	Pouvoir thermoélectrique	106
IV.2.3)	Conductivité thermique	107
IV.3)	Propriétés de transport des matériaux nanostructurés et nanocomposites	109
IV.3.1)	Résistivité électrique	109
IV.3.2)	Pouvoir thermoélectrique	112
IV.3.3)	Conductivité thermique	113
IV.3.4)	Facteur de mérite	113
IV.4)	Propriétés de transport des matériaux préparés par pressage à chaud	114
IV.5)	Fabrication et test d'une hétéro-jonction pn avec les nanopoudres	115
IV.5.1)	Fabrication de l'hétéro-jonction pn	116
IV.5.2)	Technique de mesure des caractéristiques de l'hétéro-jonction pn	117
IV.5.3)	Test de l'hétéro-jonction pn	118
IV.6)	Conclusion	119
CONCLUSION GENERALE		123
BIBLIOGRAPHIE		127
ANNEXE 1		135
ANNEXE 2		145
ANNEXE 3		147

INTRODUCTION GENERALE

Aujourd'hui, nos sources d'énergie primaires sont des combustibles fossiles, dont les réserves s'épuisent à une vitesse effrayante. Selon certains, si notre consommation se poursuivait à la vitesse actuelle, la fourniture en combustible fossile pourrait s'achever avant la fin du siècle. D'autre part, dans le contexte environnemental, les scientifiques ont depuis longtemps mis en garde les gouvernements respectifs des dommages causés à l'environnement suite à la combustion de ces matériaux fossiles.

Le développement de matériaux thermoélectriques plus performants pour la conversion d'énergie à l'état solide (conversion d'énergie électrique en énergie thermique par effet Peltier ou conversion d'énergie thermique en énergie électrique par effet Seebeck) pourrait contribuer favorablement au développement durable en réduisant notre dépendance en énergie fossile et en permettant de mettre à profit les vastes quantités d'énergie perdue tous les jours dans notre atmosphère pour constituer une autre source d'énergie alternative. Les modules thermoélectriques présentent de nombreux avantages comme l'absence de parties mobiles, ce qui conduit à des dispositifs silencieux et fiables qui peuvent opérer a priori indéfiniment sans besoin de maintenance, ainsi que l'absence d'utilisation de fluides nocifs pour l'atmosphère. L'inconvénient majeur est le faible rendement, ce qui a cantonné jusqu'à présent les applications thermoélectriques à des niches technologiques où les avantages, notamment pour des utilisations dans des endroits difficilement accessibles à l'homme, prévalent sur cet inconvénient. Si des matériaux plus performants voient le jour, les perspectives d'applications sont nombreuses, non seulement pour des macro-dispositifs mais aussi pour des micro-dispositifs, micro-générateurs pour l'alimentation de l'électronique portable et micro-refroidisseurs pour le refroidissement localisé des puces. En effet, l'évacuation de la chaleur est un point crucial pour l'électronique si la technologie veut progresser en augmentant la fréquence d'horloge et en augmentant la densité de composants. L'utilisation d'un système de refroidissement interne serait le bienvenu.

La recherche de matériaux thermoélectriques innovants a connu un essor considérable ces dix dernières années. Plusieurs voies ont été explorées, notamment la recherche d'objets de faible dimension, de la taille de quelques nanomètres, qui conférerait au matériau des

propriétés chimiques et physiques particulières liées à cette taille. Dans les matériaux nanostructurés, le transport des électrons et des phonons peut différer de manière significative par rapport au transport dans un matériau massif, suite aux effets de confinement quantique et à la présence de nombreuses interfaces. Par exemple, la conductivité thermique est fortement diminuée dans des super-réseaux ou des matériaux nanocomposites contenant une certaine quantité de particules de taille nanométrique dans une matrice de particules de taille micrométrique, suite à la diffusion des phonons. Ceci produit un effet désirable sur les performances thermoélectriques.

L'objectif final de ce travail était de voir l'influence de la nanostructuration ou de l'utilisation de nanocomposites sur les propriétés de transport (résistivité électrique, pouvoir thermoélectrique, conductivité thermique). Une étape importante a été la fabrication de ces matériaux nanostructurés et nanocomposites et surtout la synthèse contrôlée (taille et composition) des nanopoudres qui les composent tout ou en partie. Pour la préparation de ces nanopoudres, nous avons utilisé une nouvelle voie de synthèse, la fracturation laser de poudres micrométriques en milieu liquide. Une part importante de notre temps a été consacrée à la réalisation d'une cellule de synthèse des nanopoudres pour produire des poudres avec un certain rendement, et ensuite à leur caractérisation microstructurale. Les matériaux avec lesquels nous avons travaillé sont des semiconducteurs de type n $(\text{Bi}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ et de type p $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$, matériaux actuellement les plus performants pour des applications au voisinage de la température ambiante. Les nanopoudres et la matrice sont constituées des mêmes types de matériaux.

En parallèle, je me suis aussi investi dans la mise en œuvre d'une méthode d'élaboration simple et peu coûteuse de matériaux massifs polycristallins microstructurés à base de tellure de bismuth et d'antimoine. Cette méthode, conduisant à des matériaux ayant de bonnes performances, pourra être développée en Thaïlande après mon retour. Les matériaux seront ensuite utilisés pour fabriquer économiquement des modules thermoélectriques viables.

Ce travail de thèse comporte quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à des généralités, essentiellement bibliographiques, où nous décrirons brièvement les effets thermoélectriques et introduirons le facteur de mérite

adimensionnel ZT , indicateur des performances d'un matériau. Nous parlerons ensuite des matériaux thermoélectriques et des avancées les plus significatives de ces quinze dernières années. Nous donnerons ensuite quelques propriétés chimiques et physiques des matériaux massifs avec lesquels nous avons travaillé.

Le second chapitre porte essentiellement sur la méthode de synthèse des nanopoudres et à leur mise en forme. Après une brève partie où nous décrirons les phénomènes entrant en jeu dans l'interaction laser-matière, nous entrerons dans le vif du sujet avec la synthèse des poudres par fracture laser en milieu liquide de poudres de taille micrométrique, d'abord dans un petit récipient pour établir les meilleures conditions opératoires puis dans une cellule que nous avons développée. Après récupération des poudres, nous expliquerons comment ont été synthétisés les matériaux nanostructurés et nanocomposites massifs (pressage à froid, frittage flash). La dernière partie est consacrée à la synthèse des matériaux à matrice micrométrique.

Le troisième chapitre est dédié à la caractérisation microstructurale des nanopoudres et des matériaux massifs synthétisés. Après un bref rappel des méthodes de caractérisation utilisées (diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et en transmission), nous donnerons les résultats des analyses effectuées d'où nous ressortirons les conditions optimales de préparation quant à l'obtention de particules dont la distribution en taille est la plus étroite et à la composition souhaitée. Nous verrons ensuite si ces propriétés sont restituées dans les matériaux massifs nanostructurés, microstructurés et nanocomposites.

Le quatrième chapitre est dévolu à la caractérisation physique des matériaux massifs préparés et aux applications potentielles de ces matériaux et des nanopoudres. Nous décrirons d'abord les différentes méthodes de mesure des propriétés de transport à la température ambiante. Nous donnerons ensuite les résultats préliminaires des mesures pour les différents types de matériaux massifs et ferons une analyse succincte par rapport aux résultats de la littérature. Nous décrirons enfin un test de faisabilité d'une hétéro-jonction pn à partir des nanopoudres synthétisées.

Nous finaliserons ce manuscrit par la liste des références bibliographiques, une conclusion et des perspectives et quelques annexes.

CHAPITRE I

Généralités

- I.1) Introduction
- I.2) Brève historique de la thermoélectricité
- I.3) Les effets thermoélectriques
 - I.3.1) L'effet Seebeck
 - I.3.2) L'effet Peltier
 - I.3.3) L'effet Thomson
- I.4) La conductivité thermique dans les solides
- I.5) Le facteur de mérite
- I.6) Les dispositifs thermoélectriques
- I.7) Les matériaux thermoélectriques
 - I.7.1) Les matériaux conventionnels
 - I.7.2) Les nouveaux matériaux
 - I.7.2.1) Les matériaux massifs
 - I.7.2.2) Les matériaux de dimension réduite
 - I.7.2.3) Les matériaux massifs nanocomposites
- I.8) Quelques propriétés du tellure de bismuth et de ses alliages
- I.9) Conclusion

I.1 Introduction

Cela fait maintenant près de deux siècles que la thermoélectricité a été développée dans le monde entier depuis que Seebeck eut découvert le premier effet thermoélectrique en 1821. Les avantages des dispositifs thermoélectriques ont été reconnus à la fois pour leur utilisation dans notre vie quotidienne et dans des technologies de pointe comme les missions spatiales lointaines. Les effets thermoélectriques peuvent être utilisés soit pour refroidir, soit pour générer du courant.

La génération de courant apparaît comme une alternative intéressante pour soulager les problèmes énergétiques de notre monde actuel, en mettant à profit la transformation des énormes quantités de chaleur perdue dégagées par exemple par les voitures, les chaudières, les incinérateurs, ... en énergie utile. Les générateurs thermoélectriques pourraient remplacer judicieusement d'autres systèmes de génération de courant, pour des applications bien ciblées.

Le refroidissement thermoélectrique est aujourd'hui principalement utilisé pour le refroidissement de petits volumes (glacières alimentaires et médicales, mini-bars, caméra CCD,...). En effet, les matériaux développés à ce jour ne sont pas encore suffisamment efficaces pour égaler les performances des produits nocifs à l'environnement que sont les composés fluoro-carbonés utilisés dans nos réfrigérateurs domestiques. Les avantages des dispositifs thermoélectriques sont aussi reconnus dans le domaine de la microélectronique, notamment pour le refroidissement localisé d'unités de puissance ou de lasers.

Durant ces quinze dernières années, les développements en thermoélectricité se sont grandement focalisés vers la recherche de nouveaux matériaux plus performants. Deux principales voies ont été engagées : la recherche de nouveaux matériaux massifs d'une part et les systèmes de dimension réduite (couches minces, fils quantiques) d'autre part. Ces derniers représentent une nouvelle classe de matériaux avec des propriétés peu communes et différentes de celles des matériaux massifs, résultant des effets de confinement quantique et de l'augmentation de la densité d'interfaces. Ces trois dernières années, les deux voies se sont quelque peu rejointes avec l'émergence de la nano-structuration dans des matériaux massifs.

I.2 Brève historique de la thermoélectricité

Un résumé des développements historiques de la thermoélectricité est présenté dans le tableau 1.

Année	Développement
1821	Le premier effet thermoélectrique a été découvert par Thomas Johann Seebeck, qui a mis en évidence qu'un circuit fermé formé de deux métaux de nature différente faisait dévier l'aiguille d'une boussole quand l'une des jonctions était placée à une température différente [Seebeck T.J. 1822].
1834	Jean Charles Athanase Peltier a découvert un autre effet thermoélectrique, la réfrigération [Peltier J.C.1834].
1851	William Thomson (feu Lord Kelvin) a publié une explication complète des effets Seebeck et Peltier et a décrit leur corrélation [Thomson W. 1851].
1910	Edmund Altenkirch a suggéré le concept du facteur de mérite. Il a montré que les bons matériaux thermoélectriques devaient posséder un fort coefficient Seebeck, une conductivité électrique élevée et une faible conductivité thermique [Altenkirch E. 1909, 1911].
1931	Lars Onsager a développé la base générale de la thermodynamique des processus irréversibles [Onsager L. 1931].
1949	Abram Ioffe a proposé que les matériaux semi-conducteurs dopés sont les meilleurs candidats pour être des matériaux thermoélectriques, la conductivité thermique de réseau pouvant y être réduite de manière significative sans pour autant beaucoup provoquer la détérioration des autres paramètres thermoélectriques [Ioffe A.F. 1957].
1954	Julian Goldsmid a été le premier à identifier le tellure de bismuth comme matériau pour la réfrigération thermoélectrique et a montré que des refroidisseurs thermoélectriques pouvaient atteindre zéro degré Celsius [Goldsmid H.J. 1954].
1993	Lyndon Hicks et Mildred Dresselhaus ont prédit qu'une augmentation significative du facteur de mérite pouvait être atteinte dans des puits quantiques de super-réseaux [Hicks L.D. 1993a-c, 1996].
1995	Glenn Slack a introduit de nouveaux critères de sélection d'un bon matériau thermoélectrique et a développé la notion de "Phonon Glass Electron Crystal". Ce matériau devrait posséder les propriétés thermiques d'un verre et les propriétés électriques d'un crystal [Slack G.A. 1995].

Tableau I.1 Années et auteurs des principales avancées en thermoélectricité

I.3 Les effets thermoélectriques

I.3.1 L'effet Seebeck

L'effet Seebeck se rapporte à la production d'une force électromotrice quand deux matériaux différents A et B sont reliés ensemble en un point et qu'une différence de température est maintenue à leur liaison [Seebeck T.J. 1822]. La tension qui en résulte est proportionnelle à la différence de température entre les jonctions chaude et froide. Le coefficient Seebeck encore appelé pouvoir thermoélectrique du matériau, α_{AB} , exprimé en V/K, est le rapport de la tension dV créée sur le gradient de température dT , selon l'équation I-1.

$$\alpha_{AB} = \frac{dV}{dT} \quad (\text{I-1})$$

I.3.2 L'effet Peltier

En 1834, Peltier a découvert un autre effet thermoélectrique [Peltier J.C.1834]. Il a montré que quand deux métaux A et B de nature différente sont reliés ensemble et qu'un courant, I , passe à travers la jonction, de la chaleur, Q , est absorbée ou produite à cette jonction, selon la direction du courant. Le coefficient Peltier, π_{AB} , exprimé en V, est défini comme étant le rapport de la chaleur émise sur le courant, selon l'équation I-2.

$$\pi_{AB} = \frac{dQ}{dI} \quad (\text{I-2})$$

$$\pi_{AB} = \pi_B - \pi_A \quad (\text{I-3})$$

I.3.3 L'effet Thomson

Ce n'est qu'en 1854 que Thomson fit le lien entre les deux effets précédents et introduisit un troisième effet thermoélectrique, l'effet Thomson. Si une densité de courant, J , passe par un conducteur homogène soumis à un gradient de température $dT(x)/dx$ (où x est

une coordonnée spatiale), la chaleur nette produite ou absorbée dans le conducteur par volume unitaire par seconde, Q est donnée par :

$$Q = \mu J_x \frac{dT(x)}{dx} \quad (\text{I-4})$$

avec μ , le coefficient de Thomson.

Les deux relations de Kelvin (I-5 et I-6) lient le coefficient de Thomson au coefficient Seebeck et le coefficient Seebeck au coefficient Peltier par :

$$\mu = T \frac{d\alpha}{dT} \quad (\text{I-5})$$

$$\pi = \alpha T \quad (\text{I-6})$$

L'effet Thomson est observable dans un seul matériau alors que les effets Peltier et Seebeck nécessitent la présence d'une jonction. A l'exception de l'utilisation des thermocouples pour la mesure de la température, les effets Seebeck et Peltier sont restés sans application pendant plus de cent ans.

I.4 Conductivité thermique dans les solides

Dans les solides, deux contributions majeures interviennent dans le transport de la chaleur et participent à la conductivité thermique totale λ : une contribution résultant des vibrations du réseau (phonons), λ_L , et une contribution due aux électrons, λ_e . La conductivité thermique totale est égale à :

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_L \quad (\text{I-7})$$

Dans les métaux, le grand nombre de porteurs de charge font que la principale contribution à la conductivité thermique totale est la contribution électronique, la contribution phononique (ou de réseau) étant moindre. Selon la loi de Wiedemann-Franz [Goldsmid H.J. 1964], le rapport de la conductivité thermique électronique sur la conductivité électrique, σ , est identique pour tous les métaux à une température donnée, avec :

$$\lambda_e = L\sigma T \quad (\text{I-8})$$

où L est le nombre de Lorentz ($L = 2,44 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$).

Cependant, dans beaucoup de matériaux semiconducteurs, la contribution des phonons à la conductivité thermique est significativement plus forte que la contribution électronique, même pour des concentrations de porteur élevées.

I.5 Le facteur de mérite

En 1911, Altenkirch a montré que de bons matériaux thermoélectriques devaient posséder un coefficient Seebeck élevé pour générer les effets, une forte conductivité électrique pour réduire au minimum le chauffage par effet Joule et une faible conductivité thermique pour contenir la chaleur à la jonction et maintenir un fort gradient de température. Il a réuni ces trois paramètres dans le facteur de mérite Z, un matériau étant d'autant plus performant que Z est élevé.

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} \quad (\text{I-9})$$

où, Z est le facteur de mérite exprimé en K^{-1} ,

α est le coefficient Seebeck (V/K),

σ est la conductivité électrique ($\Omega^{-1}\text{m}$),

λ est la conductivité thermique totale (W/mK).

Z est exprimé en inverse de la température absolue. Une évaluation plus pertinente revient à déterminer le facteur de mérite sans dimension ZT (T est la température de fonctionnement en K) puisque les trois coefficients varient avec la température. Le facteur ZT est donné par :

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} T \quad (\text{I-10})$$

ou encore :

$$ZT = \frac{F_p}{\lambda} T \quad (\text{I-11})$$

où F_p est le facteur de puissance, qui ne dépend que des propriétés électriques du matériau. L'équation I-10 rend compte de la dépendance du facteur de mérite avec les propriétés de transport des solides. Ces trois propriétés de transport sont cependant interdépendantes dans des structures tridimensionnelles et dépendent de la concentration des porteurs de charge (Figure I.1), ce qui fait qu'il est très difficile de modifier une propriété sans en affecter les autres propriétés.

En tenant compte de la relation (I-8), la relation I-10 devient alors :

$$ZT = \frac{\alpha^2}{L \cdot \left(1 + \frac{\lambda_L}{\lambda_e}\right)} \quad (\text{I-11})$$

Cette formule montre clairement que les matériaux présentant de faibles contributions thermiques de réseau, de forts pouvoirs thermoélectriques et des contributions de conductivité thermique électronique élevées sont les plus adaptés pour obtenir des valeurs importantes de ZT.

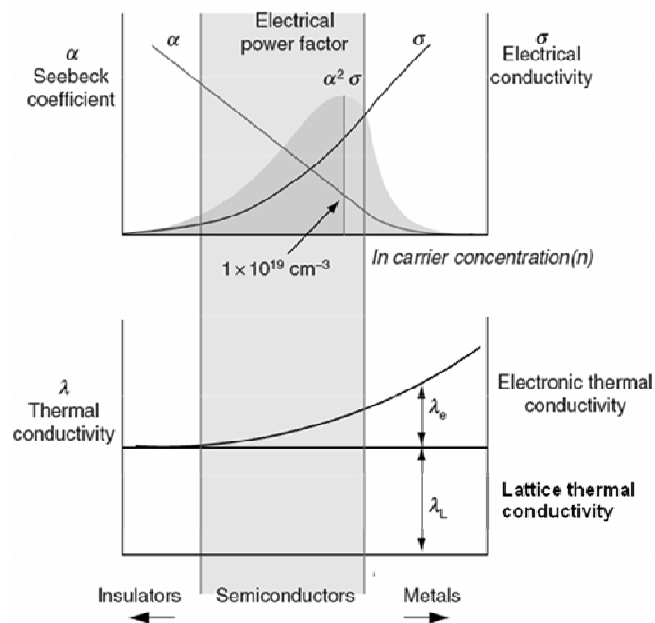


Figure I.1 Représentation schématique des variations du coefficient Seebeck, de la conductivité électrique et du facteur de puissance en fonction de la concentration d'électrons à la température ambiante.

La figure I.1 relate les variations des différents coefficients de transport en fonction de la concentration des porteurs de charge. L'on peut constater que les meilleurs matériaux

thermoélectriques sont les semi-conducteurs fortement dopés, voire les semi-métaux, avec des concentrations de porteurs de l'ordre de 10^{19} porteurs/cm³. En effet, les métaux classiques, bien que présentant de fortes conductivités électriques ont de trop faibles coefficients Seebeck, ce qui les rendent inadéquats pour des applications thermoélectriques. Les isolants possèdent quant à eux une trop faible conductivité électrique.

I.6 Les dispositifs thermoélectriques

La structure élémentaire d'un dispositif thermoélectrique classique est composée de deux branches de matériaux semi-conducteurs (thermocouple), l'un de type p et l'autre de type n branchées électriquement en série et thermiquement en parallèle (Figure I.2). Lorsqu'un courant électrique traverse le système, il apparaît, suite à l'effet Peltier, une différence de température à ses bornes. Selon le sens du courant, de la chaleur peut être absorbée à la jonction froide ou émise à la jonction chaude (Figure I.2a). Ce système fonctionne en mode réfrigération. Inversement, quand une différence de température est appliquée aux bornes du système, il en résulte une tension due à l'effet Seebeck (Figure I.2b) qui peut servir d'alimentation de courant. Ce système fonctionne en mode génération de courant. Un module thermoélectrique (Figure I.2c) est constitué d'un certain nombre de ces couples élémentaires. Selon la taille et le nombre de couples, différentes puissances de sortie et gradients de température pourront être atteints.

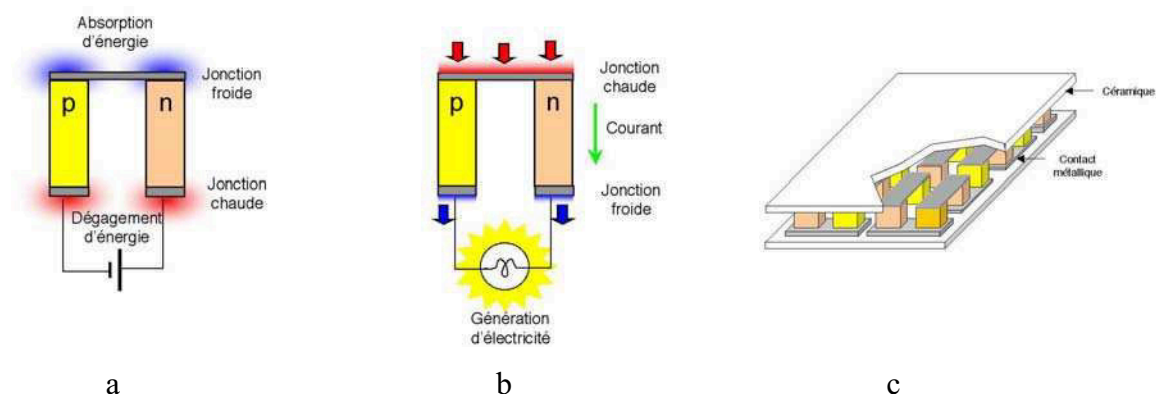


Figure I.2 Représentation schématique d'un couple thermoélectrique constitué d'une branche semi-conductrice de type p et d'une branche de type n, configuré pour la réfrigération (a) ou pour la production d'électricité (b) et d'un module thermoélectrique (c).

I.7 Les matériaux thermoélectriques

I.7.1 Les matériaux conventionnels

Depuis la découverte de Seebeck du premier effet thermoélectrique, de nombreux matériaux ont été envisagés comme matériaux thermoélectriques potentiels. La figure I.3 représente les dépendances en température du facteur de mérite adimensionnel ZT des meilleurs matériaux thermoélectriques conventionnels de type n et de type p. Ce sont tous des semi-conducteurs à faible gap qui possèdent pour la plupart les caractéristiques souhaitables d'un point de vue thermoélectrique, critères établis par le passé par Goldsmid et Douglas [Goldsmith H.J. 1954], Ioffe [Ioffe A.F. 1957] et Goodman [Goodman C.H.L. 1958], à savoir :

- utilisation de composés multi-éléments de masse atomique élevée et à grande maille conduisant à l'obtention d'une faible conductivité thermique de réseau λ_L ,
- utilisation de composés constitués d'atomes ayant une faible différence d'électronégativité conduisant à une augmentation de la mobilité des porteurs de charge,
- utilisation de semi-conducteurs dont la masse effective de densité d'états est élevée au niveau de Fermi afin d'obtenir un coefficient Seebeck élevé,
- utilisation de composés à structure de bandes multi-vallées afin de maximaliser le rapport $(m^*/m_0)^{3/2}\mu$ avec m^* la masse effective réduite des électrons (semi-conducteur de type n) ou des trous (semi-conducteur de type p), m_0 la masse de l'électron dans le vide et μ la mobilité intrinsèque des porteurs de charge,
- avoir, pour une température de travail T , une largeur de bande interdite E_g comprise entre 5 et 10 kT.

Nous pouvons remarquer que chacun des matériaux opère dans une gamme de température particulière. Pour des applications à basses températures, les meilleurs matériaux sont les alliages semi-conducteurs à base de bismuth et d'antimoine. On notera cependant qu'il n'existe pas de matériau présentant des propriétés thermoélectriques de type p similaires à celles des solutions solides Bi-Sb de type n dans cette gamme de température. Pour cette raison, les alliages bismuth-antimoine n'ont pas connu de développement technologique. Pour des températures comprises entre 200 et 400 K, ce sont les composés à base de tellure de bismuth et de tellure d'antimoine (Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3) qui sont les plus adaptés. Ces matériaux

sont les seuls qui aient connu un développement industriel important. Ce sont eux qui constituent, encore aujourd'hui et soixante ans après leur découverte, la partie active des modules commerciaux. Nous décrirons plus en détail leurs propriétés dans le § I.8, ces matériaux faisant l'objet de notre thèse. Au delà de 450 K, les alliages à base de Bi_2Te_3 ne sont plus stables chimiquement. Les composés à base de tellure de plomb (PbTe) sont alors les meilleurs candidats dans la gamme 450-800 K. Ces alliages peuvent former des solutions solides isomorphes avec du sélénure de plomb ou du tellure d'étain, ce qui conduit à diminuer la conductivité thermique à la fois par fluctuation de masse et par augmentation du désordre dans la maille. Ces matériaux ont été employés dans des générateurs thermoélectriques dont la source chaude est un radioisotope (RTG) pour des applications spatiales aux USA et dans les pays de l'ex-Union Soviétique durant la période 1961-1975. Les alliages AgSbTe_2 alliés avec du GeTe , nommés TAGS, conduisent aussi à des valeurs de ZT proches de 0,8 autour de 700 K. Dans la même gamme de température, le disiliciure de fer ($\beta\text{-FeSi}_2$), qui a été largement étudié par Birkholz et ses collègues [Birkholz U. 1958], présente beaucoup plus d'avantages parce qu'il est stable en température, peu coûteux, non toxique et préparé simplement à partir de procédés de métallurgie des poudres. Pour des températures plus élevées, jusqu'à environ 1300 K, ce sont les alliages Si-Ge qui sont les matériaux de choix. Depuis 1976, ils ont définitivement remplacé la famille des matériaux à base de tellure de plomb dans les applications spatiales aux USA [Wood C. 1988].

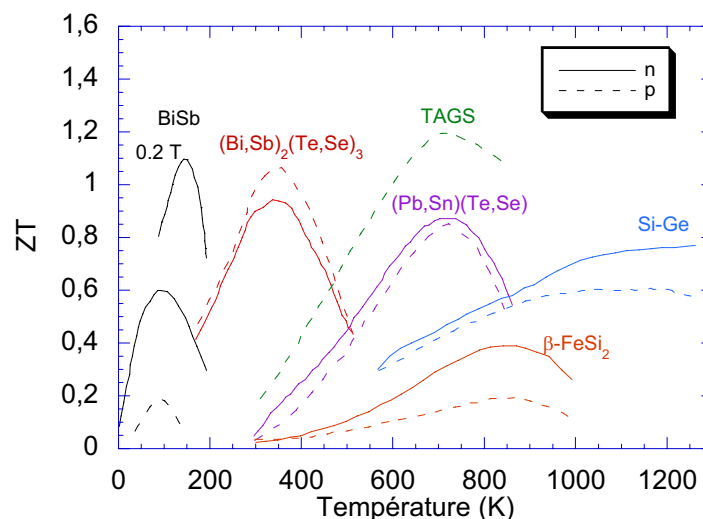


Figure I.3 Représentation schématique des dépendances en température du facteur de mérite adimensionnel ZT pour différents matériaux conventionnels de type n et p.

I.7.2 Les nouveaux matériaux

Nous venons de voir qu'avec les matériaux conventionnels, les valeurs expérimentales de ZT n'excèdent guère l'unité bien qu'aucune limite théorique ne semble exister [Mahan G.D. 1998]. Bien qu'acceptable pour certaines applications spécialisées, cette valeur proche de 1 reste trop faible pour concurrencer économiquement les systèmes de refroidissement ou de génération traditionnels.

Quarante ans après que Goldsmid eut découvert le tellure de bismuth comme matériau thermoélectrique et suite aux problèmes d'énergie et d'environnement, la recherche de nouveaux matériaux performants s'est fortement intensifiée durant ces vingt dernières années et se poursuit actuellement avec l'ambition finale d'identifier des matériaux présentant des ZT de l'ordre de 2-3. Le challenge réside en la modulation des propriétés électriques et thermiques pour améliorer les performances. Deux voies ont été explorées conjointement : la recherche de nouveaux matériaux massifs d'une part et l'utilisation de la nano-structuration d'autre part. Ces deux voies se rejoignent récemment avec l'étude des matériaux massifs nanocomposites.

Dans la suite de cette partie, nous allons brièvement rappeler quelques faits marquants pour ces trois directions de recherche. Le lecteur souhaitant approfondir ces points pourra se référer aux nombreux ouvrages et revues parus récemment [Tritt T.M. 1997, Dauscher A. 2002, Rowe D.M. 2006, Nolas G.S. 2006a, Dresselhaus M.S. 2007, Snyder G.S. 2008].

I.7.2.1 Les matériaux massifs

De plus en plus de nouveaux matériaux massifs thermoélectriques potentiels ont été pressentis et étudiés par différentes équipes de recherche, tels que les skutterudites, les clathrates, les phases semi-Heusler, les phases de Zintl ou encore les oxydes lamellaires.

Les recherches sur les composés à cage (skutterudites, clathrates) font suite au travail précurseur de Slack [Slack G.A.1995]. Il a émis le concept de PGEC (phonon glass electron crystal) stipulant qu'un bon matériau thermoélectrique doit posséder les propriétés thermiques d'un verre et les propriétés électriques d'un cristal, ce qui conduit à tenter de découpler les propriétés électriques des propriétés thermiques. Ce découplage serait possible dans des matériaux dont la structure cristallographique est complexe et qui peuvent accueillir au sein de leur maille, dans une cage, des atomes ou des molécules qui seraient faiblement liés. Ces

éléments permettraient de diffuser efficacement les phonons et ainsi de diminuer la conductivité thermique de réseau, sans pour autant affecter grandement les propriétés électriques.

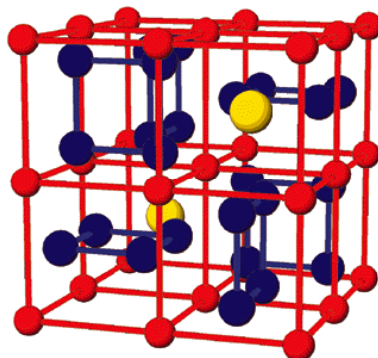


Figure I.4 Structure cristallographique d'une skutterudite MX_3 . Les atomes métalliques M (en rouge) forment un sous-réseau cubique simple. Les pnictogènes X (en bleu) sont arrangés en rectangles plans perpendiculaires entre eux. Deux des huit cubes formés par les atomes M sont vides et peuvent accueillir des atomes remplisseurs (en jaune).

Les matériaux de structure skutterudite de formule générale MX_3 ($M = \text{Co, Rh, Ir}$; $X = \text{P, As, Sb}$) possèdent deux trous dans la maille cubique qui peuvent être remplis même partiellement avec des atomes de nature différente (Figure I.4). Dans cette famille de matériaux, le composé potentiellement le plus intéressant est CoSb_3 . Néanmoins, le facteur de mérite ZT de ce composé, qui possède à 300 K, un facteur de puissance F_P voisin de celui de Bi_2Te_3 , n'est que de l'ordre de 0,02 à cause d'une conductivité thermique trop élevée [Caillat T. 1996]. Différentes approches ont été tentées pour diminuer les propriétés thermiques de la skutterudite binaire CoSb_3 comme le remplissage partiel des cages de la structure cristalline, un dopage approprié sur le site du métal de transition ou sur le site du pnictogène, la formation de solutions solides isoélectroniques, ou encore la nanostructuration. C'est le remplissage partiel des cages qui s'est révélé être le processus le plus performant pour diminuer la conductivité thermique de réseau, vérifiant le principe de Slack [Slack G.A. 1995]. En effet, la présence de ces atomes « remplisseurs », vibrant autour de leur position d'équilibre, conduit à augmenter la diffusion des phonons, rendant le processus plus efficace.

De nombreuses études ont été publiées sur les skutterudites durant cette dernière décennie, à la fois sur des matériaux de type p et des matériaux de type n. De nombreux atomes remplisseurs ont été testés, comme les alcalino-terreux (Ba, Sr et Ca) et les terres rares (Ce, Yb, La, Nd, Eu). Ces matériaux présentent les propriétés thermoélectriques les plus intéressantes dans la gamme de température 600 – 800 K, donc pour des applications en

génération de courant. Les matériaux skutterudites les plus performants obtenus à ce jour sont les composés $\text{CeFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ ($ZT = 1,4$ pour une température de 800 K) [Fleurial J.P. 1996] et $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0,19$, $ZT = 1,2$ pour une température de 650 K) [Nolas G.S. 2000], présentant des conductivités électriques de type p et n, respectivement.

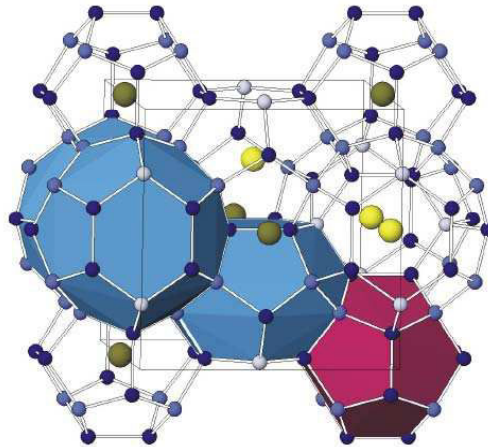


Figure I.5 Structure cristallographique de clathrates de type I mettant en évidence les deux types de cage possible pouvant accueillir des atomes remplisseurs. Elles sont formées de deux dodecaèdres pentagonaux (en rouge) et de six tetrakaïcaédres (en bleu) de plus faible symétrie reliés entre eux par des faces communes dans la maille cubique unitaire. Les atomes remplisseurs résidant dans les grandes et petites cages sont représentés en jaune clair et jaune foncé, respectivement, et les atomes de la structure hôte en bleu.

Les clathrates, notamment celles de type I, font partie d'une autre classe de matériaux récemment étudiée à la fois expérimentalement et théoriquement pour leur potentiel thermoélectrique [Nolas G.S. 2000]. Malgré leurs prometteuses propriétés à haute température, très peu d'études ont porté sur le potentiel de ces matériaux de formule chimique $\text{X}_8\text{III}_{16}\text{IV}_{30}$ ($\text{X} = \text{Eu}, \text{Sr}$ ou Ba , III = élément du groupe 13, IV = élément du groupe 14) dans cette gamme de température. Ces matériaux, comme les skutterudites, possèdent une structure cristalline complexe et des cavités dans la maille cristallographique pouvant accueillir des éléments de nature différente (Figure I.5). Ceci leur confère des propriétés thermiques et électriques fortement désirables d'un point de vue thermoélectrique. Des valeurs ZT voisinant les 0,6-0,9 ont été obtenues dans la gamme de température 700 – 900 K pour des composés de type n $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ et $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. Plus récemment, Saramat et coll. [Saramat A. 2006] ont obtenu une valeur record de 1,35 à 1100 K pour des cristaux de $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ préparés par la méthode Czochralski. Des résultats un peu moins bons ont été obtenus par Christensen et coll. [Christensen M. 2006] avec le même type de matériaux ($ZT = 0,9$ à 1000 K). Ces résultats montrent le potentiel de ces matériaux pour des applications thermoélectriques à hautes

températures. De plus, leurs propriétés ne sont pas affectées par le cyclage thermique démontrant leur stabilité chimique à haute température [Christensen M. 2006].

Les alliages intermétalliques de type semi-Heusler, de formule générale $MM'X$ (M : métal de transition, métal noble, terre rare, M' : métal de transition, métal noble, X : métalloïde sp ou métal) comme le matériau semi-conducteur TiNiSn par exemple présentent aussi un fort potentiel pour des applications à haute température [Hohl H. 1999]. Dans ce composé, les atomes de Ti et de Sn occupent les coins de la structure cfc alors que les atomes de Ni occupent les sites de face (Figure I-6). Comme dans les composés à cage, il est possible de moduler les propriétés électriques et thermiques indépendamment. Par exemple, la substitution sur les sites du Ti et du Ni permettent des fluctuations de masse, ce qui conduit à une réduction de la conductivité thermique alors que la substitution sur les sites du Sn provoque une modification de la concentration des porteurs de charge [Shen Q. 2001]. En général, même si de très bons facteurs de puissance peuvent être obtenus, la conductivité thermique, de l'ordre de 10 W/mK, reste trop élevée pour que le facteur de mérite puisse être compétitif avec celui d'autres matériaux utiles dans la gamme de température 500 – 800 K. Néanmoins, Sakurada et Shutoh [Sakurada S. 2005] ont mentionné une valeur $ZT = 1,4$ à 700 K pour le composé de type n $(Zr_{0,5}Hf_{0,5})_{0,5}Ti_{0,5}NiSn_{1-y}Sb$, résultant d'une forte diminution de la conductivité thermique. Cette valeur n'a cependant jamais pu être reproduite.

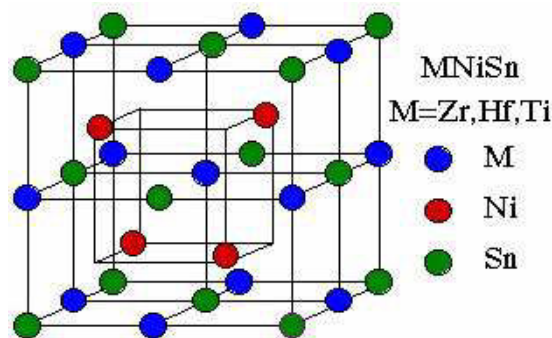


Figure I.6 Maille élémentaire du composé semi-Heusler MNiSn.

Les oxydes, généralement composés d'éléments abondants sur terre, peu chers, peu toxiques et stables chimiquement sous air à haute température ont toujours suscité un vif intérêt pour des applications en génération d'électricité. Néanmoins, les oxydes conventionnels, ZnO - In_2O_3 , $CaMnO_3$, ZnO , n'ont jamais été considérés comme de bons

matériaux thermoélectriques à cause de la trop faible mobilité des porteurs de charge [Fujii T. 2003]. Des propriétés de transport intéressantes obtenues avec des oxydes métalliques lamellaires, comme NaCo_2O_4 [Terasaki I.Y. 1997] et $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [Funahashi R.I. 2000] ont attiré l'attention de la communauté thermoélectrique. Ces composés présentent de fortes valeurs du coefficient Seebeck ($\sim 100 \mu\text{VK}^{-1}$) et de la conductivité électrique ($\sim 5000 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) à température ambiante. Les cobaltites de sodium cristallisent dans une variante de la structure CdI_2 , avec des couches alternatives de CoO_2 et de Na le long de l'axe c (Figure I.7a). Les cobaltites de calcium ont une structure légèrement différente, avec une alternance de couches de CoO_2 hexagonales (type CdI_2) et de couches de Ca_2CoO_3 tétraédriques (type NaCl). Cette alternance de couches résulte en des interfaces fortement distordues et en un désaccord de maille selon l'axe b (Figure I.7b) d'où le nom de ces composés qui sont appelés des "misfit". L'origine des bons résultats concernant le ZT ($Z \sim 1$ au voisinage 1000 K [Funahashi R.I 2000]) résulterait du fait que les couches de CoO_2 , qui possèdent un système d'électrons fortement corrélés, servent au transport électronique alors les couches d'ions sodium ou les couches misfit d'oxyde de cobalt ou d'oxyde de calcium serviraient de régions de diffusion des phonons, conduisant à une faible conductivité thermique. De nombreuses équipes de recherche de par le monde sont actuellement impliquées dans cette thématique.

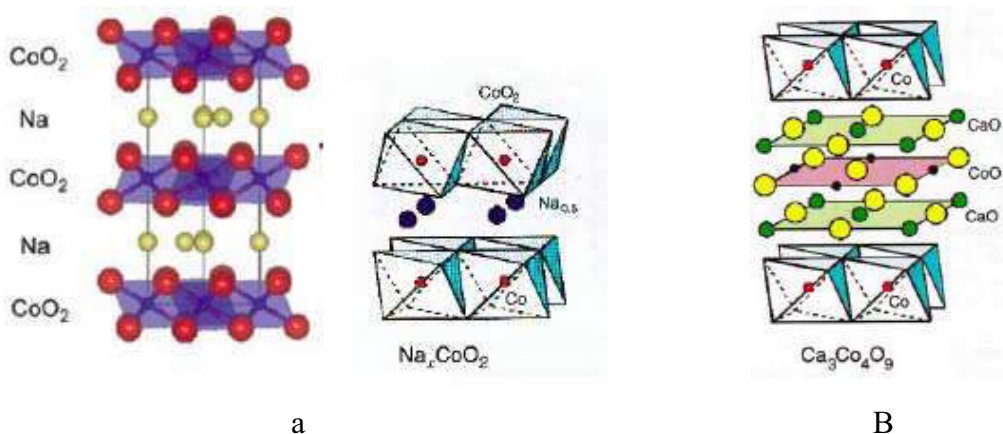


Figure I.7 Représentation schématique de NaCo_2O_4 (a) et $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (b) mettant en évidence la structure lamellaire.

Beaucoup d'autres matériaux thermoélectriques sont actuellement en cours d'investigation.

I.7.2.2 Les matériaux de dimension réduite

La seconde voie dans la recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques performants concerne l'étude de couches minces, de super-réseaux à puits quantiques, de fils quantiques, de boîtes quantiques ou encore d'ajouts de nano-inclusions dans une matrice massive thermoélectrique. L'utilisation de la nano-structuration pour des applications thermoélectriques a été déclenchée par des études théoriques ayant identifié les avantages potentiels de la diffusion des phonons aux interfaces et du confinement quantique des électrons et des phonons. Des travaux expérimentaux sont ensuite venus confirmer les travaux théoriques montrant l'effet bénéfique d'une réduction de la dimension sur les propriétés de transport.

Hicks et Dresselhaus [Hicks L.D. 1993a-c, 1996] ont montré théoriquement que les matériaux de basse dimension offrent de nouvelles opportunités de manipuler les propriétés des électrons et des phonons d'un matériau donné. L'introduction d'un nouveau paramètre, la variable taille, va augmenter le nombre de possibilités de moduler ces propriétés. La conductivité thermique peut être fortement diminuée par rapport à celle des matériaux massifs. Deux variables peuvent intervenir : la longueur d'onde et le libre parcours moyen. Quand l'épaisseur des couches (matériaux 2D), le diamètre des fils (matériaux 1D) ou des boîtes (matériaux 0D) devient inférieure au libre parcours moyen des phonons, ceux-ci seront plus fréquemment diffusés que dans un matériau massif et une diminution importante de la conductivité thermique de réseau est attendue résultant de la présence d'un grand nombre d'interfaces [Chen G., 2001, Yang B. 2003]. Un autre effet conduisant à la diminution de la conductivité thermique est le confinement des phonons dans la nanostructure à la fois par la modification des relations de dispersion des phonons ainsi que de l'importance relative des diffusions diffuses par rapport aux diffusions spéculaires aux interfaces [Balandin 1998a,b]. Une diminution de la taille tendant vers le nm conduit aussi à augmenter la densité d'états des porteurs de charge locale par unité de volume au niveau de Fermi (Figure I.8), résultant en une augmentation du coefficient Seebeck. La conductivité électrique n'est quant à elle que sensiblement affectée à cause de la largeur relativement grande de la bande interdite des semi-conducteurs et de la différence entre les libres parcours moyens des électrons et des phonons [Dresselhaus M.S. 2003, Böttner 2006]. La combinaison bénéfique d'une plus faible conductivité thermique et d'un coefficient Seebeck plus élevé implique théoriquement l'obtention d'un ZT plus important dans ces structures de basse dimension que dans les

matériaux massifs.

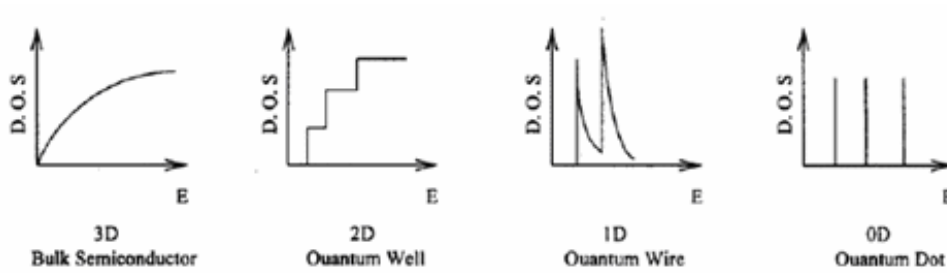


Figure 1.8 Densité d'états au niveau de Fermi pour un semi-conducteur tridimensionnel, un puits quantique bidimensionnel, un fil quantique unidimensionnel et un plot quantique zéro-dimensionnel.

La validation expérimentale des prévisions théoriques a porté sur les différentes structures de basse dimension. En 1987, Yao et coll. [Yao T. 1987] ont montré pour la première fois que la conductivité thermique mesurée dans le plan des couches d'un super-réseau AlAs/GaAs était bien plus faible que celle d'un matériau massif de composition équivalente. En 1994, Chen et coll. [Chen, G.C. 1994] ont mesuré la conductivité thermique dans le plan et perpendiculairement au plan d'un super-réseau de faible période d'une structure laser semiconductrice GaAs/AlGaAs. Ils ont observé une réduction d'un facteur 10 de la conductivité thermique perpendiculairement au plan des couches par rapport à la valeur théorique calculée par la théorie de Fourier. Depuis lors, diverses études ont porté sur la mesure de la conductivité thermique de super-réseaux de matériaux thermoélectriques, à savoir les structures : IV-VI/IV-VI [Caylor J.C. 2005], V-VI/V-VI [Venkatasubramanian R. 2001, Beyer H. 2002], IV-VI/V-VI [Nurnus J. 1999, Peranio N. 2004], GaAs/AlAs [Yao T. 1987], Si/Ge [Lee S.M. 1997, Borca-Tasciuc T. 2000, Zeng G.H. 1999], InAs/AlSb [Borca-Tasciuc T. 2001] et CoSb₃/IrSb₃ [Caylor J.C. 2001]. La plupart des mesures ont été réalisées par la méthode 3ω dans la direction perpendiculaire aux plans des couches. Toutes ont confirmé de manière significative la réduction de la conductivité thermique par rapport à celle du matériau parent massif ou par rapport à des calculs basés sur la loi de Fourier.

La première démonstration expérimentale montrant l'effet de la nanostructuration sur l'ensemble des propriétés a été réalisée par le groupe de T. Harman au MIT (USA) avec des super-réseaux 2D déposés par épitaxie par jets moléculaires sur des substrats de BaF₂ (111). Ces dépôts consistent en une alternance de couches de PbTe qui jouent le rôle de puits quantiques (épaisseur inférieure à 4 nm) et de couches de Pb_{1-x}Eu_xTe jouant celui de barrières.

La variation expérimentale du facteur de puissance en fonction de l'épaisseur des puits suit parfaitement les prévisions théoriques. Des facteurs de mérite ZT_{2D} voisins de 1,2 et 1,5 ont été obtenus à 300 K pour des puits de type n et p, respectivement [Hicks L.D. 1996]. Ces valeurs sont bien plus conséquentes que celles des matériaux massifs correspondants et qui sont égales à 0,45 et 0,35, respectivement. Malheureusement, il ne s'agit là que des performances des puits, le facteur ZT_{3D} tenant compte des barrières étant bien plus faible à cause des flux thermiques parasites au travers des barrières. Des résultats similaires ont été obtenus avec des puits quantiques de Si dans des super-réseaux Si/SiGe [Koga T. 2000]. Des études de transport perpendiculaire aux plans des couches dans des systèmes Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 préparés par dépôt chimique en phase vapeur de composés organo-métalliques sur des substrats de GaAs(100) ont montré une réduction nettement plus significative de la conductivité thermique que celle de la conductivité électrique [Venkatasubramanian R. 2001]. Des valeurs de ZT_{3D} avoisinant 1,7-2,4 et 1,4 ont été obtenues à 300 K pour des matériaux de type p et n, respectivement. Le principe de réduction de la conductivité thermique par la présence d'interfaces est donc démontré. Depuis, il s'est avéré que c'est cet effet qui prévalait nettement sur les effets de confinement quantique visant à augmenter le facteur de puissance.

Des résultats très intéressants ont aussi été obtenus dans des super-réseaux à boîtes quantiques PbSeTe/PbTe/BaF₂(111) et PbSeSnTe/PbTe/ BaF₂(111) préparés par épitaxie par jets moléculaires [Harman T.C. 2000, 2002, 2005]. Dans ces structures, les fines couches de PbSeTe ou PbSeSnTe croissent sous forme de boîtes quantiques à cause de la différence de taille de leurs paramètres de maille et celui de PbTe. Ces boîtes sont régulièrement ordonnées et sont prises en sandwich entre les couches plus épaisses de PbTe. La structure est régulière sur une épaisseur aussi importante que le micron. Des valeurs $ZT = 1,6$ et $3,5$ ont été obtenues à 300 et 570 K, respectivement pour une structure de type n dopée au bismuth. Le matériau de type p, dopé au sodium, présente des valeurs similaires. Ces valeurs exceptionnelles sont dues non seulement à l'augmentation du facteur de puissance mais aussi et surtout à cause de la diminution de la conductivité thermique de réseau.

Ces systèmes modèles constituent des guides pour la fabrication de systèmes performants à plus grande échelle. En effet, la technologie utilisée n'est guère envisageable pour une production de masse. C'est pourquoi, un important axe de recherche s'est développé ces cinq dernières années autour du développement de matériaux massifs nanocomposites, en tentant de conjuguer les avancées technologiques obtenues à la fois avec les nouveaux

matériaux massifs et les systèmes de basse dimension. C'est ce que nous verrons brièvement dans le §I.7.2.3.

Les fils quantiques conduisent théoriquement à de meilleures performances que les systèmes 2D, comme l'ont montré les travaux de Hicks et Dresselhaus [Dresselhaus M.S. 2001]. Le matériau de choix est ici le bismuth car il présente :

- des propriétés de transport, qui bien que moins bonnes que celles des autres matériaux conventionnels puisque c'est un semi-métal, conduisent tout de même à des ZT de l'ordre de 0,4 à température ambiante,
- un très faible recouvrement de bandes ce qui peut conduire à une transformation du bismuth semi-métal en bismuth semi-conducteur si le bismuth est de taille nanométrique,
- un libre parcours moyen des électrons relativement grand, ce qui permet de sonder aisément les effets de taille,
- une forte mobilité des porteurs de charge, ce qui conduit à conductivité électrique élevée,
- une masse atomique élevée résultant en des densités d'états au niveau de Fermi importantes,
- de faibles masses effectives et des ions lourds ce qui est grandement efficace pour abaisser la conductivité thermique.

La transition semimétal/semi-conducteur se produit pour des diamètres des nanofils de l'ordre de 50 nm à 77 K [Lin Y.M. et coll. 2000a,b]. Ce diamètre critique varie avec la température. Quand le bismuth est allié avec de l'antimoine, ce diamètre critique est encore plus grand. Des calculs théoriques sur $Z_{1D}T$ montrent qu'il est possible d'atteindre des valeurs de l'ordre de 2 et de 6 pour des diamètres de 10 et 5 nm, respectivement, pour des nanofils de Bi de type n orientés le long de l'axe trigonal, direction la plus favorable pour obtenir les performances les plus élevées. La situation est moins favorable pour des nanofils de type p ($Z_{1D}T = 0,7$ pour des nanofils de 10 nm de diamètre) à cause de la conduction par les trous au point T de la zone de Brillouin.

Les mesures des propriétés de transport sont particulièrement délicates et seules des valeurs de résistivité électrique et de pouvoir thermoélectrique en fonction de la température et du champ magnétique sont disponibles dans la littérature. Une étude comparative de résultats expérimentaux, obtenus sur plusieurs types de nanofils (méthode de préparation et diamètre différents) par différents groupes de recherche, confirme les prédictions théoriques quant à l'effet bénéfique du confinement quantique sur les propriétés électriques [Dresselhaus M.S. 2006].

I.7.2.3 Les matériaux massifs nanocomposites

L'étude de matériaux thermoélectriques nanocomposites, moins coûteux, plus faciles à manipuler, caractériser, mesurer, façonner et produire à grande échelle pour des applications, constitue la suite logique des travaux précédents : diminution de la conductivité thermique dans des matériaux qui ne sont pas forcément ordonnés. Le but est de développer un matériau possédant de nombreuses interfaces de manière à diminuer la conductivité thermique plus que la conductivité électrique par diffusion des phonons aux interfaces et d'augmenter le pouvoir thermoélectrique plus que la diminution de la conductivité électrique (amélioration du facteur de puissance).

Différents travaux portant sur des matériaux nanostructurés et des matériaux nanocomposites sont mentionnés dans la littérature, montrant l'intérêt de ces approches.

L'influence de la nanostructuration a été testée avec des matériaux conventionnels à base de Bi_2Te_3 et des nouveaux matériaux de structure skutterudite. Nous reviendrons plus en détail sur les premiers dans le chapitre III. Des poudres de taille nanométrique de CoSb_3 , fabriquées soit par chimie douce [Muhammed M. 2006] soit par mécanosynthèse [Bérardan D. 2006], ont été densifiées par pressage à chaud. Les matériaux massifs résultants montrent une conductivité thermique plus faible que celle des matériaux microstructurés. Cependant, des problèmes de stabilité en température ont été relevés, suite au grossissement des particules lors des cycles thermiques à haute température.

Différents travaux concernant les nanocomposites, résultant d'une introduction de particules nanométriques dans une matrice micronique de même composition ou de composition différente, ont fait l'objet de récentes études. Des nanocomposites de Bi_2Te_3 contenant 15 % de nano-poudres de Bi_2Te_3 présentent une augmentation du facteur de mérite, suite à une diminution plus importante de la conductivité thermique que de la conductivité électrique [Zhao X.B. 2006]. L'inclusion de 2 à 15 % de nano-poudres de CoSb_3 dans une matrice de CoSb_3 s'est révélée la plus efficace pour diminuer la conductivité thermique pour une teneur à 5% [Alboni P.N. 2007]. Une étude similaire a été menée récemment par Mi et coll. [Mi J.L. 2007, 2008].

La dispersion de particules de C_{60} dans une matrice de CoSb_3 a conduit à une réduction de 30% de la conductivité thermique [Shi X. 2004]. Cette réduction est de l'ordre de 35% avec l'introduction de nanoparticules de ZrO_2 dans une matrice du composé semi-Heusler ZrNiSn [Huang X.Y. 2004, Chen L.D. 2006]. L'effet est moins prononcé pour des

nanocomposites $\text{CoSb}_3 - \text{ZrO}_2$ [He Z. 2007]. Par contre, des nanocomposites $\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12} - \text{Yb}_2\text{O}_3$ ont montré une augmentation de 20 % du facteur ZT par rapport aux matériaux parents $\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ [Zhao X.Y. 2006]. Il a aussi été montré que l'introduction de nanostructures dans une matrice de SiGe conduisait non seulement à une diminution de la conductivité thermique mais aussi à une augmentation du facteur de puissance due à une augmentation du pouvoir thermoélectrique plus importante celle de la résistivité électrique [Dresselhaus 2007]. Cette étude montre aussi qu'il n'est pas nécessaire que les particules soient régulièrement ordonnées pour abaisser la conductivité thermique.

D'autre part, la présence fortuite de précipités de taille nanométrique riches en AgSb dans une matrice composée de particules de taille micronique s'est aussi révélée être particulièrement bénéfique pour réduire efficacement la conductivité thermique de réseau dans des composés $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$. Ces matériaux de type n, appelés LAST pour lead antimony silver telluride, présentent des valeurs de ZT très élevées allant de 1,2 pour $m = 10$ à 1,7 pour $m = 18$ à 700 K) [Quarez E. 2005]. Les matériaux de type p, de formule générale $\text{Na}_{1-x}\text{Pb}_m\text{Sb}_y\text{Te}_{m+2}$, présentent aussi d'excellentes performances thermoélectriques pour $m = 20$, $x = 0,05$ et $y = 1$ [Poudeu P.F.L. 2006]. Par ailleurs il a été montré que le coefficient Seebeck est augmenté dans des matériaux à base de PbTe contenant des précipités de plomb [Heremans J.P. 2005].

I.8 Quelques propriétés du tellure de bismuth et de ses alliages

Les matériaux avec lesquels nous avons travaillé au cours de cette thèse sont à base de tellure de bismuth (Bi_2Te_3). Nous allons décrire brièvement dans ce paragraphe quelques unes de leurs propriétés remarquables.

Le composé Bi_2Te_3 cristallise dans le système rhomboédrique, groupe d'espace $R\bar{3}m$. La maille peut être plus facilement visualisée dans un système hexagonal avec un empilement de séquences Te(1)-Bi-Te(2)-Bi-Te(1), encore appelées quintets, perpendiculairement à l'axe c (Figure 1.9). Elle contient cinq atomes par maille (deux Bi, trois Te) et est formée de trois quintets. Le long des plans de la structure, les liaisons sont fortes et iono-covalentes alors qu'elles sont faibles et de type van der Waals perpendiculairement. Du fait de la structure lamellaire et de la faiblesse des liaisons Te(1)-Te(1) entre deux quintets, le matériau peut être

aisément clivé le long de ces plans. D'autre part, cette structure lamellaire confère au matériau une forte anisotropie des propriétés de transport. Le facteur de mérite est optimal quand le courant circule dans le plan, perpendiculairement à l'axe trigonal c . Quelques données cristallographiques et physiques sont mentionnées dans le tableau I.2.

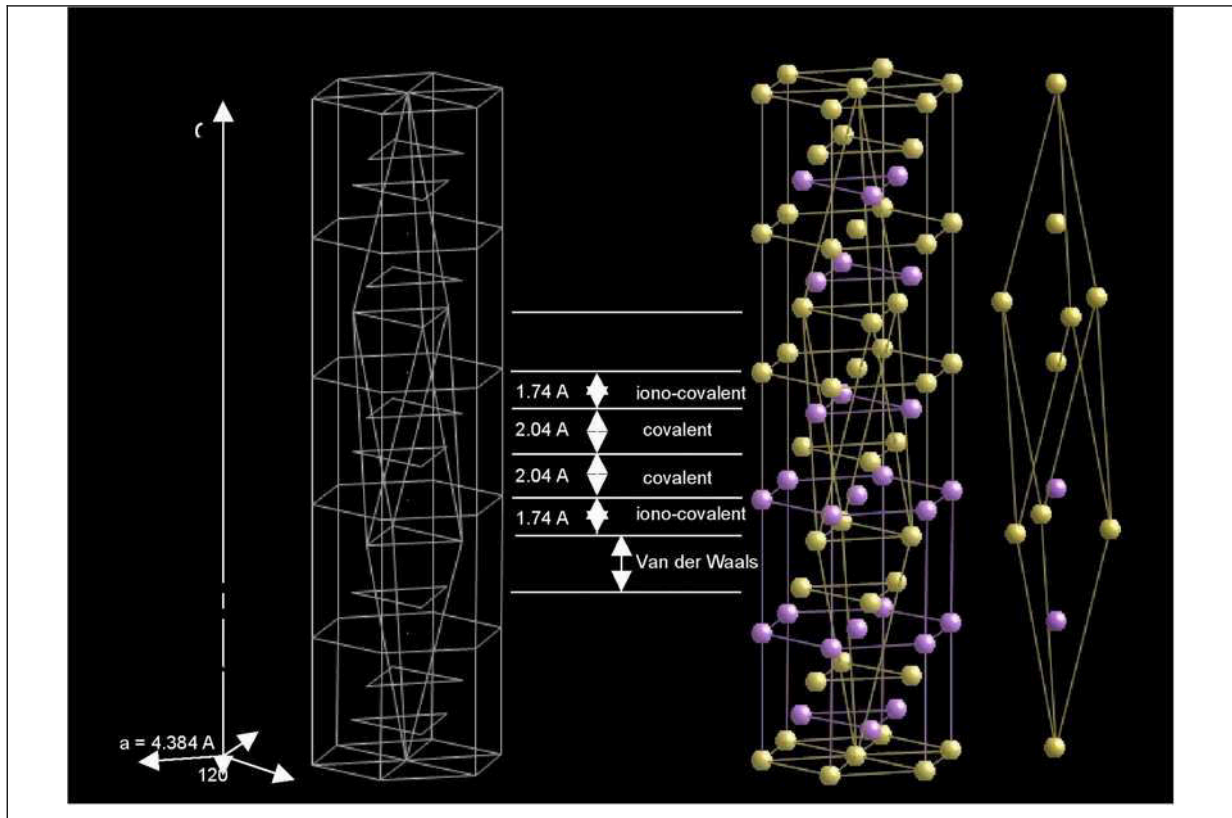


Figure 1.9 Représentation hexagonale de la structure cristalline de Bi_2Te_3 . Cette structure lamellaire peut être aisément clivée le long des plans basals $\text{Te}(1)\text{--Te}(1)$, perpendiculairement à l'axe c . Les atomes de Bi sont en violet et les atomes de Te en jaune.

Le point de fusion de Bi_2Te_3 est de 585°C . Ce matériau a été préparé, en général sous forme monocristalline, par différentes méthodes à partir du matériau fondu (Bridgman, Czochralski, fusion de zone, THM, ...) [Borshcheysky A. 1995]. Ces méthodes sont néanmoins peu adaptées pour une production de masse. Les techniques de métallurgie de poudres, relativement moins coûteuses et plus rapides, permettent d'obtenir des matériaux qui sont polycristallins. Ceux-ci possèdent une meilleure tenue mécanique (pas de plans de clivage) mais leurs propriétés thermoélectriques sont un peu moins bonnes à cause de l'anisotropie des propriétés de transport [Goldsmid H.J. 1989, Simard J.-M. 2003].

Le facteur de mérite est fortement dépendant de la composition. De faibles variations de la stoechiométrie peuvent conduire à de fortes variations de ZT (Figure I.10). Il est donc

crucial de maîtriser la synthèse et de fabriquer des matériaux homogènes. La valeur la plus élevée du facteur de mérite ZT pour les matériaux cristallins Bi₂Te₃ de type p et de type n à la température ambiante est d'environ 0,75 et 0,86, respectivement.

Propriété	Axe	Valeur	Température
Paramètres de maille (maille hexagonale)	a = b	4,3835 ± 0,0005 Å	20°C
	c	30,487 ± 0,001 Å	
Densité		7,859 ± 0,002 g/cm ²	20°C
Coefficients d'expansion thermique	a	112,9 x 10 ⁻⁶ deg ⁻¹	20°C
	c	22,2 x 10 ⁻⁶ deg ⁻¹	
Constantes élastiques	c ₁₁	6.46 x 10 ¹¹ dyne/cm ²	27°C
	c ₁₂	3.58 x 10 ¹¹ dyne/cm ²	
	c ₃₃	4.73 x 10 ¹¹ dyne/cm ²	
	c ₄₄	2.50 x 10 ¹¹ dyne/cm ²	
	c ₁₃	non déterminée	
	c ₁₄	non déterminée	
Chaleur latente de fusion		29,0 ± 1,0 kcal /mole	
Chaleur spécifique	c	36,0 + 1,30.10 ⁻² T - 3,11.10 ⁻⁵ T ² cal.deg ⁻¹ .mole ⁻¹	Jusqu'à 823 K
Chaleur spécifique	c	(20 ± 9)10 ⁻⁵ T + 556(T/θ _D) cal.deg ⁻¹ .mole ⁻¹	T < 2,3 K
Température de Debye θ _D		155,5 ± 3 K	0 K

Tableau I.2 Quelques données concernant Bi₂Te₃ [Goldsmid H.J. 1964].

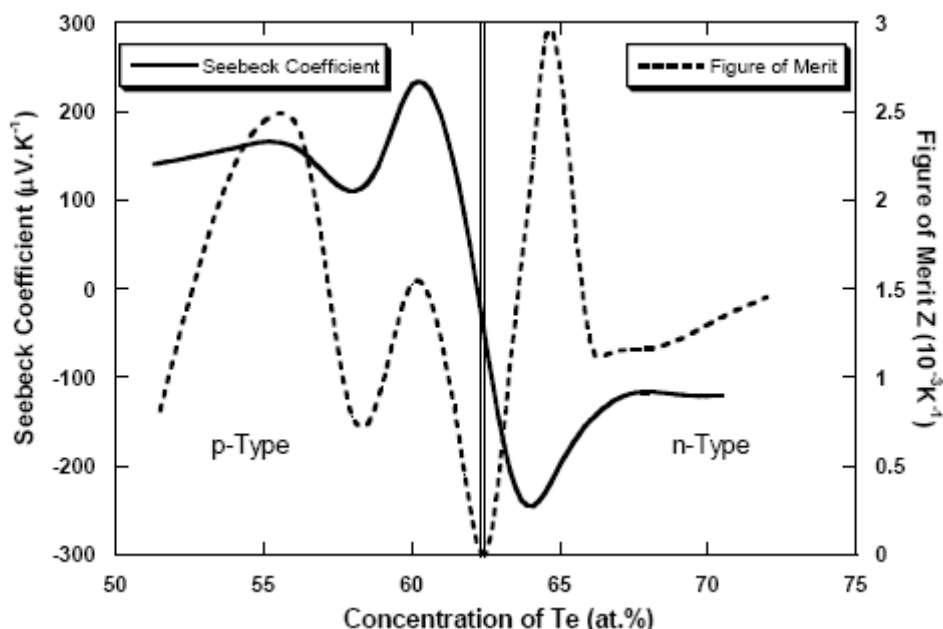


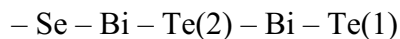
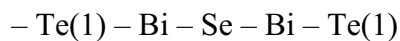
Figure I.10 Variation du coefficient Seebeck et du facteur de mérite Z de Bi₂Te₃ en fonction de la teneur en tellure [Scherrer H. 2006].

Afin d'obtenir de meilleures performances thermoélectriques, de nombreuses expériences ont été menées quant à la formation de solutions solides avec d'autres matériaux ou l'ajout de dopants pour augmenter la concentration de porteurs de charge. En 1956, Ioffe a suggéré que la formation de solutions solides, avec l'ajout à Bi_2Te_3 d'un composé isomorphe comme le tellure d'antimoine (Sb_2Te_3) ou le sélénure de bismuth (Bi_2Se_3), pourrait améliorer le facteur de mérite Z , en réduisant la conductivité thermique sans affecter la résistivité électrique [Ioffe A.F. 1957]. Les tellures de bismuth et d'antimoine possèdent une structure cristalline rhomboédrique alors que l'antimoniure de sélénium est orthorhombique [Yim W.M. 1972].

Dans les alliages $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$, le Bi est remplacé par Sb comme suit :



Dans les alliages $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$, Te(1) ou Te(2) peut être remplacé par Se selon les séquences :



En fait, ni le tellure d'antimoine (Sb_2Te_3) ni le sélénure de bismuth (Bi_2Se_3) n'ont de très bonnes propriétés thermoélectriques à température ambiante. Le fait d'allier l'un ou l'autre ou les deux de ces composés à Bi_2Te_3 conduit à une amélioration de ZT principalement par une réduction de la conductivité thermique de réseau comme cela a été montré en 1958 par Birkholz [Birkholz U. 1958] et en 1959 par Rosi [Rosi F.D. 1959]. Les meilleures performances ont été obtenues pour les alliages dont les compositions sont voisines de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ pour le type p et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ pour le type n avec des facteurs ZT voisins de l'unité à température ambiante. Ce sont ces compositions optimales qui sont utilisées dans des modules commerciaux pour des applications au voisinage de la température ambiante. Dans le tableau I.3, nous avons résumé les propriétés thermoélectriques de ces matériaux conventionnels obtenus à 300 K avec des matériaux monocristallins optimisés quant à la concentration des porteurs de charge et qui ont été fabriqués au laboratoire par la méthode THM. Les mesures ont été effectuées parallèlement aux plans de clivage. Les propriétés sont nettement moins bonnes dans la direction de l'axe c. A température ambiante, le coefficient Seebeck α de ces matériaux est égal à $\pm 190\text{-}230 \mu\text{V/K}$, la résistivité électrique ρ est de l'ordre de $9\text{-}13 \mu\Omega\cdot\text{m}$ et la conductivité thermique de l'ordre de $1,3\text{-}1,6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. On peut

noter que les facteurs de mérite adimensionnels ZT sont quasi équivalents pour les matériaux de type n et de type p.

Composé	Type	c_c 10^{19}cm^{-3}	ρ $\mu\Omega.\text{m}$	α $\mu\text{V}.\text{K}^{-1}$	λ $\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Z 10^{-3}K^{-1}	ZT (T=300K)
$(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$	p	12,8	12,8	225	1,4	2,9	0,87
$(\text{Bi}_{0,225}\text{Sb}_{0,775})_2\text{Te}_3$	p	8,9	8,9	206	1,5	3,2	0,96
$(\text{Bi}_{0,2}\text{Sb}_{0,8})_2\text{Te}_3$	p	10,0	10,0	194	1,3	3,0	0,90
$\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,975}\text{Se}_{0,025})_3$	n	4,4	11,1	- 230	1,7	2,9	0,87
$\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3$	n	4,0	11,1	- 223	1,6	2,8	0,84

Tableau I.3 Propriétés de transport mesurées à température ambiante le long des plans de base pour des monocristaux de type p $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ et de type n $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$. Les valeurs sont celles correspondantes aux facteurs de mérite les plus importants, pour une concentration de porteurs, c_c , optimisée [Scherrer H. 1995].

I.9) Conclusion

Seebeck a découvert le premier effet thermoélectrique avec du bismuth. Ce n'est que bien plus tard, en 1954, que le tellure de bismuth a été identifié pour la première fois comme matériau pour la réfrigération thermoélectrique [Goldsmid H.J. 1954]. Puis les solutions solides à base de tellure de bismuth, tellure d'antimoine et sélénure d'antimoine ont été employées pour améliorer le facteur de mérite du matériau [Ioffe A.F. 1959]. Dans les années 1990, de nouvelles idées ont émergé pour augmenter le facteur de mérite afin de rendre attractive la technologie thermoélectrique et de la placer au titre des énergies renouvelables. De nouvelles classes de matériaux ont été étudiées comme les skutterudites, les clathrates, les phases semi- Heusler, les phases de Zintl et certains types d'oxyde, tous ces matériaux étant essentiellement attractifs pour des applications en génération d'électricité. D'autre part, avec l'avènement des nano-technologies, l'effet bénéfique d'une réduction de la dimension sur les propriétés thermoélectriques a commencé à être exploité. De nombreux travaux ont été stimulés dans ce sens, essentiellement avec des matériaux dit conventionnels. La plupart des améliorations significatives du facteur de mérite thermoélectrique ont été rapportés dans les super-réseaux $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ dans la direction perpendiculaire au plan des couches [Venkatasubramanian R. 2001] et les super-réseaux à plots quantiques $\text{PbTe}/\text{PbTeSe}$ dans le plan des couches [Harman T.C. 2002].

Les bons résultats obtenus avec les matériaux nanocomposites nous ont amené à étudier ce type de composés, en prenant comme matériau des solutions solides à base de tellure de bismuth et d'antimoine et de séléniure d'antimoine, les poudres nanométriques qui seront incluses étant fabriquées par ablation laser en milieu liquide.

CHAPITRE II

Synthèse de nanoparticules de BiTeSbSe par laser impulsif en milieu liquide et mise en forme des nanocomposites

- II.1) Introduction
- II.2) Interaction laser matière
 - II.2.1) Ablation laser de solides sous vide ou sous atmosphère gazeuse (PLD)
 - II.2.2) Ablation laser de solides en milieu liquide (PLAL)
 - II.2.3) Exemples de production de nanoparticules par PLAL
- II.3) Synthèse de poudres nanométriques de BiTeSbSe par PLAL
 - II.3.1) Etat de l'art
 - II.3.2) Le laser Nd :YAG
 - II.3.3) Préparation des poudres de taille micrométrique initiales
 - II.3.4) Synthèse des nanoparticules en bouteille
 - II.3.5) Développement d'une cellule de synthèse
 - II.3.6) Récupération des poudres
- II.4) Synthèse des matériaux nanostructurés et nanocomposites
 - II.4.1) Mélange des poudres pour la préparation des nanocomposites
 - II.4.2) Mise en forme des matériaux nanostructurés et nanocomposites
 - II.4.2.1) Pressage à froid
 - II.4.2.2) Spark plasma sintering (SPS) ou frittage flash
 - II.4.2.2.1) Principes et mécanismes du processus
 - II.4.2.2.2) Appareillage
 - II.4.2.2.3) Préparation des échantillons
- II.5) Synthèse de matériaux massifs économiquement attractive
 - II.5.1 Préparation des matériaux
 - II.5.2 Mise en forme des matériaux par pressage uniaxial à chaud
- II.6) Conclusion

II.1 Introduction

Au cours de cette thèse à caractère essentiellement expérimental ayant pour objectif premier l'étude de nanocomposites thermoélectriques et accessoirement la fabrication d'un module thermoélectrique peu coûteux, nous avons été amenés à utiliser de nombreuses techniques. Il s'agit dans un premier temps de synthétiser le matériau sous forme de poudres de taille nanométrique ou micrométrique, de les caractériser d'un point de vue microstructural, de les densifier afin d'obtenir un matériau massif, de vérifier l'état microstructural des massifs, de mesurer leurs propriétés de transport (conductivités électrique et thermique, pouvoir thermoélectrique) et enfin de les introduire dans des dispositifs thermoélectriques.

Un travail important a été consacré à la préparation et la caractérisation des poudres nanométriques. Nous avons utilisé pour la première fois au laboratoire la méthode d'ablation laser en milieu liquide, technique relativement simple développée depuis une dizaine d'années de par le monde. Elle a essentiellement été appliquée à la production de nano-poudres d'or et d'argent [Simakin A.V. 2004, Sylvestre J.P. 2005]. La voie traditionnelle consiste à partir d'une cible massive immergée dans un milieu liquide et qui est irradiée par un faisceau laser. Une étude préliminaire partant de ce principe a montré la faisabilité d'obtention de nanoparticules cristallisées dont la composition chimique est équivalente à celle du matériau de départ [Candolfi C. 2004]. Néanmoins, le rendement en poudres n'est pas suffisamment élevé pour envisager une production massive. De plus, bien que de nombreuses combinaisons expérimentales aient été étudiées, le composé monophasé semiconducteur de type p n'a jamais pu être obtenu.

Au cours de cette thèse, nous avons appliqué la technique d'ablation en milieu liquide (eau) en partant non pas d'une cible massive mais de poudres de taille micrométrique en espérant améliorer la production en poudres de taille nanométrique. Les matériaux considérés sont des poudres semiconductrices de type n $(\text{Bi}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ et de type p $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$. Nous avons donc développé une nouvelle cellule de synthèse et amélioré notre procédé pour répondre au mieux au cahier des charges.

Les poudres nanométriques, micrométriques ou encore nanométriques + micrométriques ont ensuite été densifiées par différentes méthodes : pressage à froid, pressage uniaxial à chaud ou encore spark plasma sintering (SPS) appelé frittage flash.

II.2 Interaction laser matière

Nous avons mentionné dans le tableau II.1 une brève historique résumant quelques avancées concernant l'avènement de l'utilisation du laser pour produire des couches minces et des nano-particules. Après que Maiman eut fabriqué le premier laser à rubis au début des années 1960 [Maiman T.H. 1960], il a été montré deux ans après, la possibilité de vaporiser de la matière d'une surface solide sous l'impact d'un faisceau laser pulsé grâce à ses grandes puissances crêtes [Brech F., 1962]. L'ablation par laser impulsionnel (PLA pour pulsed laser ablation) peut être classifiée en deux catégories selon le milieu dans lequel a lieu l'interaction laser-matière, i.e. sous vide et sous faible pression gazeuse ou en milieu liquide. Un des grands développements de la PLA a été le dépôt par laser impulsionnel (PLD pour pulsed laser deposition) de couches minces sous vide ou sous atmosphère gazeuse, avec la démonstration de la faisabilité en 1965 par Smith et Turner [Smith H.M. 1965]. Ce n'est que bien plus tard que la PLD va véritablement prendre son envol avec la première réalisation de couches minces de supra-conducteurs à haute température critique « YBaCuO » [Dijkkamp D. 1987]. Les ouvrages de Chrisey et Hubler [Chrisey D.B. 1994] et Eason [Eason 2007] peuvent servir de référence aux lecteurs intéressés.

Année	Evènement
1960	Maiman a construit le premier maser optique en utilisant un barreau de rubis comme milieu émetteur [Maiman T.H. 1960].
1962	Brech et Cross ont utilisé un laser à rubis pour exciter et vaporiser des atomes d'une surface solide [Brech F. 1962].
1965	Smith et Turner ont démontré la possibilité d'utiliser un laser à rubis pour déposer des couches minces [Smith H.M. 1965].
1974	Fox a étudié les ondes de choc générées en milieu confiné par l'interaction d'un plasma laser de forte densité d'énergie ($\sim 1 \text{ GWcm}^{-2}$) sur une surface solide immergée dans de l'eau [Fox J.A. 1974].
1993	Fojtik et Henglein ont montré qu'il était possible de produire des nano-particules par ablation laser d'une cible solide en milieu liquide [Fojtik A. 1993].

Tableau II.1 Quelques avancées concernant le laser depuis le postulat en 1917 de l'émission stimulée énoncé par Einstein.

Dans la technique PLD, un faisceau laser impulsionnel, dont la durée des impulsions est très courte et l'énergie très importante, est focalisé sur la surface d'une cible solide placée dans une chambre sous ultra-vide ou sous ultra-haut-vide. Les impulsions lasers permettent la vaporisation de matériaux sous forme de plasma. Le panache de matière ainsi éjectée perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis pour former un revêtement. Celui-ci contient une grande variété d'espèces chimiques (espèces neutres, atomes, molécules, ions, électrons et agglomérats de particules).

Les phénomènes physiques qui régissent l'interaction laser-matière sont relativement complexes. L'interaction laser-matière est fonction des caractéristiques de la source laser comme la longueur d'onde λ , la durée d'impulsion τ , la densité d'énergie par unité de surface (la fluence), la fréquence de tir, la taille du spot, la répartition spatiale de l'énergie du faisceau, ainsi que des caractéristiques du matériau cible : la nature même (métal, semiconducteur, isolant), le coefficient d'absorption α à la longueur d'onde du laser λ , la conductivité thermique λ , l'état de surface. Au cours de l'interaction entre le faisceau laser et le matériau, on peut considérer trois zones distinctes (Figure II.1) :

1 : le volume de la cible non affecté,

2 : le volume fondu, évaporé ou ablaté,

3 : la région située en amont du point d'impact où va éventuellement apparaître un panache de particules évaporées. Cette troisième région, dans le cas où de la matière est éjectée de la cible, constitue une zone d'absorption pour le rayonnement laser. Le mécanisme d'interaction peut alors devenir du type laser-plasma et plasma-surface.

Au début de l'interaction et en l'absence de plasma au dessus de la surface, l'absorption du rayonnement dans le matériau peut être écrite [Catherinot A. 1991], quelle que soit la longueur d'onde incidente, par la loi de Beer-Lambert :

$$I(z) = I_0(1-R)e^{-\alpha(\lambda)z} \quad (\text{II.1})$$

où I_0 et $I(z)$ sont respectivement les intensités de l'onde incidente et de l'onde à la profondeur z , R le coefficient de réflexion du matériau et $\alpha(\lambda)$ son coefficient d'absorption pour une onde incidente de longueur d'onde λ . La zone du matériau affectée par l'interaction aura une épaisseur égale à :

$$Z_0 = 1/\alpha(l) \quad (\text{II.2})$$

Dans le cas d'un matériau de diffusivité thermique K ($K = \lambda/DC$) où λ est la conductivité thermique, D la masse volumique et C la capacité calorifique, la zone affectée thermiquement Z_1 , au bout d'un temps t , peut être estimée par la relation [Von Allmen M. 1987, Ready J.F. 1971] :

$$Z_1 = 2(Kt)^{1/2} \quad (\text{II.3})$$

Suivant les dimensions comparées de la zone affectée thermiquement et de la profondeur affectée par l'interaction, on a coutume de distinguer deux types extrêmes d'interaction, le processus d'évaporation thermique (cas typique d'une interaction entre un laser IR à impulsion longue et un métal) et le processus d'ablation photochimique (cas typique d'une interaction entre un laser UV à impulsion courte et un polymère). Dans la pratique, on rencontre en général un mélange de ces deux processus fondamentaux.

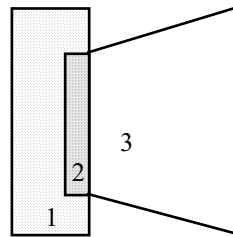


Figure II.1 Zones considérées lors de l'ablation laser

II.2.1 Ablation laser de solides sous vide ou sous atmosphère gazeuse (PLD)

La synthèse de couches minces par PLD, ou plus accessoirement de nanoparticules résultent de l'ablation laser de surfaces solides placées sous vide ou en présence d'une faible couverture gazeuse. Ce milieu influence les phénomènes d'interaction laser-matière en fonction de la pression, de la nature du gaz (composition, masse moléculaire,...) et de la réactivité avec les espèces ablatées. Les processus mis en jeu sont divers, complexes et pour partie encore mal résolus. Différentes étapes successives peuvent être considérées (Figure II.2) :

- l'interaction du faisceau laser avec le matériau résultant en l'ablation de matière,
- la formation d'une couche de Knudsen au voisinage immédiat du matériau,
- l'expansion initiale unidimensionnelle 1D de la matière éjectée et l'interaction éventuelle du nuage de vapeur avec le rayonnement laser jusqu'à la fin de l'impulsion,

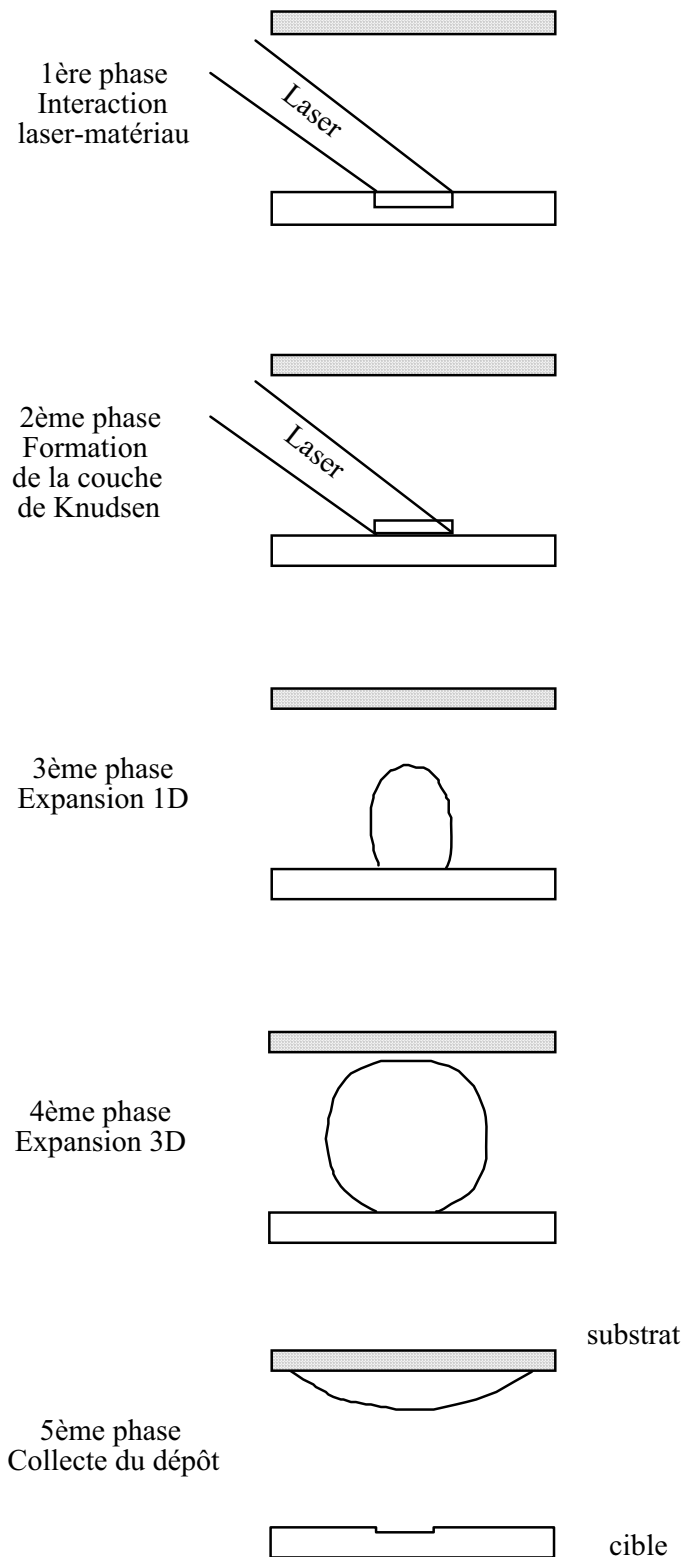


Figure II.2 Les cinq phases temporelles de l'ablation laser sous vide suivant les modèles de Dawson et coll. (1969), Singh et Narayan (1990), Singh et coll. (1990) et Kools et coll. (1992).

- la détente adiabatique du "nuage de plasma" à trois dimensions qui débute après la fin de l'irradiation et de l'expansion 1D,
- la formation d'un dépôt sur un substrat dans le cas de la PLD, résultant de la collecte des espèces émises ou de la collecte des nanoparticules formées sous gaz.

II.2.2 Ablation laser de solides en milieu liquide (PLAL pour pulsed laser ablation in liquids)

La différence la plus importante entre l'ablation laser de cibles solides sous vide ou sous faible pression gazeuse et l'ablation dans un milieu liquide est le confinement du mouvement du plasma dans le liquide. Similairement, un plasma sera formé lors de l'interaction laser matière à la surface du solide (Figure II.3a) mais celui-ci, au lieu de se propager librement, sera confiné dans le milieu liquide et atteindra l'équilibre thermodynamique, ce qui diffère totalement de l'expansion sous vide ou sous faible atmosphère gazeuse.

Les travaux réalisés par le groupe de Fabbro [Berthe L. 1999, 2000, Peyer P. 2000, Sollier A. 2001] ont montré qu'une onde de choc était générée lors de l'expansion adiabatique à la vitesse du son du panache plasma sous atmosphère confinée, quand celui-ci absorbe les dernières parties de l'énergie d'une impulsion laser et reçoit un apport continu des espèces émises par la cible (Figure II.3b). Cette onde de choc va créer une pression supplémentaire dans le panache plasma, ce qui va engendrer une augmentation supplémentaire de sa température. Elle pousse donc à l'obtention d'un plasma dans un état thermodynamique avec des température, pression et densité plus élevées que dans le plasma initial. Ceci est favorable à l'obtention de phases métastables. Par exemple, Sakka et coll. [Yang G.W. 2007] ont montré que lors de l'ablation laser d'une cible de graphite immergée dans de l'eau par un laser Nd:YAG (longueur d'onde : 532 nm, durée des impulsions : 10 ns, puissance : 10^{10} W/cm²), la température atteinte dans le plasma est de l'ordre de 4000-5000 K, la pression de l'ordre de 10 GPa et la densité des espèces émises de l'ordre de 10^{22} - 10^{23} cm⁻³. Quatre types de réactions chimiques peuvent avoir lieu (Figure II.3c) : réaction entre les espèces contenues dans le plasma, réaction dans le plasma entre des espèces du plasma et des espèces excitées du liquide, réaction entre espèces du plasma et molécules du liquide à l'interface liquide-plasma et réaction de ces mêmes espèces dans le milieu liquide. Nous voyons ici que certaines réactions peuvent conduire à la formation de nouveaux composés quand il y a réaction entre les espèces du plasma et les espèces du milieu liquide. C'est ce qui est effectivement observé

par exemple lors de la PLAL de cibles de fer dans de l'eau avec l'obtention d'oxydes de fer [Patil P.P. 1987] ou encore lors de la PLAL de graphite dans de l'ammoniaque avec l'obtention de nanocristaux de nitrure de carbone [Yang G.W. 2000]. Une revue récente concernant les formations d'oxydes par PLAL en milieu liquide à partir de métaux a été rédigée par Sasaki et coll. [Sasaki T. 2006]. La dernière étape de l'évolution du panache plasma produit par la PLAL de solides est le refroidissement et la condensation dans le liquide de confinement (Figure II.3d). Les espèces formées et piégées dans le liquide vont soit pouvoir se re-déposer sur le matériau cible grâce à la pression de confinement du liquide pour former un revêtement formé de phases métastables [Lu Y.F. 1998, Lyalin A.A. 1999, Huang S.M. 1999, Simakin A.V. 2000, Inoue W. 2004], soit se disperser dans le milieu liquide et ainsi conduire à l'obtention de particules de taille nanométrique dans un liquide.

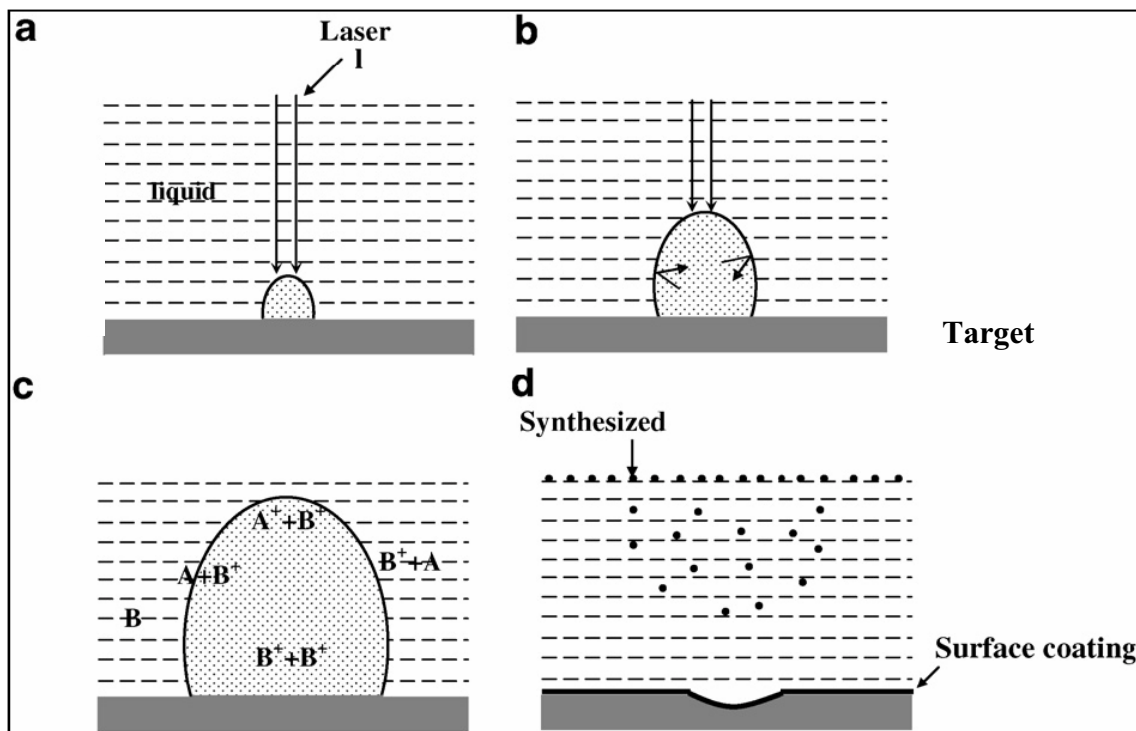


Figure II.3 Evolution du panache plasma induit par l'interaction laser-matière en milieu liquide. (a) Génération du plasma induit par l'interaction laser-matière au niveau de la cible. (b) Expansion du panache plasma dans le liquide due à l'absorption de l'impulsion et création de la pression plasma induite par l'onde de choc. (c) Réactions chimiques ayant lieu à l'intérieur du plasma et du liquide et à l'interface entre le plasma et le liquide. (d) Condensation du panache plasma dans le liquide : formation de revêtements ou de nanoparticules [Yang G.W. 2007].

Cette technique de synthèse de nanoparticules, particulièrement simple à mettre en œuvre dans son principe et ne demandant pas particulièrement d'ajout de surfactants difficiles

à éliminer se développe de plus en plus aujourd'hui. Quelques exemples de production de nanoparticules sont décrites dans le paragraphe suivant. C'est aussi cette technique que nous avons utilisée pour la synthèse de nos nanoparticules thermoélectriques.

II.2.3. Exemples de production de nanoparticules par PLAL

La synthèse de nanoparticules par laser impulsif nano ou femtoseconde en milieu liquide s'est fortement développée durant ces dix dernières années. C'est une technique en une étape qui peut être très aisément mise en œuvre, qui est très flexible par la variation de nombreux paramètres ajustables et qui est relativement peu chère (pas de chambre de préparation coûteuse). Les particules sont bien cristallisées, sans nécessité de recuit ultérieur. Un surfactant peut être rajouté dans la solution afin de contrôler la taille et l'agglomération des nanoparticules en changeant la charge de surface des noyaux. Elle a été appliquée à de nombreux types de matériaux. Les travaux les plus poussés concernent les métaux nobles étudiés pour leur propriété d'absorption optique par résonance plasmonique de surface. D'autres éléments, essentiellement mono, ont été synthétisés. Des données peuvent également être trouvées sur des oxydes, des alliages, des matériaux semiconducteurs, mais aussi des phases métastables. Le lecteur intéressé peut se rapporter à deux revues [Sasaki T. 2006, Kabashin A.V. 2006]. De nombreux solvants ont été utilisés (eau, éthanol, dichloroéthane, isobutanol, alcanes, ...). Les résultats obtenus montrent que la nature du solvant n'influence guère la taille moyenne des particules produites, mais peut intervenir dans la formation de composés produits par l'interaction entre les espèces de solvant et les espèces de la cible.

II.3 Synthèse de poudres nanométriques de BiTeSbSe par PLAL

Outre la PLAL, différentes méthodes de préparation, dites physiques, existent pour synthétiser des nanoparticules : la mécanosynthèse, la production par arc plasma ou par atomisation. Ce sont plutôt des voies chimiques qui ont été développées ces dernières années pour la synthèse de chalcogénures. Ritter a préparé des poudres de Bi_2Te_3 de 100 nm en taille par co-précipitation à température ambiante de Bi_2O_3 et de Te dans de l'acide nitrique conduisant au précurseur oxyde $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TeO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ qui est ensuite réduit sous hydrogène [Ritter J.J. 1994]. La méthode dite solvothermique, appelée hydrothermique quand le solvant est de l'eau, a été largement considérée. Dans cette technique en une étape, les précurseurs,

dans un rapport molaire adéquat, sont mélangés dans un solvant organique ou aqueux en présence d'un agent réducteur et d'autres produits. Ce mélange est placé dans un autoclave scellé pour être chauffé sous forte pression, au dessus du point critique du solvant, conduisant à la formation de nanopoudres. Cette méthode peut être relativement toxique selon le solvant employé. Yu et coll. ont ainsi réalisé des poudres de Bi_2E_3 ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) par réaction solvothermique entre des oxalates métalliques et E dans des solvants organiques comme l'éthylène di-amine et la pyridine à 140°C pendant 6 à 12 h [Yu S.H., 1998]. Ce sont ensuite les groupes de Deng et coll. [Deng Y. 2002, 2003] puis de Zhao et coll. [Zhao X.B. 2005] qui ont largement utilisé ces méthodes. Selon la nature du solvant, des formes géométriques très différentes sont obtenues. La taille dépend de la durée de réaction. Dans le tableau II.2, nous avons résumé les principaux résultats obtenus et les références correspondantes.

Nous avons développé notre méthode de synthèse de nanoparticules, à partir de la fracture laser en milieu liquide, décrite dans les paragraphes suivants.

Produit	Précurseur	Solvant	T ($^\circ\text{C}$)	Morphologie	Référence
Bi_2Se_3	$\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + \text{Se}$	en	140	Eclats	Yu S.H. 1998.
Bi_2Te_3	$\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + \text{Te}$	en	140	Eclats	Yu S.H. 1998
Bi_2Te_3	$\text{BiCl}_3 + \text{Te}$	DMF	100 – 180	Aiguilles, sphères, platelets, tiges	Deng Y. 2002, 2003.
Bi_2Te_3	$\text{BiCl}_3 + \text{Te}$	N_2H_4	100, 200	Platelets, éclats, tiges	Zhang H.T. 2004.
Bi_2Te_3	$\text{BiCl}_3 + \text{Te}$	eau	150	Eclats, feuilles, fils, tubes	Zhao X.B. 2005.

Tableau II.2 Résumé des différentes morphologies de nanoparticules de chalcogénure obtenues par voie solvothermique en fonction du solvant employé (en : éthylène diamine, DMF : diméthyl formamide)

II.3.1 Etat de l'art

Une première étude de faisabilité de poudres nanométriques de composés de type $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ ($0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 1$) de type n et de type p avait été réalisée au laboratoire par Monsieur Christophe Candolfi au cours de son stage d'ingénieur de 5^{ème} année à l'Ecole Supérieure des Sciences et Technologies de l'Ingénieur de Nancy. Un protocole expérimental relativement simple avait été mis au point. Une cible massive de 2,5 cm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur, plongée dans un milieu liquide dans un bécher est balayée en créneau sur

toute sa surface par un faisceau laser focalisé (laser Quantel Nd:YAG, modèle 571). Le milieu est agité par un agitateur magnétique afin de disperser les poudres formées dans la solution. C'est la procédure classique pour l'obtention de nanoparticules par PLAL.

L'influence de nombreux paramètres expérimentaux (nature du liquide, hauteur du liquide, vitesse de balayage du faisceau laser, fréquence de tir, longueur d'onde, densité d'énergie) sur le rendement de production de nanoparticules, leur morphologie et leur composition avait été étudiée [Candolfi C. 2004]. La longueur d'onde (1064 ou 532 nm) influe principalement sur la limite de saturation de l'absorption du rayonnement dans la solution et donc sur le rendement de formation des nano-particules, la composition chimique et la taille des particules. La nature du solvant (eau, éthanol, n-heptane) est le facteur clé quant à l'obtention de la bonne phase cristallographique pour le type n, mais il joue également un rôle sur la taille des particules obtenues ainsi que sur leur aptitude à l'agglomération. Dans la figure II.4 est illustrée l'influence du solvant sur la morphologie des particules produites, toutes conditions égales par ailleurs. Nous pouvons voir qu'elles sont plus petites dans le n-heptane et s'agglomèrent beaucoup plus. Malheureusement, dans ce milieu, les particules obtenues sont poly-phasées, contrairement à celles qui ont été synthétisées dans de l'eau ou de l'éthanol. Dans ce cas, les particules sont mono-phasées et présentent la structure cristallographique de la cible (Fig. II.5). La densité d'énergie joue essentiellement sur le rendement d'ablation, mais aussi sur la structure cristallographique et la taille des particules.

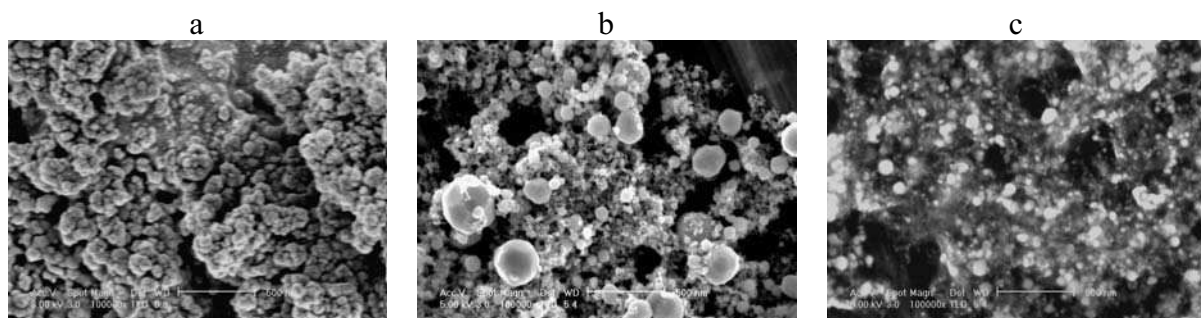


Figure II.4 Morphologies observées par microscopie électronique à balayage de nanopoudres de type n produites à 100 mJ et 1064 nm dans: a) de l'eau, b) de l'éthanol, et c) du n-heptane. La barre d'échelle représente 500 nm.

Cette étude a montré qu'il était possible de fabriquer des nano-particules cristallisées mono-phasées de type n, de composition voisine de celle de la cible $(\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1})_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3$ et de taille centrée entre 5 et 25 nm par ablation laser dans de l'eau et de l'éthanol, à une longueur d'onde de 1064 nm. La synthèse des particules de type p $(\text{Bi}_{0,2}\text{Sb}_{0,8})_2\text{Te}_3$, bien que

basée sur un mélange ternaire et non quaternaire, reste cependant plus délicate. Plusieurs phases, proches de la composition nominale, sont toujours en présence dans les conditions expérimentales exploitées jusqu'à présent. D'autre part, le rendement reste très faible (maximum 15 mg au bout d'une heure d'expérimentation et problème de saturation) et la distribution en taille relativement importante. C'est pourquoi, nous avons envisagé une autre solution basée sur l'ablation et la fracture par laser en milieu liquide de particules de taille micrométrique, en nous référant par rapport à ces premiers résultats expérimentaux. Notamment, nous avons fixé le choix du milieu liquide à l'eau, milieu le plus écologique et le moins dangereux (pas de risque toxicologique, pas de problème d'inflammabilité).

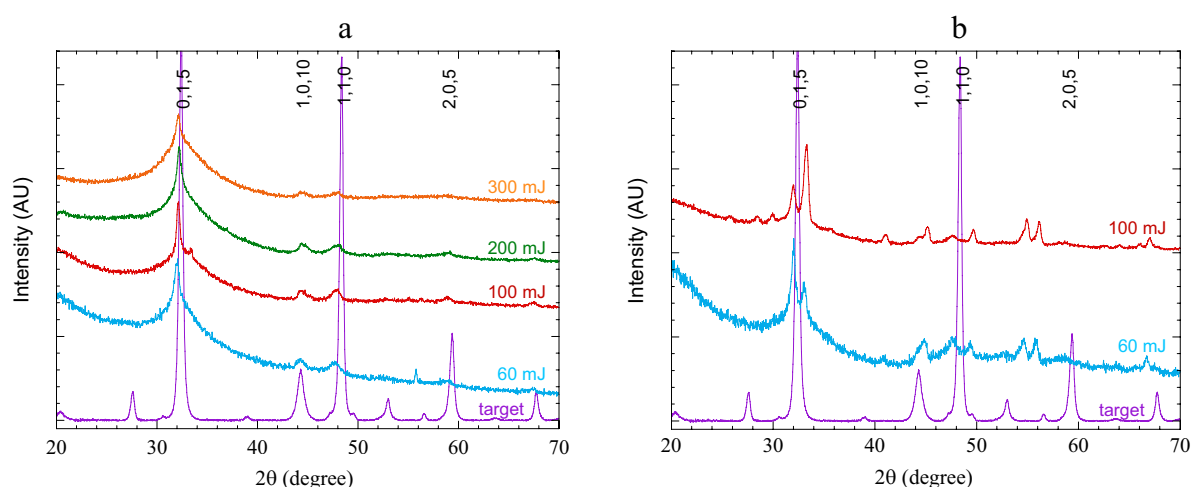


Figure II.5 Diagrammes de diffraction X de nano-poudres de type n produites à diverses énergies en sortie du faisceau laser à 1064 nm dans: a) de l'eau, b) du n-heptane.

II.3.2 Le laser Nd :YAG

Pour la synthèse de nos nanoparticules, nous avons utilisé un nouveau laser acquis au début de mon travail de thèse, en janvier 2005. C'est le modèle Powerlite Precision II fabriqué par la société Continuum. Il s'agit d'un laser pulsé à solide Nd:YAG dont la durée des impulsions est de l'ordre de quelques ns. Le milieu actif conduisant à l'émission de la lumière sont les ions Nd^{3+} . Ils sont contenus en tant qu'impuretés (environ 0,7 %) dans une matrice qui est un grenat d'yttrium et d'aluminium ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{15}$). Les ions Nd^{3+} sont pompés optiquement vers les niveaux énergétiques supérieurs par des lampes flash, provoquant l'inversion de population. L'émission fondamentale du laser Nd :YAG se produit dans l'IR, avec une longueur d'onde $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$.

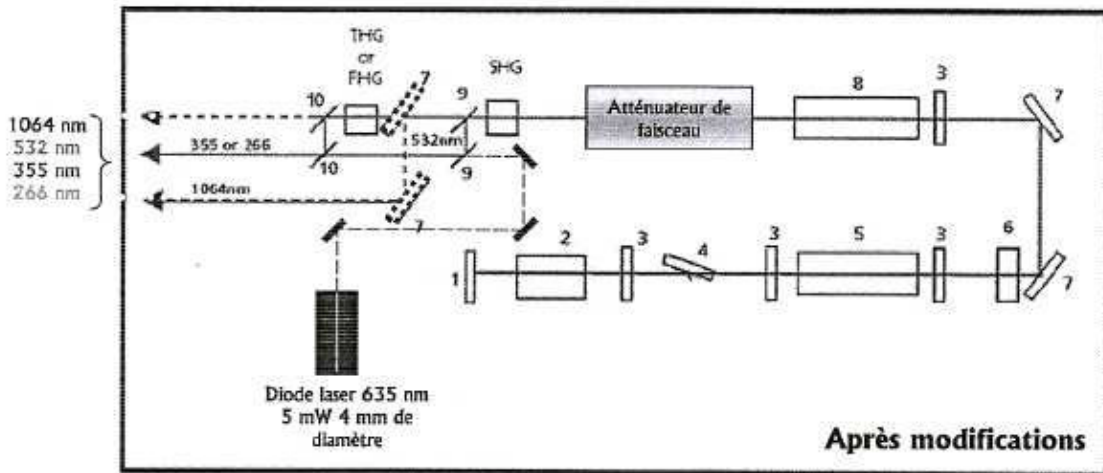


Figure II.6 Schéma synoptique de notre laser Nd:YAG Powerlite Precision II 8000.

1. Miroir totalement réfléchissant, 2. Cellule de Pockels, 3. Lame 1/4 d'onde, 4. Polariseur diélectrique, 5. Tête amplificatrice contenant deux lampes flash (dans la cavité résonnante), tête amplificatrice contenant une lampe flash, 6. coupleur externe, 7. IR Miroir Rmax à 1064 nm sous incidence 45°, 8. Télescope, 9. Miroirs dichroïques à 532 nm, 10. Miroirs dichroïques à 355 ou 266 nm, SHG : doubleur de fréquence, THG : tripleur de fréquence, FHG : quadrupleur de fréquence.

Un schéma d'implantation des différents organes du laser est porté dans la figure II.6. Deux barreaux de Nd:YAG (éléments 5 dans la figure II.6), placés l'un dans une cavité résonnante, l'autre non, servent de milieu amplificateur et oscillateur. Nous disposons de différents cristaux à propriétés d'optique non linéaire de type KDP (potassium dihydrogénophosphate KH_2PO_4) ou BBO (borate de baryum $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$) qui nous permettent de diviser par deux, trois ou quatre la longueur d'onde fondamentale, ce qui nous permet d'accéder à une longueur d'onde dans le vert ($\lambda = 532 \text{ nm}$) et deux longueurs d'onde dans l'UV ($\lambda = 355$ et 266 nm) (éléments appelés SHG (second harmonic generator), THG (third harmonic generator) et FHG (fourth harmonic generator) dans la Figure II.6). Nous avons fait modifier la disposition originelle afin que toutes les longueurs d'onde sortent sur le même axe optique afin de faciliter l'utilisation du faisceau en sortie de l'appareillage (pas de nécessité de dévier le faisceau en fonction de l'utilisation). Le remplacement d'un cristal par un autre se fait très facilement (Figure II.7), sans avoir d'alignement à refaire, ce qui représente un avantage incontestable en terme de rapidité et qualité d'utilisation. L'accord de phase est lui aussi très aisé à accomplir via un boîtier de commande externe. L'utilisation d'un système de déclenchement (mode Q-switch) permet d'obtenir des impulsions de courte durée et des puissances crêtes considérables. C'est une cellule de Pockels (Figure II-6(2), Figure II.8), placée dans la cavité résonnante, qui fait office de modulateur électro-optique et

d'interrupteur optique. Deux autres éléments ont été rajoutés par le fabricant par rapport à la configuration de vente classique du laser : un atténuateur de faisceau qui permet d'ajuster au mieux l'énergie de sortie dans toutes les longueurs d'onde et une diode laser dont le faisceau, superposé au faisceau laser issu du Nd :YAG, sert à visualiser son parcours.

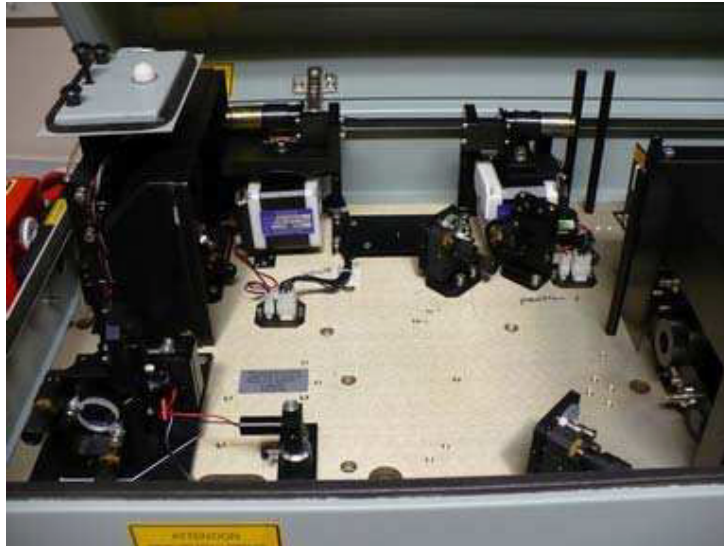


Figure II.7 Photo montrant les générateurs d'harmoniques.



Figure II.8 Photo montrant la cavité résonnante avec la cellule de Pockels.

Les énergies maximales pouvant être atteintes, les durées des impulsions et la stabilité en énergie pour les différentes longueurs d'onde sont mentionnées dans le tableau II.3. Le diamètre de sortie du faisceau est de 8 mm. La fréquence de tir est variable: coup par coup, $F = 10$ Hz (maximum), $F/2$, $F/3$, $F/4$, ... La divergence du faisceau est de 0,45 mrad. Nous

avons aussi utilisé un shutter externe, placé directement en sortie, ce qui nous permet de ‘laser’ en continu et d’éviter les éventuelles variations d’énergie liées à la coupure du faisceau laser. L’énergie en sortie est déterminée à l’aide d’un mesureur de puissance de marque Molecron à affichage analogique avec une sonde à volume absorbant.

Toutes les commandes sont exécutées à partir d’un boîtier de commande externe, avec 16 possibilités de programmes. Néanmoins, nous ne pouvons pas programmer la durée totale d’une expérience et donc fixer le nombre d’impulsions. Nous avons donc, en utilisant une connectique RS232, asservi le laser à un ordinateur et ajouté des options dans les possibilités de programmation. Nous avons rédigé un premier programme, d’abord en utilisant le langage Quick Basic, comme illustré dans le manuel d’utilisation fourni avec le laser. Nous avons corrigé plusieurs erreurs. Nous avons ensuite re-rédigé un programme avec Visual Basic, pour avoir une vision plus conviviale à l’écran. Ces programmes sont fournis dans l’annexe 1. La connectique et le programme pour l’utilisation du shutter externe sont rédigés dans l’annexe 2.

Longueur d’onde (nm)	1064	532	355	266
Energie (mJ)	1200	600	310	120
Durée des impulsions (nsec)	6-8	5-7	5-7	5-7
Stabilité en énergie (%)	2,5	3,5	4,0	10

Tableau II.3 Energie maximale pouvant être atteinte en sortie, durée des impulsions et stabilité en énergie pour chaque longueur d’onde du laser.

II.3.3 Préparation des poudres de taille micrométrique initiales

Les matériaux de départ sont les mêmes que ceux utilisés par C. Candolfi. Il s’agit d’alliages quaternaires de type n et ternaires de type p, dont les compositions annoncées sont $(\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1})_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3$ et $(\text{Bi}_{0,2}\text{Sb}_{0,8})_2\text{Te}_3$, respectivement et qui correspondent aux matériaux dont les performances thermoélectriques sont les plus élevées. Nous avons refait une analyse quantitative des éléments en présence par microsonde de Castaing et constaté une légère divergence entre les compositions nominales et les compositions trouvées (Tableau II.4).

Ces alliages ont été synthétisés par mécanosynthèse et extrusion par la Société 5N+ localisée au Canada [Simard 2001, 2003]. Ils se présentent sous la forme de lingots d’environ

20 cm de long et 25 mm de diamètre. Dans un premier temps, nous avons découpé à l'aide d'une scie diamantée des disques d'environ 3 mm d'épaisseur. Nous les avons ensuite broyés dans des mortiers en agate dédiés à chaque type de matériau. Les poudres obtenues ont soit été utilisées telles quelles soit tamisées pour avoir des granulométries inférieures à 100 μm .

Elément	Type n $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$		Type p $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$	
	Nominale	Trouvée	Nominale	Trouvée
Bi	38	36,5	8	7,6
Te	57	59,4	60	60,7
Sb	2	2,2	32	31,7
Se	2	1,9		

Tableau II.4 Compositions nominale et trouvée exprimées en pourcentage atomique des matériaux de départ de type n et de type p.

II.3.4) Synthèse des nanoparticules en bouteille

Une première étude de faisabilité de fracturation laser en milieu liquide de particules micrométriques en particules nanométriques a été réalisée dans de petites bouteilles en verre ou des piluliers étroits afin d'intégrer le maximum de particules dans le faisceau laser. Un schéma du montage expérimental est représenté sur la figure II.7. Pour un essai d'irradiation laser, des quantités de 200 mg en général de poudres micrométriques ont été prélevées et placées dans le récipient en verre de 30 mm de diamètre et recouvertes avec une quantité d'eau distillée de 6 ml, ce qui correspond à peu près à une hauteur de 8 mm. La concentration en poudres est de l'ordre de 25 mg/ml. Un barreau magnétique est introduit dans la solution afin d'homogénéiser le nuage de particules. La vitesse de rotation du barreau a été ajustée de manière à développer une distribution uniforme des particules en suspension. Un appareil photo numérique S7000 de Fuji permettant l'acquisition de 30 images par seconde a été utilisé pour estimer la vitesse de rotation. En raison de la force centripète, les particules s'éloignent du centre du récipient. Le faisceau laser est alors positionné de manière excentrée afin d'interagir avec le plus de particules possibles, sans que le barreau magnétique ne soit touché (Figure II.8). D'autre part, le récipient, dont le fond est convexe, est tilté d'environ 10° afin que l'accumulation de particules ait lieu à l'endroit le plus profond, sous le faisceau laser excentré. Le faisceau laser est dirigé vers le milieu à traiter par le biais de deux miroirs à 45° puis est focalisé par une lentille convergente de longueur focale 30 cm.

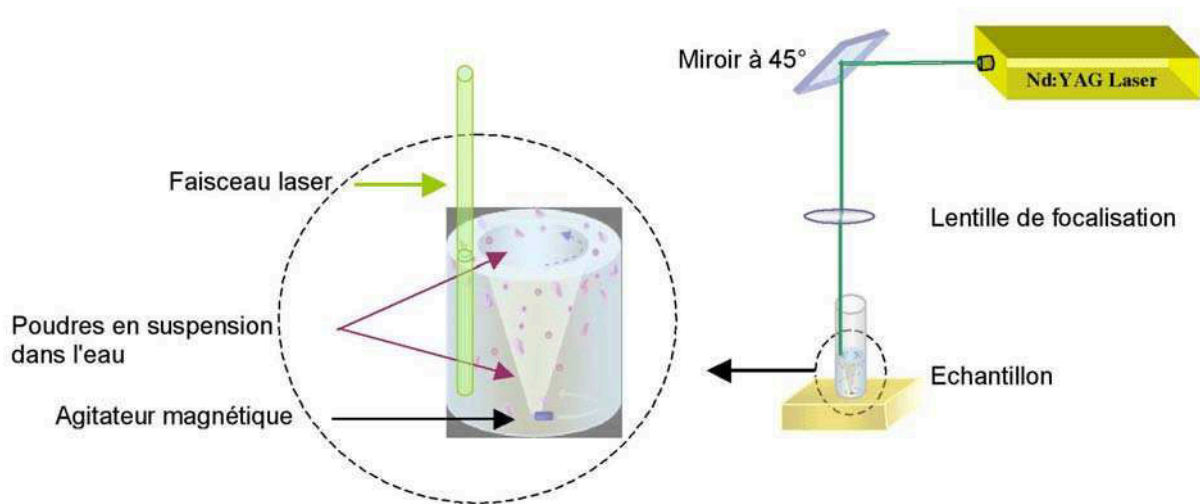


Figure II.7 Schéma du processus expérimental pour la synthèse de nano-poudres par fracture laser en milieu liquide en bouteille.



Figure II.8 Photos montrant l'expérimentation de la fracturation laser de microparticules en milieu liquide (bouteille). a) au repos, b) sous agitation (le faisceau rouge observé est celui de la diode laser).

Ce montage expérimental nous a permis de tester l'influence de différents paramètres sur la morphologie et la dispersion des particules obtenues (caractérisation par microscopie électronique en transmission et microscopie électronique à balayage) et leur phase cristallographique (caractérisation par diffraction des rayons X) :

- Influence de la longueur d'onde (266 ou 532 nm),
- Influence de la densité d'énergie en variant soit la distance focale par rapport au fond du récipient (énergie de sortie constante), soit l'énergie de sortie (taille de spot constante),
- Influence du nombre de tirs (1 – 36000),
- Influence de la taille des particules initiales (tamisées, non tamisées),
- Influence du rapport masse de poudres/quantité de liquide.

Nous avons évalué le diamètre du faisceau, d_{300} , au point focal de la lentille ($f = 300$ mm), pour une longueur d'onde de 532 nm. Celui-ci est déterminé à partir de la relation II.4 :

$$d_{300} = 4lf/\pi D \quad (\text{II.4})$$

où D est le diamètre du faisceau en mm en sortie (8 mm). Nous trouvons $d_{300} = 0,03$ mm, qui est la taille minimale du faisceau laser. Pour cette valeur, la section transverse du faisceau en surface, d_s , est de 0,04 mm, en prenant en compte le schéma représenté dans la figure II.9. Nous avons ensuite évalué les sections transverses d_s pour différentes distances de focalisation x . Les résultats sont donnés dans le tableau II.5.

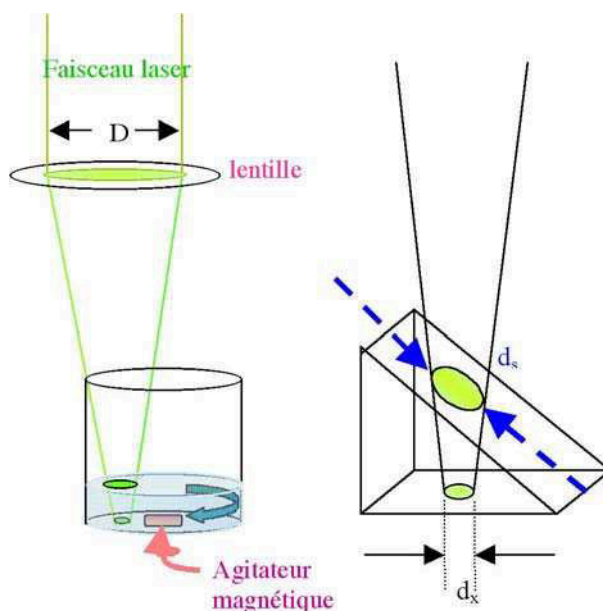


Figure II.9 Schéma correspondant aux calculs du diamètre du faisceau en section de liquide.

x (mm)	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290
d_s (mm)	2,67	2,40	2,13	1,87	1,60	1,33	1,07	0,80	0,53	0,27

Tableau II.5 Diamètre du faisceau à sa croisée dans le liquide, d_s , pour une longueur d'onde de 532 nm et différentes distances de travail x . Ces surfaces sont quasi similaires pour une longueur d'onde de 266 nm.

II.3.5 Développement d'une cellule de synthèse

Le développement d'une cellule de synthèse de nanopoudres de taille contrôlée a été motivé par le fait qu'il faille produire une certaine quantité de matériau dans un délai raisonnable et à un faible coût si l'on veut envisager la préparation ultérieure de matériaux

nanostructurés ou nanocomposites. L'idée pour augmenter la production de nanoparticules a été de faire circuler en circuit interne continu la solution contenant les particules sous l'impact du faisceau laser.

Partant sur cette base, nous avons utilisé le logiciel 3D Max Studio pour concevoir, développer et modifier les plans d'une cellule de synthèse. Celle-ci a ensuite été fabriquée selon les plans à l'atelier de mécanique de l'Ecole des Mines. La cellule a été réalisée en plexiglass de 8 mm d'épaisseur. Elle est composée de trois pièces principales (Figure II.10) :

- la cavité dans laquelle circule le liquide, collée sur un socle de maintien aussi en plexiglass. Deux tubes fixes en plexiglass sont collés aux deux extrémités. Cette cavité est relativement étroite (10 mm) afin que le maximum de poudres soient sous le faisceau laser. Sa longueur est de 100 mm et sa hauteur de 40 mm afin de pouvoir la nettoyer aisément.
- Un bloc de protection de 150 mm de hauteur à mettre sur la cavité et qui évite les projections de matière en dehors de la cavité, l'interaction entre la solution et le laser étant parfois très explosive et sujette à éclaboussements.
- Un couvercle percé d'un trou pour faire entrer le faisceau laser et qui évite lui aussi les projections en dehors de la cellule.

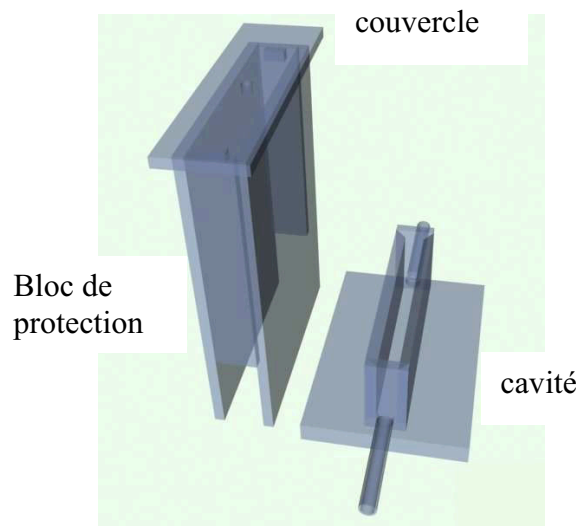


Figure II.10 Schéma de la cellule de production de nanoparticules.

Un schéma du montage global est représenté dans la figure II.11 et une photo de tout l'appareillage est montrée dans la figure II.12.

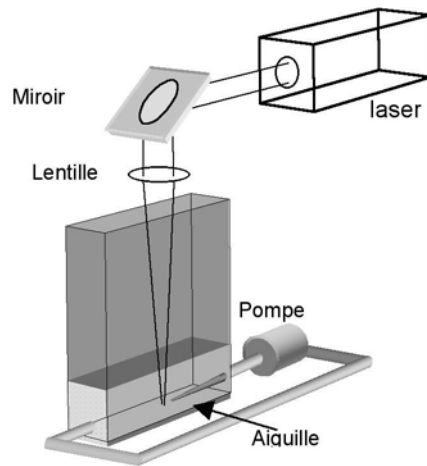


Figure II.11 Schéma du processus expérimental pour la synthèse de nano-poudres par fracture laser en milieu liquide dans la cellule que nous avons développée.

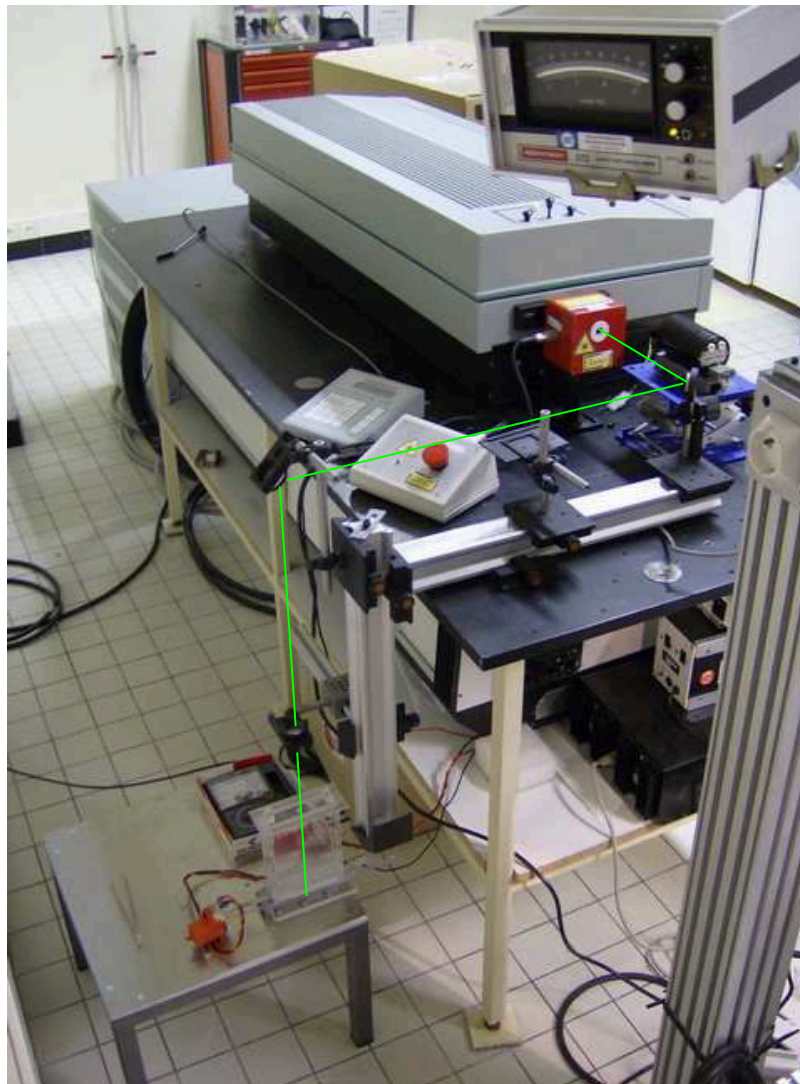


Figure II.12 Photo de l'appareillage pour la synthèse de nano-poudres par fracture laser en milieu liquide dans la cellule que nous avons développée.

Comme dans le montage avec la bouteille, le faisceau laser est dirigé vers la cellule via deux miroirs à 45°, puis est focalisé par le biais d'une lentille convergente de 30 cm de foyer focal. Le faisceau laser vient fracturer la solution contenant les particules en suspension qui circulent en boucle à l'aide d'une petite pompe servant habituellement à l'alimentation du liquide lave-vitre dans une voiture. La solution circule à l'extérieur de la cellule dans du tuyau souple de type silicone. Elle est injectée dans la cellule à l'aide d'un embout en plastique en forme d'aiguille afin d'assurer un certain débit et d'avoir un diamètre suffisamment faible pour rester dans le diamètre d'impact du faisceau laser. Cet embout fait 2 cm de long et possède un diamètre en sortie de 1 mm. Le faisceau laser vient frapper le jet de solution sortant de l'embout à une distance de 5 mm et il est focalisé environ 1-2 mm en dessous. Dans les conditions normales d'utilisation, le jet de solution se situe 2 mm sous la solution résiduelle dans la cellule. La vitesse de pompage a été ajustée de manière à ce que toute la solution soit globalement à un moment donné sous le faisceau laser. Un morceau de matériau massif de type n ou de type p selon la solution avec laquelle on travaille a été placé dans la cellule, à l'endroit où le faisceau laser impacte dans la solution afin d'éviter de percer le plexiglass (Figure II.13). Les poudres éventuellement formées par l'interaction du faisceau laser avec cette cible seront donc de même nature que celle des poudres circulant dans la cellule.

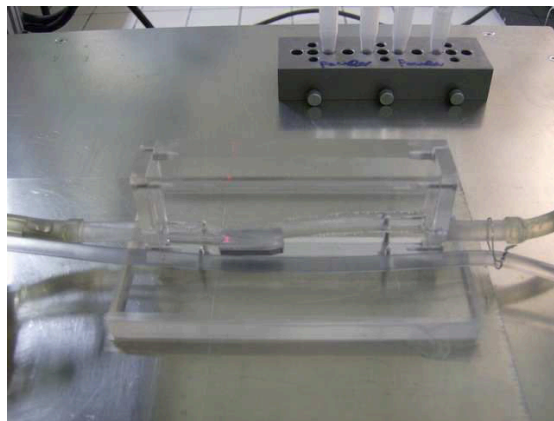


Figure II.13 Photo illustrant la mise en place d'un matériau massif de type n ou de type p pour éviter le perçage du plexiglass à l'endroit d'impact du faisceau laser dans la cellule.

Le débit et la taille de l'embout ont été ajustés jusqu'à ce qu'ils correspondent aux données optimales obtenues à partir de la méthode de synthèse en bouteille. Le débit a été estimé à partir du temps nécessaire à faire passer un certain volume d'eau d'un récipient à un autre en utilisant notre système de pompage, comme cela est montré dans la photo II.14. Une variation de tension appliquée à la pompe entraîne une modification du débit. Les débits obtenus sont les suivants :

- 3 V : 4000 ml/h, 66 ml/min, 1 ml/s, faible débit
- 4 V : 8000 ml/h, 133 ml/min, 2 ml/s, moyen débit
- 5 V : 12000 ml/h, 198 ml/min, 3 ml/s, fort débit

Nous avons d'abord travaillé à fort débit durant 30 min afin de disperser au maximum les particules lourdes non fractionnées. Ensuite, nous passons à un faible débit pour une durée supplémentaire de 30 min pour engendrer le maximum de fragmentation en laissant les particules un maximum de temps sous le faisceau.



Figure II.14 Montage expérimental servant à estimer le débit du liquide qui circule dans la cellule de synthèse.

La taille de l'embout en sortie est de 1 mm^2 , ce qui correspond à peu près au diamètre du faisceau à l'endroit où il va impacter la solution. Pour un débit faible, la longueur de la colonne d'eau est de 3 mm et sa vitesse est de 3 mm/s. La photo II.15 illustre les tests réalisés pour ces mesures.

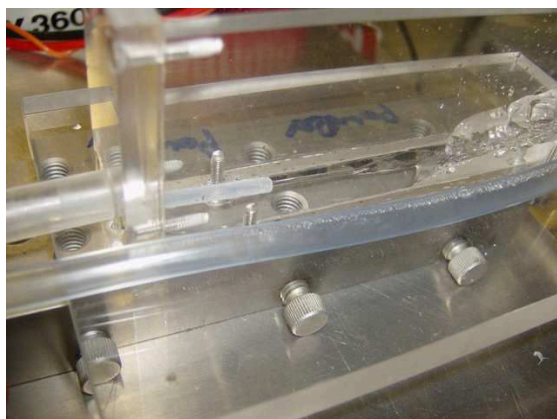


Figure II.15 Test de la longueur de la colonne d'eau en sortie de l'embout en fonction du débit.

Dans les conditions de fort débit, longueur d'embout de 2 cm et diamètre d'embout de 1 mm², nous sommes dans un régime d'écoulement où il n'y a pas de solution résiduelle au dessus du jet de solution issue de l'embout, ce qui correspond aux conditions idéales pour impacter le plus de particules par le faisceau laser. Ce régime est illustré dans la figure II.16.

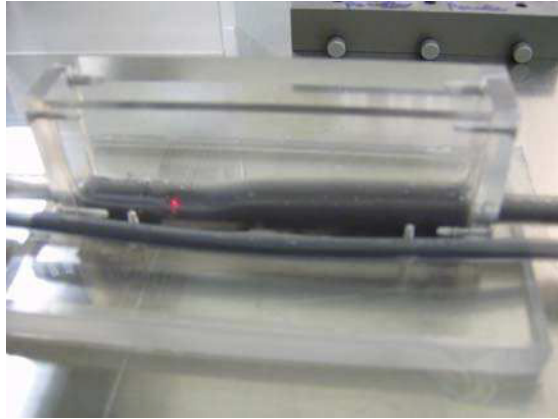


Figure II.16 Caractéristique de l'écoulement rapide à l'intérieur de la cellule.

Afin d'éviter tout problème de contamination par d'autres éléments, la pompe est entièrement démontée et nettoyée entre des manipulations avec des matériaux de type n et de type p (Figure II.17).



Figure II.17 Démontage de la pompe quand la nature du matériau est changée (passage du type n au type p ou vice-versa).

Dans les conditions optimales d'utilisation ($\lambda = 532$ nm, $F = 10$ Hz, $E = 400$ mJ en sortie pour le faisceau laser, distance focale de 27 cm au niveau de l'embout, 1 h de tir), nous obtenons environ 50 mg de poudres nanométriques en partant de 500 mg de poudres de taille micrométrique dispersées dans 25 ml d'eau. Au repos, la hauteur de liquide dans la cellule est d'environ 1 cm.

II.3.6 Récupération des poudres

Au bout d'une heure d'irradiation par le faisceau laser de la solution en circulation, le moteur est coupé et l'ensemble de la solution est rassemblé dans la cellule. La solution surnageante, de couleur noire et ressemblant fortement à une encre, est récupérée à l'aide d'un compte-goutte et placée dans un bécher. Les particules les plus lourdes, non suffisamment fragmentées restent au fond de la cellule. La solution du bécher est filtrée grossièrement au moyen d'un filtre à café pour éliminer les éventuelles plus grosses particules résiduelles (Figure II.18a). Le filtrat est laissé à décanter durant une heure. La solution surnageante est à nouveau récupérée avec un compte-goutte et est répartie dans deux cristallisoirs qui sont mis à chauffer sur une plaque chauffante à 80°C durant 20 min (Figure II.18b). Les poudres séchées sont récupérées en grattant les parois (Figure II.19). Après ces opérations, une cinquantaine de mg de nanopoudres est obtenue.



Figure II.18 Processus de récupération des poudres. a) filtration, b) séchage.



Figure II.19 Grattage des poudres après séchage

Les poudres restant au fond du bécher après la décantation, ainsi que les particules sur le filtre sont récupérées dans environ 25 ml d'eau et sont replacées dans la cellule avec un peu (une centaine de mg) de poudres micrométriques non traitées. Cette solution est à nouveau irradiée pour une heure et le protocole de récupération suivi. Nous pouvons ainsi faire en moyenne quatre opérations durant une journée (au meilleur des cas six opérations), ce qui nous permet de synthétiser en moyenne 200 mg de nanopoudres par jour.

II.4) Synthèse des matériaux nanostructurés et nanocomposites

A partir des nanopoudres que nous avons synthétisées, nous avons fabriqué deux types de matériaux :

- des matériaux nano-structurés, composés uniquement de nanopoudres,
- des matériaux nanocomposites, composés d'un mélange de poudres nanométriques et de poudres micrométriques dans différents rapports.

II.4.1) Mélange des poudres pour la préparation des nanocomposites

Les matériaux nanocomposites sont composés d'un mélange de même nature (type n ou type p) des poudres de taille nanométrique que nous avons synthétisées et des poudres initiales (avant fracturation laser) de taille micrométrique. Différents pourcentages en masse de nanopoudres ont été considérés : 5, 10 et 20 % correspondant aux matériaux dénommés 5N, 10N, 20N et 5P, 10P, 20P, pour les matériaux de type n et de type p, respectivement. Les résultats seront comparés avec des matériaux constitués uniquement de poudres nanométriques (100N et 100P) et uniquement de poudres micrométriques (0N et 0P). La masse totale est de l'ordre de 1,5 g. Les différents mélanges réalisés sont donnés dans le tableau II.6.

Echantillon	Type p					Type n				
	P100	P20	P10	P5	P0	N100	N20	N10	N5	N0
Masse micro (mg)	0	1200	1350	1425	1500	0	1200	1350	1425	1500
Masse nano (mg)	1500	300	150	75	0	1500	300	150	75	0
% masse de nano	100	20	10	5	0	100	20	10	5	0

Tableau II.6 Composition des différents mélanges réalisés.

Les mélanges sont effectués mécaniquement à l'aide d'un petit montage que nous avons mis au point (Figure II.20). Les poudres, légèrement prémixées, sont introduites dans de petits piluliers de 2,5 cm de hauteur et 1 cm de diamètre. Ceux-ci sont bloqués dans des plaques de polystyrène qui sont introduites dans un tube en plastique. Ce tube est asservi à un petit moteur qui assure la rotation en position verticale des tubes. Une faible vitesse de rotation est utilisée : 14,5 tours/min et la durée totale est de 24 heures, afin d'assurer un mélange mécanique homogène des poudres.

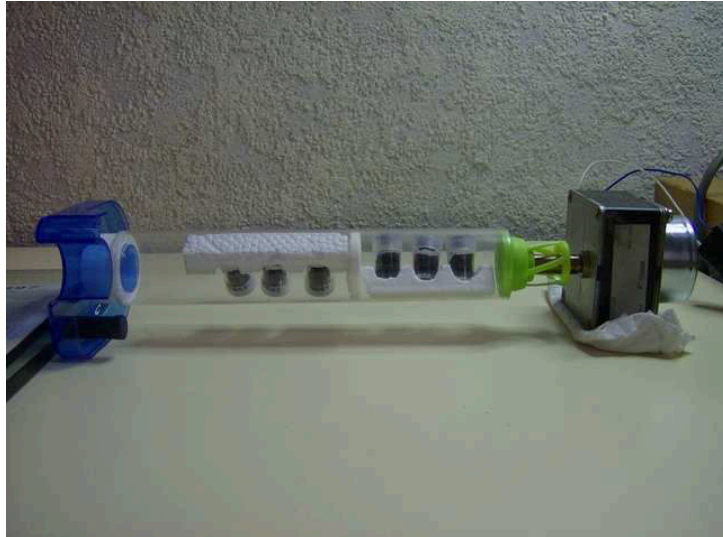


Figure II.20 Montage expérimental pour le mélange des poudres nanométriques et des poudres micrométriques.

II.4.2) Mise en forme des matériaux nanostructurés et nanocomposites

Les différents mélanges réalisés, ainsi que les poudres 100 % micrométriques et 100 % nanométriques ont été mises en forme par deux techniques qui a priori ne conduisent pas à un grossissement des particules lors du compactage : le pressage à froid et le frittage flash encore appelé spark plasma sintering (SPS).

II.4.2.1 Pressage à froid

Le pressage à froid est effectué sous vide à l'aide d'une presse hydraulique de marque JASQUO, modèle EZ (Figure II.21a). Cette presse est installée dans une boîte à gants, sous argon. La poudre à compacter est introduite dans une matrice en acier inoxydable dont l'orifice est de 10 mm diamètre. La pression appliquée est de 5 tonnes. Le schéma de

fonctionnement de la presse est visualisé dans la figure II.21b. Les matériaux massifs obtenus se présentent sous forme de cylindres de 10 mm de diamètre et d'environ 3 mm d'épaisseur.

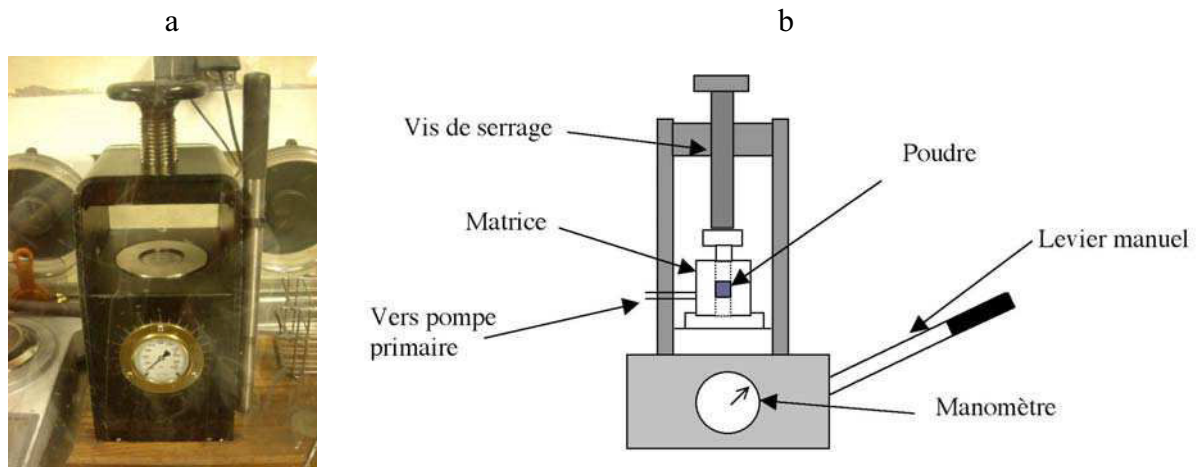


Figure II.21 Presse pour le compactage à froid. a) Photo, b) Principe de fonctionnement.

II.4.2.2 Spark plasma sintering (SPS) ou frittage flash

Cette technique, très répandue au Japon, commence à devenir maintenant populaire en Europe, avec le développement de toutes les technologies nanos. Elle a été développée par Inoue et coll. au début des années 1960 [Inoue K. 1964].

II.4.2.2.1 Principes et mécanismes du processus SPS

Dans le frittage flash, l'apport énergétique est à la fois mécanique et thermique. Il résulte de l'application simultanée d'une pression et d'une température élevée atteinte par l'application d'un courant électrique (chauffage direct par effet Joule). Ce frittage activé par un courant électrique intense (entre 3000 et 20000 A) permet une densification plus rapide du matériau (de l'ordre de 5 à 15 min incluant les durées de montée en température et le maintien à cette température). Ces temps de frittage très courts par rapport aux autres techniques (dont la durée peut atteindre plusieurs heures), offre l'un des principaux avantages à cette technique, à savoir de garder une nano ou une microstructure fine.

Les mécanismes conduisant au frittage flash sont complexes et plusieurs hypothèses ont été avancées. L'hypothèse principalement retenue par la communauté scientifique est basée sur la création, entre les particules, de microplasmas induits par les décharges

électriques (Figure II.22) [Tokita M. 1993, 1999, Yanagisawa O. 1994]. Ces plasmas conduisent à la présence de zones localisées portées à très haute température, conduisant à la vaporisation et à la fusion dans ces petites zones permettant la formation de ponts entre les particules. Ces ponts se développent graduellement durant le frittage, résultant en des taux de compactage très élevés, de l'ordre de 99 % de la densité théorique. La croissance des particules est contrôlée, puisque seule la surface des particules est chauffée rapidement.

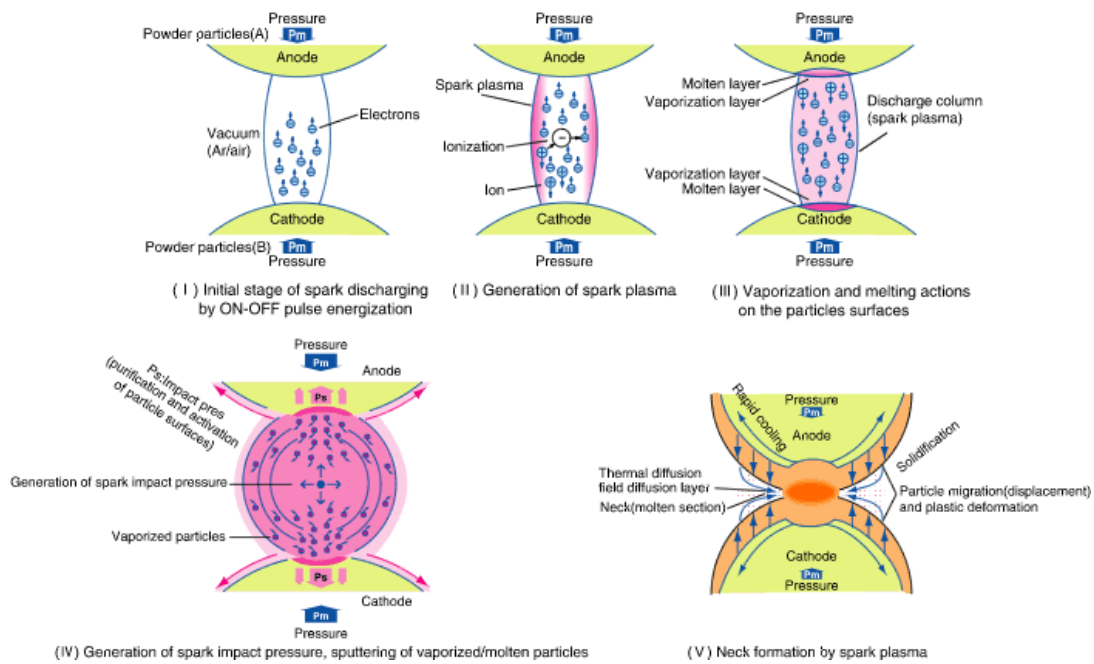


Figure II.22 Illustration de la création d'un plasma dans un contact entre deux particules.

Les avantages du frittage flash sont nombreux : facilité d'utilisation, peu d'expériences au préalable nécessaires, applicable à de nombreux matériaux, excellente reproductibilité et fiabilité, contrôle précis de l'énergie de frittage, cinétique de frittage élevée (productivité, peu de diffusion, conservation des caractéristiques initiales des poudres), fort taux de densification conduisant à des propriétés mécaniques et physiques améliorées. La technologie SPS apporte de nombreuses innovations en science des matériaux, notamment par le développement de nouveaux matériaux sensibles à la déformation et non frittibles par d'autres techniques plus conventionnelles comme par exemple le pressage à chaud.

II.4.2.2.2 Appareillage

Le schéma de base d'une installation de frittage flash est illustré dans la figure II.23. Cette installation, relativement encombrante, est composée d'une chambre refroidie par une circulation d'eau dans laquelle a lieu le pressage selon un axe vertical, de groupes de pompage, d'unités de puissance pour la génération d'impulsions DC de forte intensité et d'une unité pour la gestion des gaz. La poudre à compacter est placée dans un moule en graphite, lui-même introduit dans la chambre constituée de deux poussoirs verticaux en graphite servant d'électrodes. Tout en appliquant une pression mécanique pouvant atteindre plusieurs centaines de MPa, le chauffage est effectué par le passage d'un courant important dans le moule, ce qui permet l'obtention de matériaux massifs en quelques minutes. La température du moule est contrôlée à l'aide d'un pyromètre qui pointe sur la surface extérieure du moule au niveau de la poudre. Aux températures atteintes, seul le rayonnement est prépondérant et c'est ce rayonnement qui donne la température.

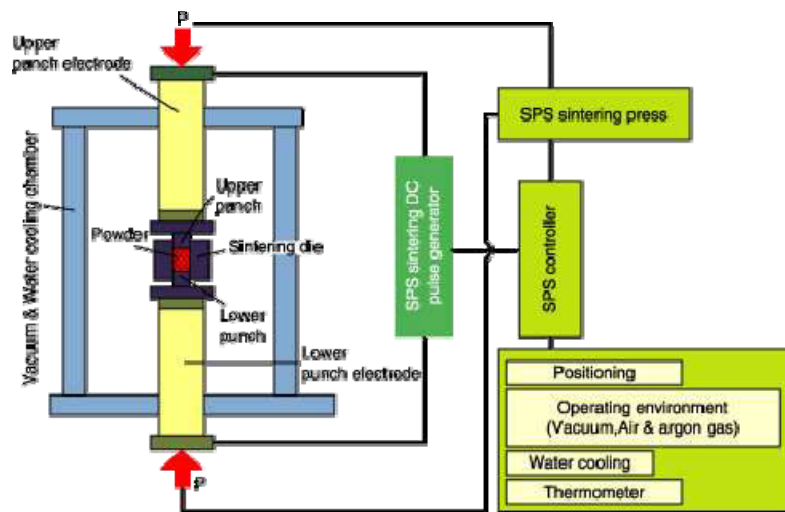


Figure II.23 Configuration de base d'un système de frittage flash.

II.4.2.2.3 Préparation des échantillons

La synthèse des échantillons frittés par SPS a été réalisée en collaboration avec le Pr Y. Grin et le Dr. C. P. Sebastian du Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe de Dresden en Allemagne. Elle a été effectuée avec une machine Dr Sinter SPS 515-S du fournisseur japonais Sumimoto Coal Mining Company.

Trois températures de frittage ont été étudiées : 603, 623 et 653 K. La vitesse de montée en température est de 50 K/min et la durée à laquelle les échantillons sont maintenus à cette température est de 5 min.

II.5 Synthèse de matériaux massifs économiquement attractive

Ce travail accessoire a été initié dans le but de trouver une méthode d'élaboration simple et peu coûteuse à mettre en œuvre de matériaux thermoélectriques à base de tellure de bismuth et d'antimoine qui puisse être développée en Thaïlande après mon retour. J'ai ainsi pu bénéficier de toutes les connaissances du laboratoire concernant ces matériaux. Les matériaux synthétisés seront intégrés dans des modules thermoélectriques pour des utilisations au voisinage de la température ambiante. Nous avons utilisé des techniques de métallurgie de poudres pour la synthèse des matériaux et le frittage isostatique à chaud pour leur mise en forme. Les matériaux sélectionnés sont les alliages $\text{Bi}_{1,6}\text{Sb}_{0,4}\text{Te}_3$ de type n et $\text{Bi}_{0,45}\text{Sb}_{1,55}\text{Te}_3$ de type p.

II.5.1 Préparation des matériaux

Les matériaux de départ de pureté 5N se présentent sous la forme de granules de 3 mm de diamètre pour le bismuth, de disques aplatis d'environ 5 mm de diamètre pour le tellure et formes arbitraires de dimension d'environ 7 mm pour l'antimoine. Les matériaux sont pesés dans les rapports stoechiométriques voulus, pour une masse totale d'environ 50 g. Toutes les opérations sont réalisées dans une boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'argon afin d'éviter tout risque d'oxydation. Les matériaux pesés sont placés dans des tubes en quartz d'environ 25 cm de long, de diamètre 23 et 20 mm externe et interne, respectivement. Ces tubes de quartz ont été préliminairement traités chimiquement par trempages successifs dans de l'acide fluorhydrique et de l'acide nitrique, avant d'être abondamment rincés avec de l'eau distillée. Les tubes nettoyés sont stockés dans de l'éthanol. Ils ont été dégazés sous vide durant 12 h à 900°C avant leur utilisation. Un petit tube (5 cm de long et 18 mm de diamètre) est placé dans le gros tube pour faire office de bouchon ultérieurement par scellage. Le tube de quartz et le bouchon sont installés sur un groupe de pompage décrit dans la figure II.24. L'ampoule chargée est d'abord dégazée sous vide primaire (10^{-3} mbar) durant environ 10 min, puis sous vide secondaire (10^{-6} mbar) durant environ 2 h. Un mélange réducteur H_2/He dans un rapport 10/90 est ensuite introduit dans l'ampoule à une pression de 0,2 bar (Figure II-

25a). L'ampoule est alors scellée au niveau du bouchon à l'aide d'un chalumeau (figure II.25b).

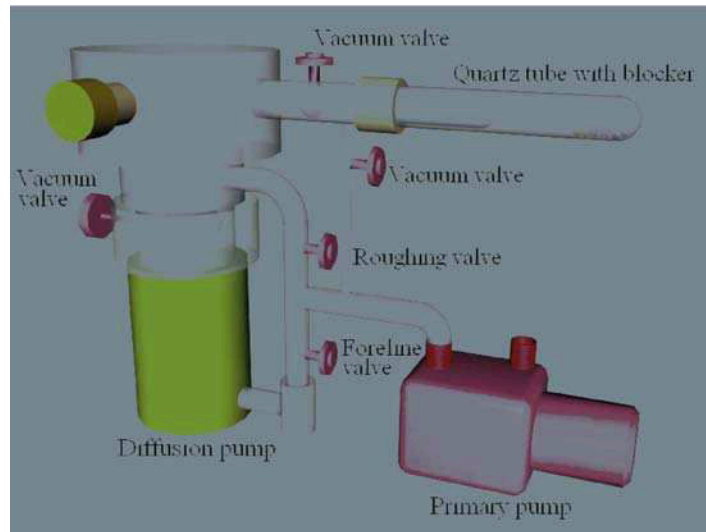


Figure II.24 Description du groupe de pompage.



Figure II.25 a) Photo de l'ampoule sur le groupe de pompage, b) Photo du scellement du bouchon au tube principal.

L'ampoule est ensuite placée dans un four vertical oscillant. Les matériaux dans le tube sont chauffés de la température ambiante à 750°C en une heure et sont maintenus à cette température durant 2 h. L'ampoule est ensuite retirée du four et plongée dans un bac d'eau maintenu à température ambiante afin de subir une trempe et d'obtenir un mélange homogène. Le lingot obtenu (Figure II.26) est alors broyé sous atmosphère contrôlée dans une boîte à gants dans un mortier en agate. Les poudres obtenues sont tamisées au travers de tamis de $100\ \mu\text{m}$. Des analyses de diffraction de rayons X ainsi qu'un contrôle de la taille des particules sont réalisés à ce stade de la synthèse.



Figure II.26 Photo du lingot obtenu après l'étape du four oscillant

II.5.2 Mise en forme des matériaux par pressage uniaxial à chaud

Les poudres tamisées sont introduites précautionneusement dans une matrice (10 cm de diamètre et 11 cm de hauteur) en graphite (« 2158 » de chez Le Carbone Lorraine) percée de part en part dans sa longueur par un trou de 16 mm de diamètre et muni de deux pistons en graphite également. Au préalable, une feuille de graphite de 0,1 mm d'épaisseur a été disposée sur le pourtour interne du trou de la matrice ainsi que sur les surfaces des deux pistons qui sont au contact de la poudre. Cette opération permet d'isoler le matériau pulvérulent de la matrice et des pistons mais également de faciliter grandement le démoulage du lingot après l'opération de densification. Les différents constituants sont montrés dans la figure II.27.

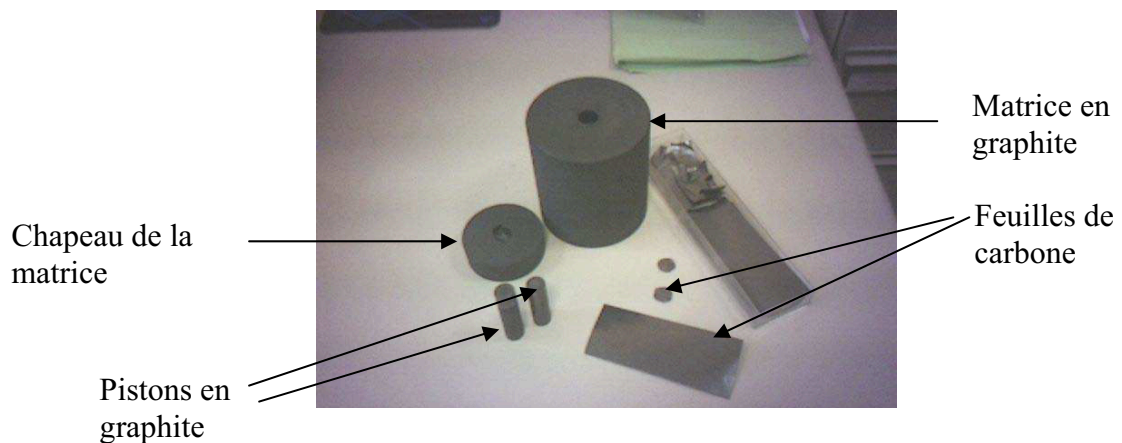


Figure II.27 Eléments pour le pressage à chaud

La matrice est ensuite placée dans un four résistif. La compaction est réalisée dans une presse (EMC Infrafour Physitherm, Lilliput Model) uniaxiale à chaud localisée au Laboratoire de Sciences et Génie des Matériaux et de Métallurgie à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy. La température maximale que l'on peut atteindre et le poids maximal que l'on peut appliquer sont 1600°C et 10 tonnes, respectivement. Le pressage peut se faire sous atmosphère d'argon ou sous vide. Une partie du dispositif expérimental est représentée schématiquement dans la figure II.28 et l'ensemble du système dans la figure II.29.

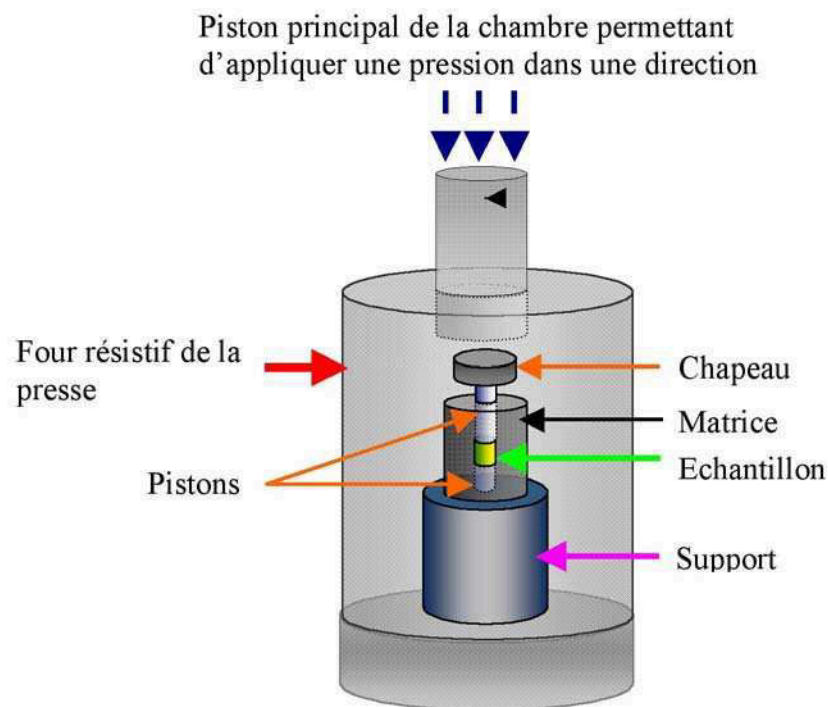


Figure II.28 Schéma représentant le dispositif expérimental de l'opération de pressage à chaud.



Figure II.29 Photo représentant l'ensemble du dispositif de pressage à chaud.

Le chauffage du four et la pression appliquée sont commandés par une unité de puissance pilotée par un régulateur-programmateur « Eurotherm ». Les profils de température du four et de pression appliquée sont suivis en cours d'expérience. La figure II.30 représente le cycle de chauffage et de pression durant le pressage à chaud. Avant le début du traitement thermique, l'installation est purgée jusqu'à atteindre (au minimum) un vide secondaire de 10^{-4} mbar. Ces conditions sont maintenues durant les 60 premières minutes du cycle pour s'assurer que le maximum de gaz piégé dans la poudre ait été purgé. La température est alors montée sous vide progressivement jusqu'à 400°C à une vitesse de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. En même temps, une pression de 15 MPa est appliquée. Quand la température est stabilisée, une pression partielle d'argon est introduite dans la chambre. La température est alors montée à 480°C avec une rampe de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pour le matériau de type p et 500°C pour le matériau de type n. Une fois ces températures atteintes, la pression est augmentée à 40 MPa. La température et la pression sont maintenues pendant une heure. Au bout d'une heure, le chauffage est coupé et la pression relâchée. La matrice est laissée dans le four le temps nécessaire pour atteindre une température inférieure à 60°C (~ 2 heures).

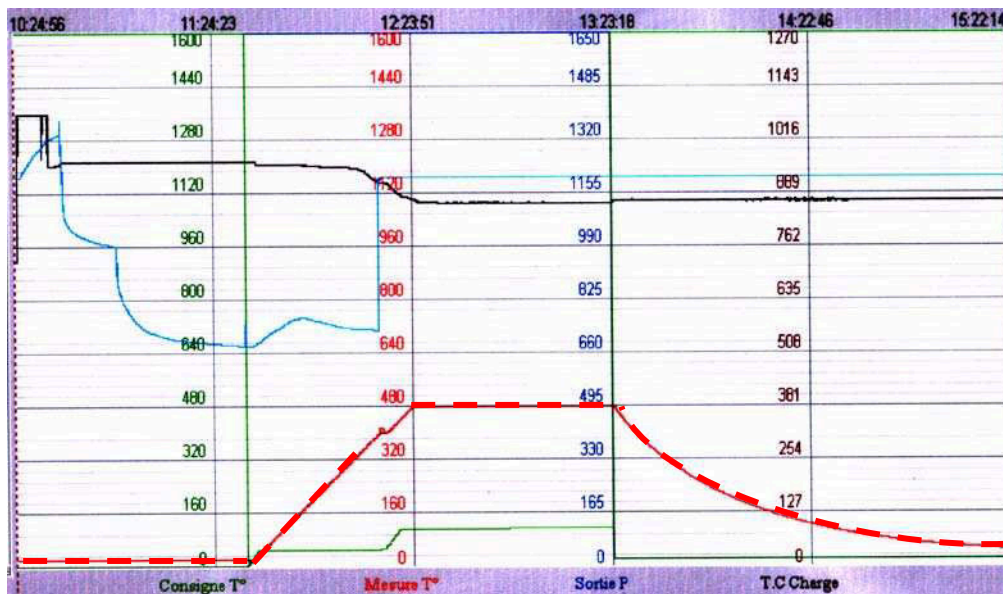


Figure II.30 Diagramme représentant le cycle de chauffe (rouge), de pression (vert) et de pression (bleu) utilisé pour la préparation du matériau de type p $\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_3$.

Le lingot, une fois démoulé, se présente sous forme d'un cylindre de 15,8 mm de diamètre et d'environ 20 mm de long (Figure II.31). Il est ensuite poli à l'aide d'un disque de polissage pour le libérer de sa pellicule de carbone.

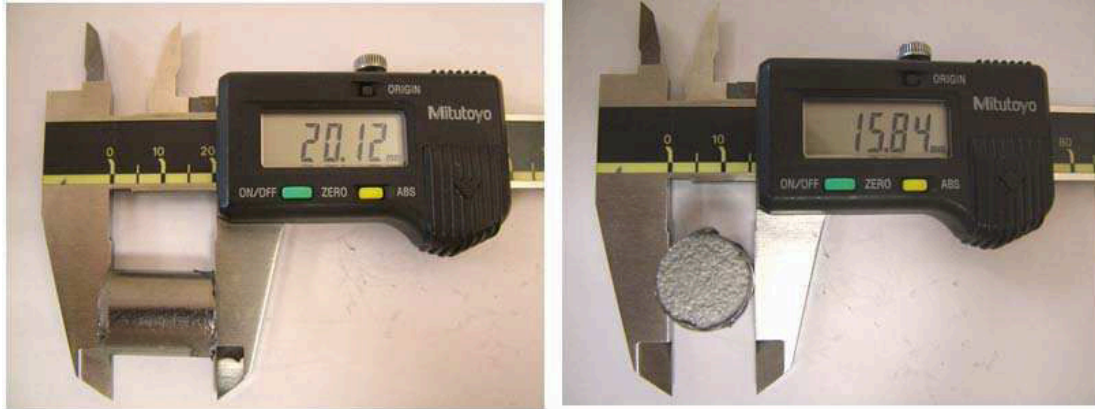


Figure II.31 Photos du lingot obtenu après le pressage à chaud.

II.6) Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons brièvement rappelé quelques principes de l'interaction laser-matière. Nous avons ensuite développé l'ablation et la fracture laser en milieu liquide et la mise au point d'une nouvelle cellule de synthèse spécialement dédiée à la production de nanopoudres de solutions solides à base de tellure de bismuth (type n) et de tellure d'antimoine (type p). Cette cellule a été optimisée de manière à produire des poudres avec un fort rendement, par circulation constante du flux de poudres en solution sous le faisceau laser. Nous arrivons ainsi à produire environ 200 mg de nanopoudres par jour par fracture laser de poudres micrométriques, ce qui est nettement plus conséquent que le rendement obtenu par ablation laser d'une cible massive immergée dans le milieu liquide. Les caractérisations chimiques et microstructurales des poudres obtenues seront décrites dans le chapitre III. Ces poudres nanométriques ont aussi été utilisées pour montrer la faisabilité d'une hétérojonction pn, que nous verrons dans le chapitre IV.

Nous avons ensuite décrit les différentes méthodes de compaction utilisées pour la réalisation de matériaux nanostructurés ou nanocomposites. Les résultats des caractérisations microstructurales de ces matériaux massifs seront présentés dans le chapitre III et les mesures des propriétés de transport dans le chapitre IV.

Enfin, nous avons présenté la méthode de synthèse, rapide et économique, mise au point pour la synthèse de matériaux massifs polycristallins toujours à base de tellure de bismuth et de tellure d'antimoine et qui serviront à la fabrication simple d'un module thermoélectrique.

CHAPITRE III

Caractérisation microstructurale des nanopoudres et des matériaux densifiés

- III.1) Introduction
- III.2) Méthodes de caractérisation
 - III.2.1) Diffraction des rayons X
 - III.2.2) Microscopie électronique à balayage
 - III.2.3) Microscopie électronique en transmission
- III.3) Poudres préparées en bouteille
 - III.3.1) Influence du nombre de tirs
 - III.3.1.1) Cas particulier : un seul tir
 - III.3.1.2) 9000-36000 tirs
 - III.3.2) Influence de la distance lentille-fond de récipient
 - III.3.3) Influence de la longueur d'onde
 - III.3.4) Influence de la nature du matériau
 - III.3.4.1) Morphologie et taille
 - III.3.4.2) Structure cristallographique
 - III.3.5) Influence de la taille initiale des particules
- III.4) Poudres préparées en cellule
 - III.4.1) Formation de nanotubes ou de nanobarreaux
 - III.4.2) Formation de nanobilles
 - III.4.3) Formation d'assemblages particuliers
- III.5) Matériaux nanocomposites consolidés par pressage à froid
 - III.5.1) Densité
 - III.5.2) Structure cristallographique
- III.6) Matériaux nanocomposites consolidés par frittage flash
- III.7) Matériaux microstructurés consolidés par pressage à chaud
 - III.7.1) Densité
 - III.7.2) Morphologie
 - III.7.3) Structure cristallographique
- III.8) Conclusion

III.1 Introduction

La microstructure des poudres, de même que celle des matériaux massifs a été contrôlée au cours des différentes étapes de préparation. La structure cristallographique et la présence de phases secondaires ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX). La morphologie des particules et leur taille en première approximation ont été évaluées par microscopie électronique à balayage (MEB). Une estimation plus précise de la taille des particules a été réalisée par microscopie électronique en transmission (MET). La diffraction électronique nous a aussi permis de vérifier l'état cristallin et la pureté des matériaux synthétisés.

L'influence des divers paramètres de préparation des nanopoudres sur leur microstructure sera détaillée.

III.2) Méthodes de caractérisation

III.2.1) Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique qui permet de déterminer la structure cristallographique d'un matériau et d'analyser son homogénéité par la détection de la présence ou non de phases secondaires. La loi de Bragg est à la base de l'analyse des diffractogrammes. La relation de Bragg est définie par :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{III.1})$$

où θ est l'angle entre un plan cristallographique et le faisceau de rayons X diffracté, λ est la longueur d'onde des rayons X, d_{hkl} est la distance interréticulaire séparant deux plans cristallins (h,k,l étant les indices de Miller) et n est l'ordre de diffraction (entier).

La loi de Bragg a été formulée en 1912 par W.L. Bragg afin d'expliquer que les cristaux réfléchissent les rayons X seulement à certains angles d'incidence. La diffraction des rayons X sur un cristal se produit uniquement quand la relation de Bragg est satisfaite : cette condition dépend de l'angle d'incidence du faisceau de rayons X quand il entre dans le cristal et de la direction dans laquelle le faisceau diffracté sort la structure. Tous les atomes dans le chemin du faisceau de rayons X diffusent les rayons X. Généralement, les ondes diffractées

interfèrent de manière destructive les uns envers les autres, à l'exception de certaines orientations pour lesquelles la loi de Bragg est satisfaite. Un état de Bragg est tel que les rayons diffractés issus de deux plans cristallographiques parallèles interagissent de manière à créer une interférence constructive (Figure III.1). L'angle entre le faisceau transmis et le faisceau de Bragg diffracté est toujours égal à 2θ résultant de la géométrie de la condition de Bragg.

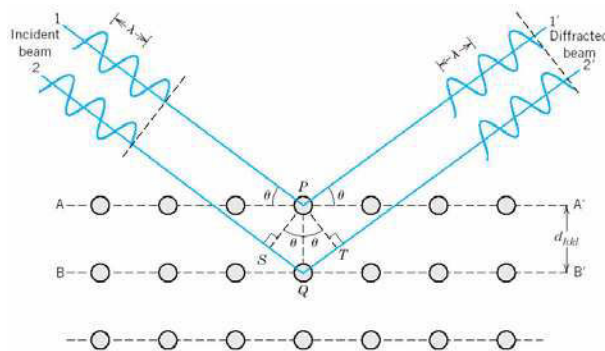


Figure III.1 Principe de diffraction des rayons X.

Toutes les analyses de DRX ont été menées sur un diffractomètre de marque Siemens de type D500 (Figure III.2), localisé au Laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux et de Métallurgie (LSG2M) à l'Ecole des Mines de Nancy. Cet appareil est doté d'un monochromateur courbe avant en quartz, d'un détecteur linéaire Elphyse et d'une anticathode en cobalt. Nous avons travaillé avec la raie $K\alpha_1$ de longueur d'onde $1,78897 \text{ \AA}$. La source de rayons X et le détecteur sont situés sur un cercle de focalisation centré sur l'échantillon (Figure III.3). Ces deux derniers sont mobiles et le détecteur se déplace à une vitesse deux fois égale à celle de l'échantillon par rapport au faisceau incident. De cette façon, la condition de Bragg est toujours respectée.

Pour analyser les nanopoudres synthétisées, nous avons prélevé plusieurs gouttes de solution surnageante qui ont été déposées sur une plaque en verre, avec un séchage entre chaque dépôt. Une couche noire épaisse et continue est ainsi obtenue. L'analyse des matériaux après compactage a été effectuée directement sur le lingot obtenu.



Figure III.2 Photographie du diffractomètre Siemens D500.

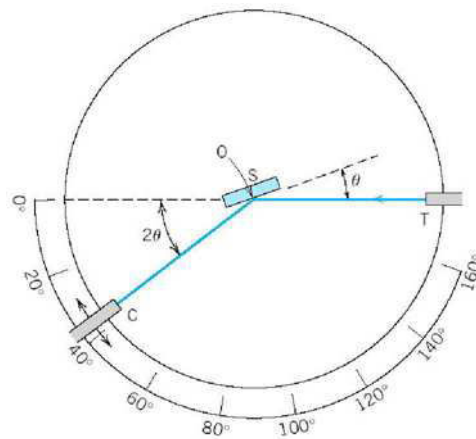


Figure III.3 Schéma d'un diffractomètre opérant en géométrie Bragg-Brentano

III.2.2 La microscopie électronique à balayage (MEB)

Dans un microscope à balayage (MEB), la surface d'un échantillon est balayée avec un faisceau d'électrons finement focalisé pour produire une image de cette surface. Les électrons qui viennent frapper la surface sont réfléchis et sont détectés par un écran fluorescent ou un moniteur. Le grandissement possible est autour de quelques centaines de millier, permettant théoriquement la détection d'objets de la taille de quelques nanomètres.

Quand les électrons viennent frapper l'échantillon, une série de signaux sont produits et c'est la détection de ces signaux spécifiques qui produit une image ou qui donne une composition élémentaire de l'échantillon. Les trois signaux qui fournissent la plus grande

quantité d'informations dans les MEB sont les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X.

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

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons du faisceau primaire qui sont «réfléchis» par les atomes dans le solide. Le contraste dans l'image produite est déterminé par le numéro atomique des éléments dans l'échantillon. L'image montrera donc la distribution des différentes phases chimiques présentes dans l'échantillon. Puisque ces électrons sont émis d'une certaine profondeur dans l'échantillon, la résolution de l'image n'est pas aussi bonne que pour les électrons secondaires.

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

Toutes nos analyses ont été réalisées avec sur un MEB de marque Philips de type FEG XL30, localisé au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (LSGS) à l'Ecole des Mines (Figure III.4). Il possède un canon à émission de champ qui permet de travailler à basse tension. L'utilisation de la basse tension permet de bombarder la surface avec des électrons de faible énergie qui pénètrent faiblement en profondeur et limitent les émissions des photons X et des électrons rétrodiffusés.

L'observation des nanopoudres a été effectuée après avoir déposé une goutte diluée de la solution surnageante sur un porte-objet du MEB. Celle-ci a été séchée durant 20 min sous une lampe. L'observation de la morphologie interne des matériaux massifs a été réalisée sur un petit morceau fracturé du lingot.



Figure III.4 Photo du microscope à balayage électronique Philips XL 30 FEG.

III.2.3) Le microscope électronique en transmission (MET)

Dans la microscopie électronique en transmission (MET), des images de morphologie sont enregistrées en détectant les électrons qui traversent un échantillon (semblable à ce qui se produit avec la lumière dans un projecteur de diapositives). C'est pourquoi, les échantillons doivent être très fins (en général moins de $0,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur). Les électrons traversent un système de lentilles électromagnétiques et les électrons transmis et diffractés sont recombinaés par une lentille objectif pour former un diagramme de diffraction dans le plan focal arrière de cette lentille objectif et une image magnifiée de l'échantillon dans son plan image (Figure III.5).

Les images présentées dans ce mémoire ont été obtenues avec un MET de marque Philips de type CM200, localisé au laboratoire de Science et Génie des Surfaces à l'Ecole des Mines (Figure III.6). Il fonctionne avec une tension d'accélération de 200 KeV. Il est aussi équipé d'un analyseur en dispersion d'énergie des rayons X, ce qui permet une analyse qualitative des éléments en présence. Les études au MET ont été réalisées en collaboration avec Madame S. Migot du laboratoire.

L'observation des nanopoudres a été effectuée en déposant une goutte de la solution surnageante prélevée à l'aide d'un capillaire sur une grille de microscopie recouverte d'un film de carbone. La goutte a été séchée durant 20 min sous une lampe. Les distributions en taille des particules ont été estimées à partir de la mesure de plus de 1000 objets sur plusieurs photos.

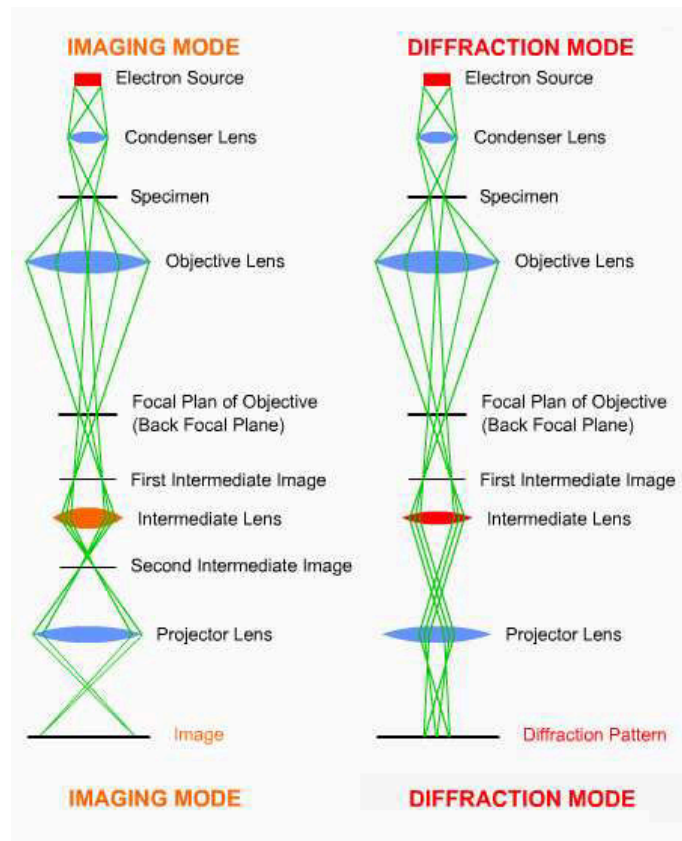


Figure III.5 Schéma du principe de fonctionnement d'un MET.



Figure III.6 Photo du MET CM200.

III.3 Poudres préparées en bouteille

III.3.1 Influence du nombre de tirs

Dans un premier temps, nous avons essayé de voir quel était l'impact de la durée de fragmentation sur la morphologie, la taille et la structure cristallographique des poudres synthétisées. Nous avons testé différentes durées : 15 min (9000 tirs), 30 min (18000 tirs), 45 min (27000 tirs) et 60 min (36000 tirs). Pour estimer ce qui pouvait se passer au stade initial de la fragmentation, nous avons aussi fait quelques essais avec juste un tir.

III.3.1.1 Cas particulier : un seul tir

Afin d'optimiser le processus de fragmentation, nous avons essayé de déterminer s'il existait un seuil de fragmentation par rapport à la densité d'énergie en modifiant soit la distance de la lentille par rapport à son point focal, soit l'énergie en sortie. Les essais ont été réalisés avec une longueur d'onde de 532 nm, qui correspond à celle donnant les meilleurs résultats lors de l'ablation d'une cible massive en milieu liquide [Candolfi C. 2004] et des matériaux de type p.

Le montage expérimental utilisé est illustré dans la figure III.7. Une très petite quantité de solution formée d'eau distillée et de poudres micrométriques tamisées à 100 μm est prélevée à l'aide d'une seringue et déposée sur une plaque en verre, formant une petite boule aplatie d'environ 2 mm de hauteur. La goutte a été irradiée par un tir laser focalisé à différentes distances (250, 260, 270 et 280 mm) entre la plaque de verre et la lentille (lentille de foyer focal 300 mm). L'énergie en sortie du laser est de 250 mJ, soit environ 210 mJ au niveau de la plaque en verre après le passage par trois composants optiques. Si l'on se réfère au tableau II.5 indiquant la taille du faisceau laser pour différentes distances lentille-surface de l'échantillon, les densités d'énergie, F , sont de 1,6 ; 2,0 ; 2,6 et 4,0 Jcm^{-2} pour les différentes distances, respectivement.

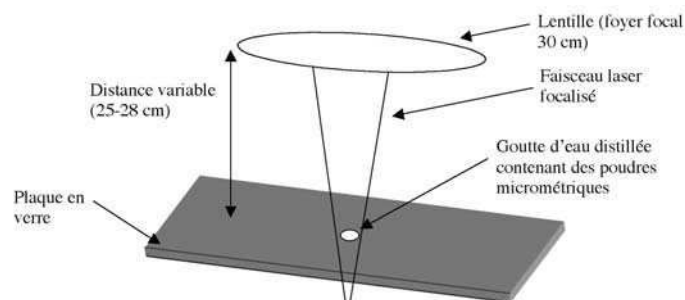


Figure III.7 Montage expérimental schématique montrant comment est réalisée l'expérience d'un seul tir laser sur une goutte de solution.

L'interaction entre le faisceau laser et la goutte est très explosive et le liquide se disperse sur la plaque. Les poudres obtenues ont été observées par MEB et les images sont données dans la figure III.8. Nous observons que plus nous focalisons le faisceau près du foyer de la lentille, plus les particules apparaissent fondues, avec disparition des arêtes aigues des poudres micrométriques initiales. Le corps des particules semble moins affecté par la fusion que leurs bords externes. Néanmoins, des particules sphériques peuvent être observées, dont la taille semble être plus petite quand la densité d'énergie est plus élevée. Il est difficile de juger du taux de fragmentation, mais il est clair que des nanoparticules sont obtenues après un seul tir laser, comme nous pouvons le voir sur les images de la figure III.8, et ce quelle que soit la densité d'énergie testée. Il est difficile de juger de leur taille par MEB. Une étude plus poussée sera effectuée par TEM, mais sur des solutions aqueuses traitées plus longtemps.

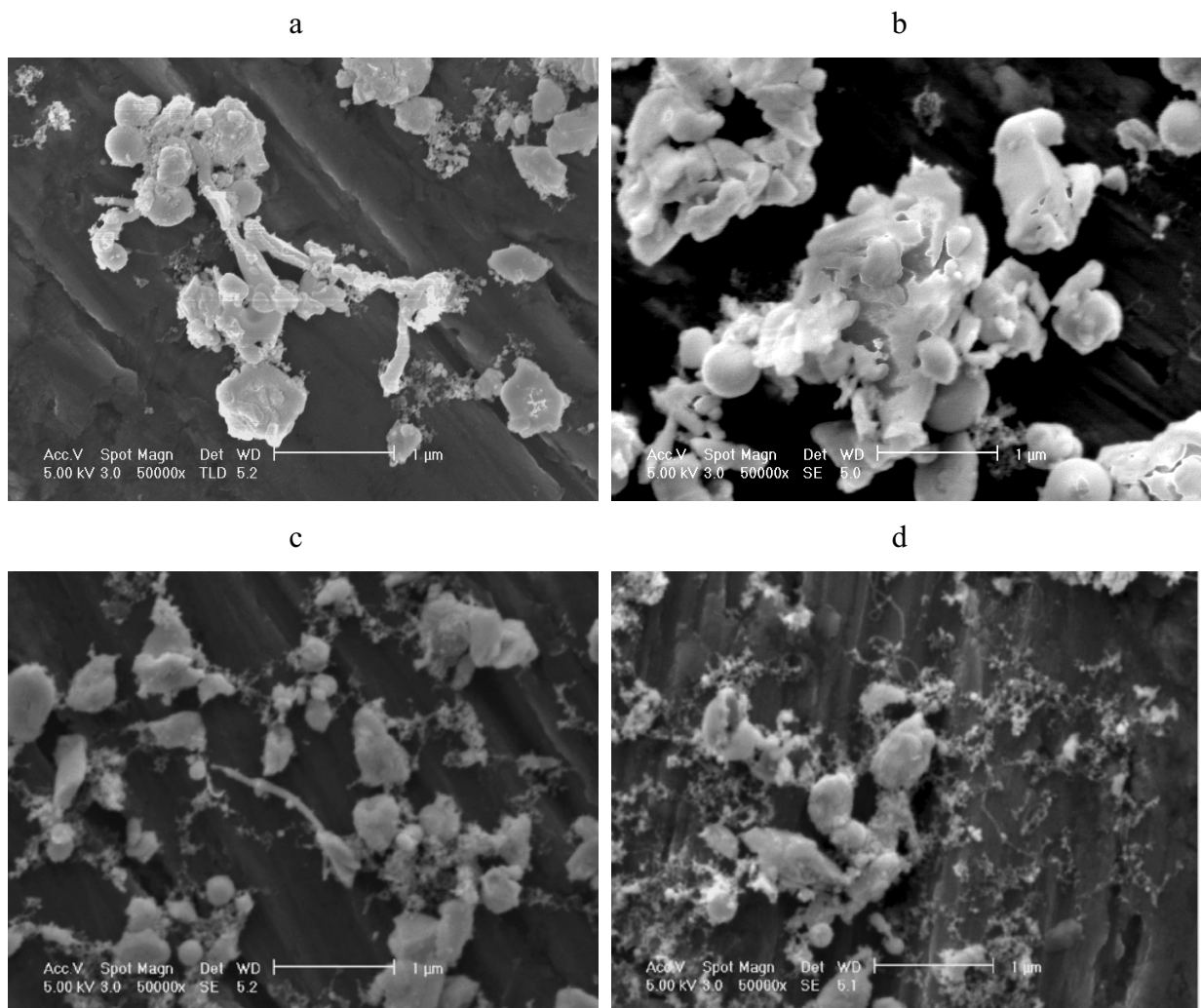


Figure III.8 Images MEB de particules obtenues après un seul tir laser sur une goutte contenant des particules de taille micrométrique à différentes distances D entre la lentille et le point d'impact. a) $D = 250$ mm ($F = 1,6 \text{ Jcm}^{-2}$), b) $D = 260$ mm ($F = 2,0 \text{ Jcm}^{-2}$), c) $D = 270$ mm ($F = 2,6 \text{ Jcm}^{-2}$), d) $D = 280$ mm ($F = 4,0 \text{ Jcm}^{-2}$). ($\lambda = 532$ nm, $F = 10$ Hz, E sortie = 250 mJ, type p).

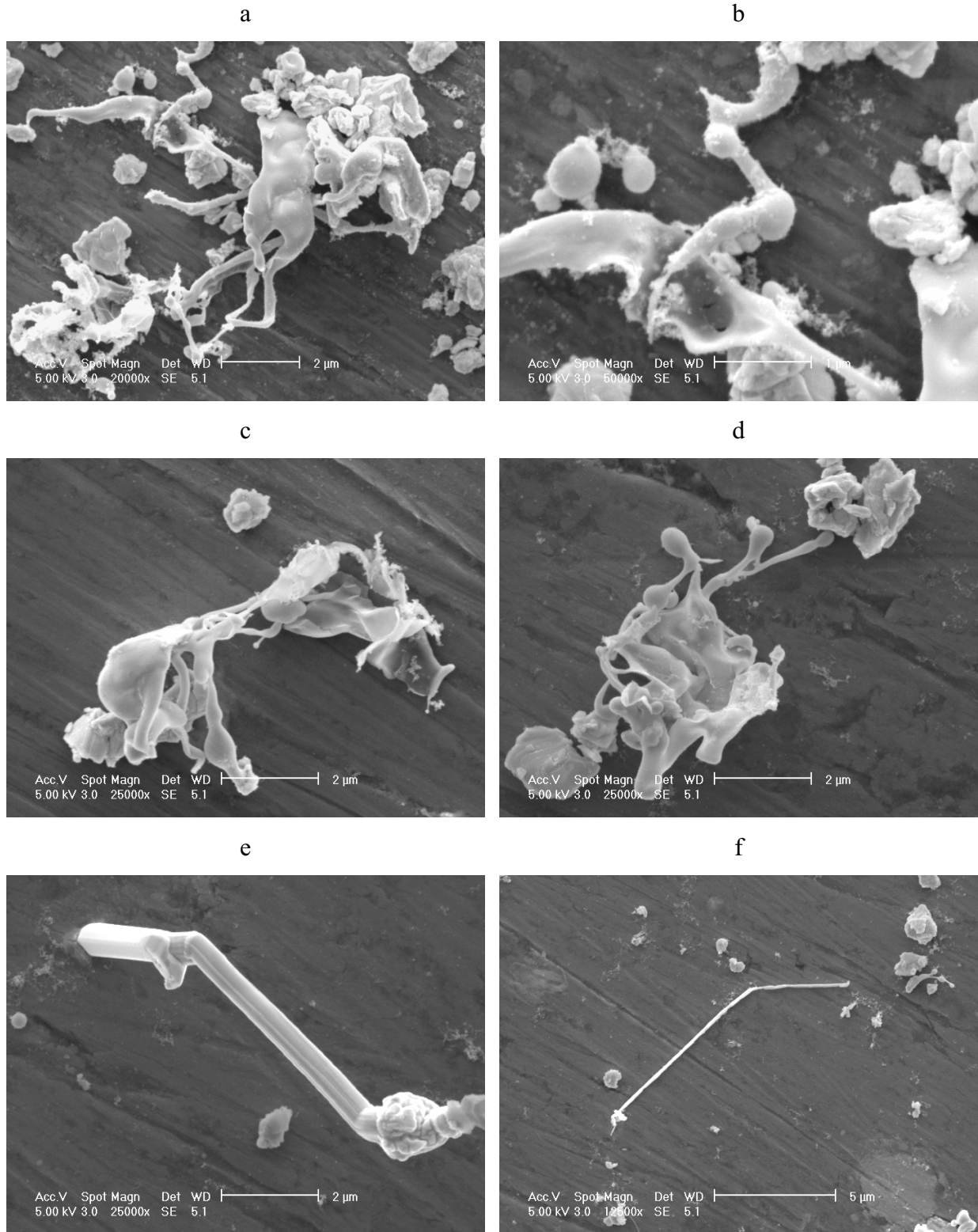


Figure III.9 Différents objets observés par MEB après un seul tir laser sur une goutte contenant des particules de taille micrométrique pour une densité d'énergie $F = 4,6 \text{ Jcm}^{-2}$. ($l = 532 \text{ nm}$, $F = 10 \text{ Hz}$, $E \text{ sortie} = 300 \text{ mJ}$, $D = 280 \text{ mm}$, type p).

Pour une densité d'énergie encore plus élevée ($F = 4,8 \text{ Jcm}^{-2}$), obtenue par augmentation de l'énergie en sortie pour une distance lentille-goutte de 280 mm, des objets de différentes formes très particulières sont observés. Quelques-uns sont représentés dans la figure III.9. Ils sont en général grands par rapport aux particules initiales (de l'ordre de quelques microns). Ils présentent des formes courbes creuses (Figures III.9a,c,d) terminées par des filaments ou des tubes pleins (Figure III.9b,d). Des filaments isolés allant jusqu'à 10 μm de long et 0,5 μm de diamètre sont aussi observés (Figures III.9e,f), issus de leur détachement des autres objets. Sur la figure III.9c, on peut aussi voir que certains fils se terminent par des particules sphériques. Les particules sphériques isolées proviendraient donc a priori de leur détachement de l'extrémité de ces filaments. Tous ces objets résultent directement de la fusion du matériau et de son expansion lors de l'impact laser, puis de la trempe dans le liquide, sans pour autant qu'il y ait fragmentation. C'est comme si l'on avait ouvert les particules le long de leurs plans de clivage, les particules initiales devant se trouver sous un angle favorable par rapport à l'impact laser.

A la vue de ces résultats, nous pouvons dire que dans le milieu confiné dans lequel nous travaillons, certaines particules sont fracturées sous l'action de l'onde de choc intense et d'autres sont quasiment instantanément fondues durant le très faible temps de l'interaction laser-milieu qui dure 8 ns. En même temps, ces particules sont dispersées dans toutes les directions à cause de la création de l'onde de choc et de la différence de densité et de température avec celles du solvant. De plus, il peut y avoir évaporation du solvant ce qui entraîne la création de zones « libres » où les particules vont pouvoir circuler et s'épandre. La forme et la taille non standardisées des poudres micrométriques initiales compliquent aussi l'interprétation des résultats et la forme des particules résultantes de l'interaction laser-matière en milieu confiné. On peut penser que les bords des particules sont plus facilement fondus que leur cœur puisque la dissipation de la chaleur avec le milieu ambiant se fera plus facilement. Les particules dispersées dans le milieu liquide peuvent devenir sphériques pour minimiser leur tension de surface. La question de savoir si les nanoparticules proviennent directement d'une éjection de nano-agrégats sous l'impact de l'onde de choc ou si la fusion suivie d'une expulsion est nécessaire reste ouverte. Les deux phénomènes doivent certainement intervenir, peut-être dans des rapports différents selon la densité d'énergie utilisée. La forme des nanopoudres, aléatoire dans le premier et sphérique dans le second, devrait permettre de nous renseigner davantage.

III.3.1.2 9000-36000 tirs

III.3.1.2.1 Test de sédimentation

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence du nombre de tirs sur la quantité de nano-particules produites, à partir de poudres produites dans une bouteille. Une approche globale et rapide du résultat est visualisée à partir d'un test de sédimentation réalisé sur un prélèvement d'un demi ml de la solution irradiée par le faisceau laser. Après rajout de 4 ml d'eau et agitation, la solution est laissée à décanter pour 30 min. La figure III.10 illustre les résultats obtenus pour la poudre initiale (non tamisée) et les solutions obtenues après un nombre de tirs allant de 9000 (15 min d'irradiation) à 36000 (60 min). Nous voyons clairement que plus le nombre de tirs est important, plus la solution est noire et moins il y a de dépôt de particules au fond du récipient. Ainsi la durée de sédimentation augmente avec le nombre de tirs et donc le poids et en conséquent la taille des particules diminue. Le travail de fracture des micro-particules sous l'impact du faisceau laser est donc d'autant plus efficace. Au bout d'une heure, la solution se présente sous la forme d'une encre, qui reste stable durant plusieurs jours (pas de dépôt). L'effet radical d'un traitement laser d'une heure sur les particules micrométriques en solution est montré sur la photo MEB en figure III.11.



Figure III.10 Test de sédimentation. Photos prises après agitation, suivie de 30 min de repos. a) poudres initiales, b) après 9000 tirs, c) après 18000 tirs, d) après 27000 tirs, e) après 36000 tirs. ($\lambda = 532$ nm, matériau de type p, 300 mJ en sortie, $D = 27$ cm).

III.3.1.2.2 Observations au MET

Nous avons regardé par MET l'influence de la durée de tir sur la morphologie et la taille des particules obtenues après des traitements laser de 15 et 60 min. Des images représentatives sont montrées dans la figure III.12 ainsi que les histogrammes de distribution

en taille des particules correspondants. Ces études ont été menées sur des matériaux de type n et pour une longueur d'onde de 266 nm.

Une durée d'irradiation de 15 min conduit déjà à des particules de taille nanométrique. Néanmoins la distribution en taille est plus large et le diamètre moyen est de 9,6 nm comparé à 5,6 nm pour une durée de 60 min. Il reste aussi quelques particules éparses dont le diamètre est de l'ordre de 100 nm. Ces plus grosses particules sont en général facettées. La morphologie des plus petites particules est elle aussi plutôt facettée que sphérique. Les toutes petites particules ($\varnothing < 5$ nm) se retrouvent sous forme de chaînes. Nous n'observons a priori pas de halo amorphe autour des particules, semblant indiquer qu'elles ne sont pas oxydées. Dans la suite du manuscrit, toutes les expériences seront menées pour une heure d'irradiation sous faisceau laser.

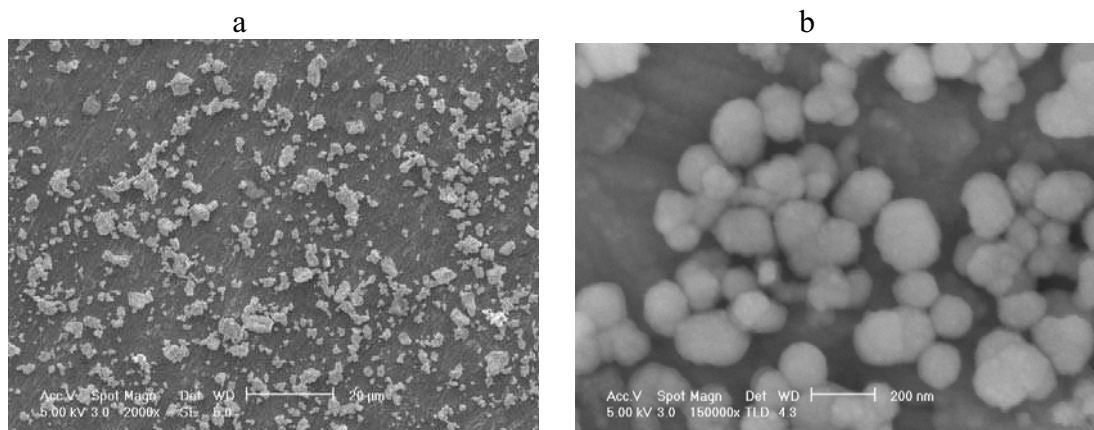


Figure III.11 Images obtenues par MEB reflétant l'effet de l'irradiation laser. a) solution aqueuse initiale de particules micrométriques tamisées de taille comprise entre 1 et 17 μm et de diamètre moyen 2,5 μm , b) nano-particules obtenues, de taille inférieure à 30 nm. Nous pouvons noter non seulement le changement de taille, mais aussi le changement de forme des particules. ($\lambda = 532$ nm, matériau de type p, 300 mJ en sortie, $D = 27$ cm). Notez le changement d'échelle.

III.3.2 Influence de la distance lentille-fond de récipient

La quantité de particules contenues dans le volume conique du laser après sa focalisation est un paramètre important dans le cas d'un travail avec une certaine hauteur de liquide (différent de la goutte aplatie vue dans le paragraphe III.3.1). Nous pouvons privilégier soit un volume plus important en travaillant en dehors du foyer focal de la lentille soit une densité d'énergie plus importante en nous plaçant au foyer focal. Nous avons choisi la première solution pour avoir un maximum de particules dans le volume conique, sachant, comme nous l'avons vu auparavant avec la goutte que le phénomène de fracturation opère dès

une distance lentille-surface du liquide de 25 cm. Les distances considérées ici (25, 27 et 28,5 cm) sont les distances entre la lentille et le bas de la bouteille, avec une hauteur de solution au repos (sans agitation) de l'ordre de 1 cm. Il est difficile de donner ici une densité d'énergie puisque les particules touchées par le faisceau laser peuvent se trouver à différents niveaux dans le liquide. Nous donnerons donc plutôt l'énergie de sortie, de 190 mJ (soit 160 mJ au niveau de l'entrée dans le liquide).

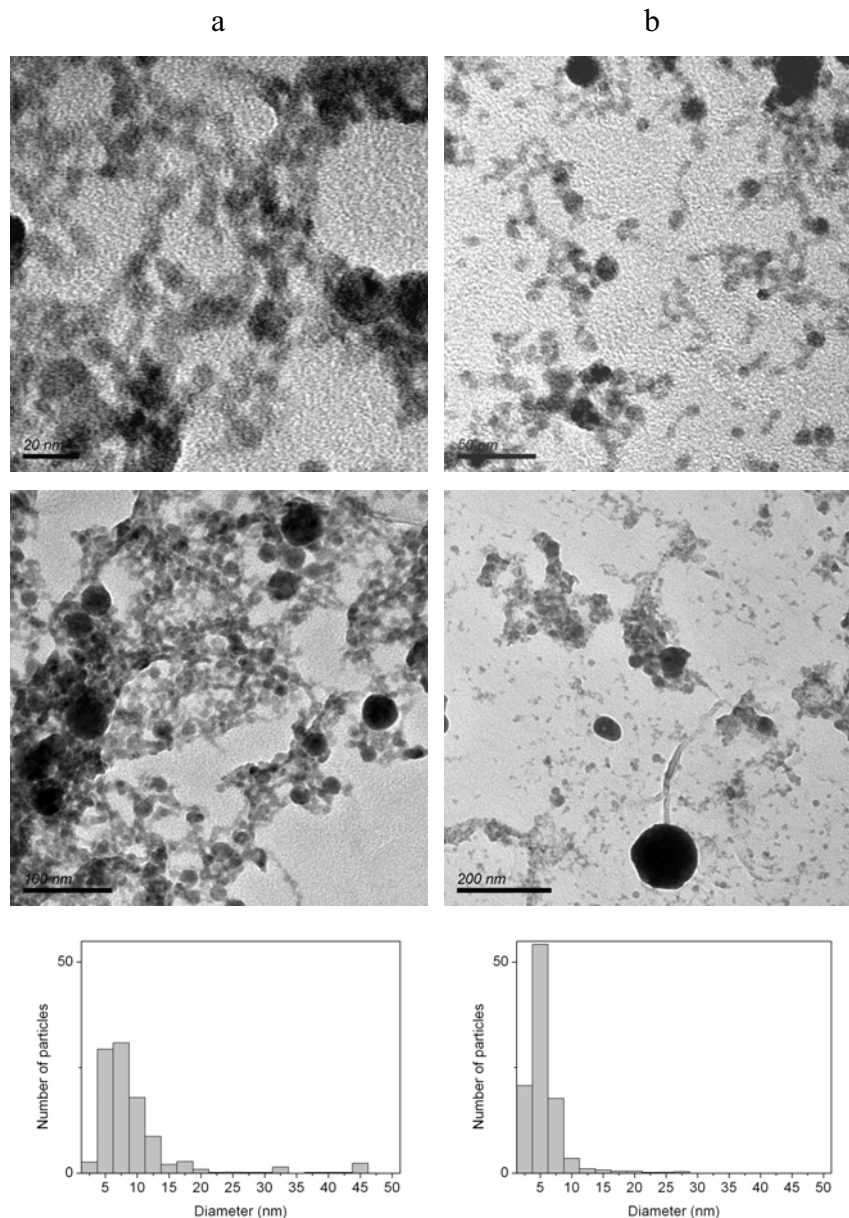


Figure III.12 Images MET et histogrammes en taille de particules correspondants pour des poudres préparées dans une bouteille après différentes durées d'irradiation de la solution par le faisceau laser. a) 15 min, b) 60 min ($\lambda = 266$ nm, matériau de type n, 150 mJ en sortie, $D = 25$ cm).

Les études ont été menées avec des poudres de type n, avec une longueur d'onde de 266 nm et après une durée de tir d'une heure. Les images et les histogrammes en taille de particules sont donnés dans la figure III.12b pour une distance de 25 cm et dans la figure III.13 pour des distances de 27 et 28,5 cm.

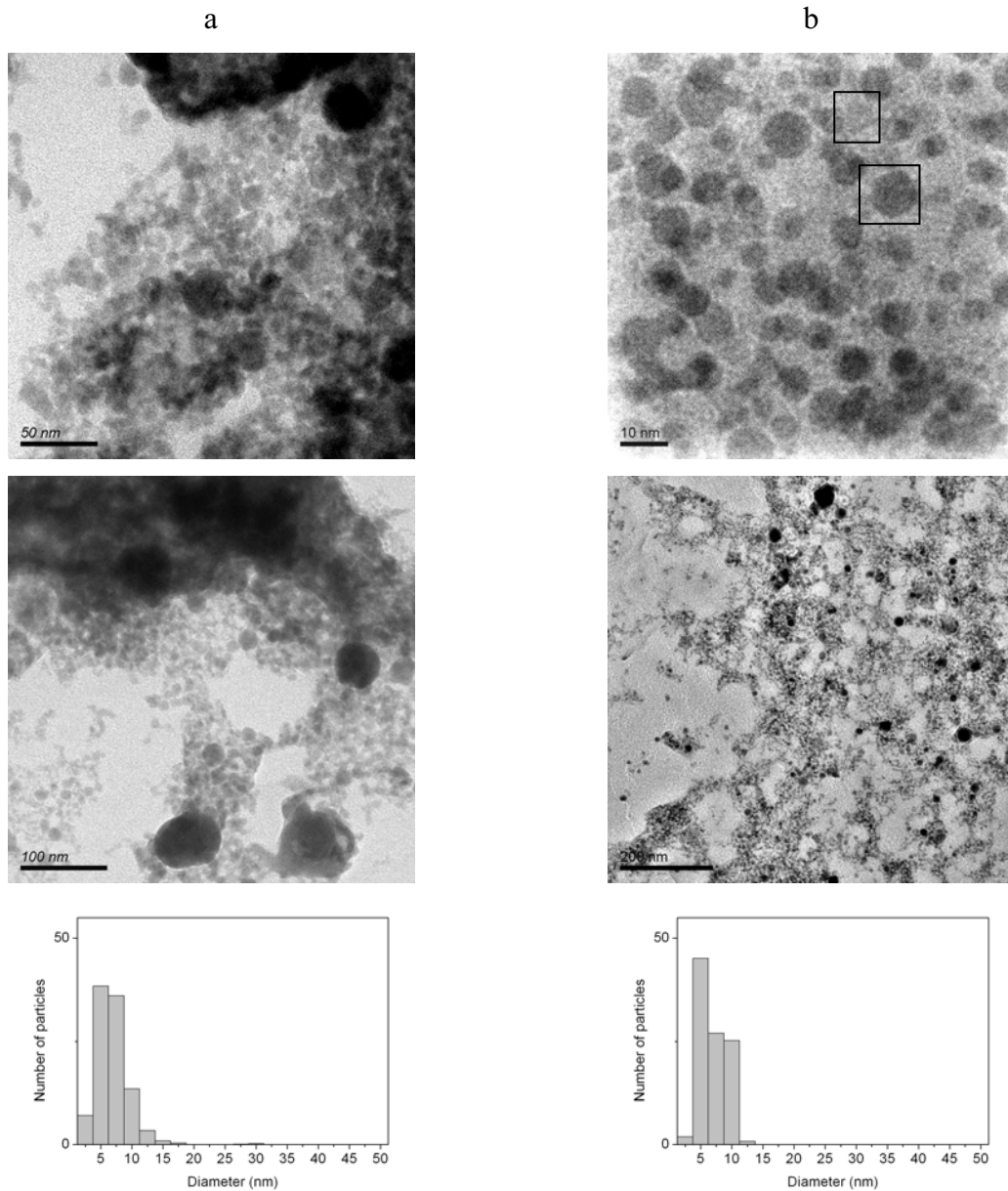


Figure III.13 Images MET et histogrammes en taille de particules correspondants pour des poudres préparées dans une bouteille pour différentes distances lentille-fond de bouteille. a) 27 cm, b) 28,5 cm ($\lambda = 266$ nm, matériau de type n, 150 mJ en sortie, une heure).

Les tailles moyennes des particules obtenues sont de 5,5 ; 6,9 et 6,9 nm pour des distances de 25, 27 et 28,5 cm, respectivement. Celles-ci sont globalement peu différentes et sont très faibles. Par contre, une distribution très étroite et des particules bien distinctes sont

observées pour la distance la plus importante (Figure III.13b). Même sur une vue très générale, la taille des particules les plus grosses ne dépasse guère la vingtaine de nm. Des images bien résolues ont pu être prises à de forts grossissements, montrant que quasiment toutes les particules sont facettées. Des formes triangulaires et hexagonales (des exemples sont entourés dans la figure) sont observées, caractéristiques de la structure des matériaux étudiés. Nous avons choisi de travailler par la suite avec une distance de 27 cm. Cette valeur est plus basée sur un aspect visuel de la solution obtenue en fin d'irradiation que sur les données de la microscopie, les tailles étant quasiment les mêmes. Par contre, la solution est la plus noire pour la distance de 27 cm, montrant que la fracturation est maximale pour cette distance. C'est ce critère que nous avons pris en compte. Pour des distances plus courtes, l'énergie n'est peut être pas suffisante pour un taux de fracturation important. Pour la distance la plus importante, ce serait la quantité de particules contenues dans le volume conique qui serait trop faible, ce qui limiterait là aussi le rendement de fracturation.

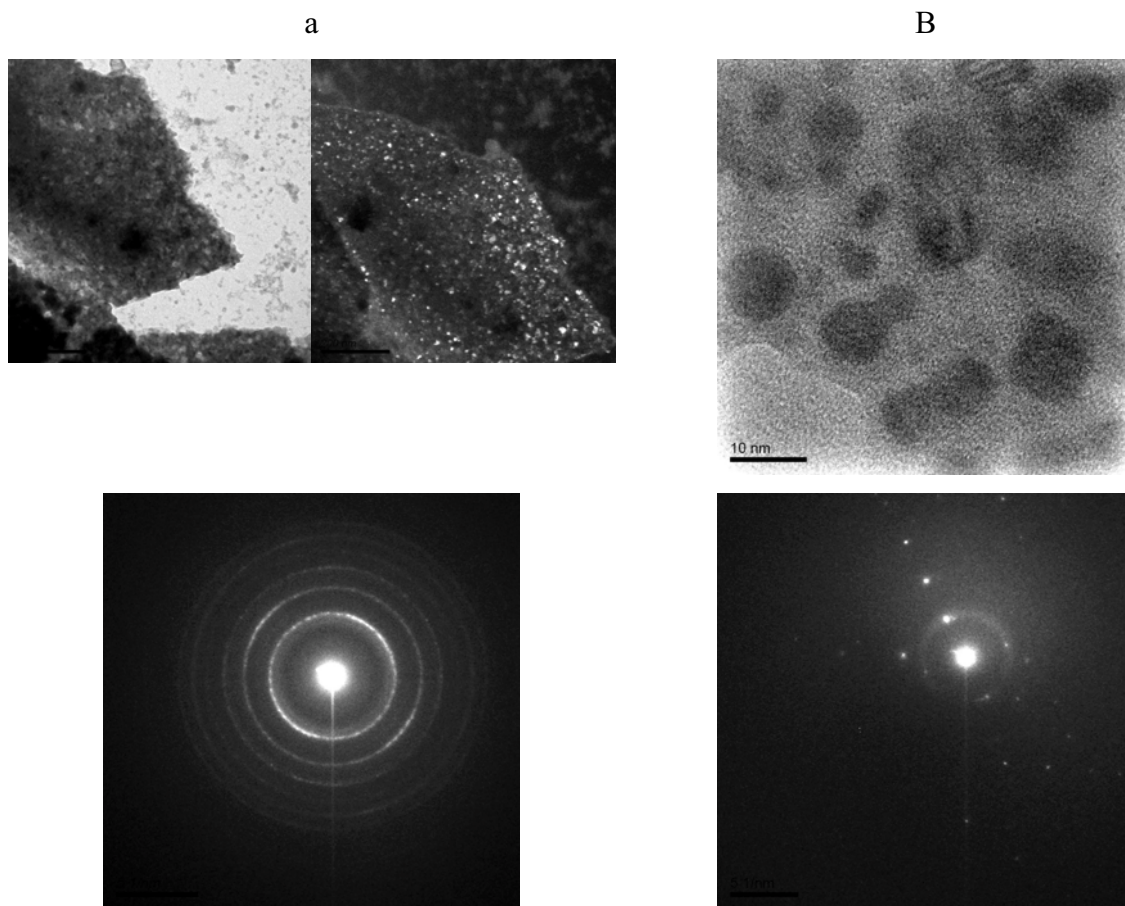


Figure III.14 Images MET et cliché de diffraction électronique correspondants pour des poudres préparées dans une bouteille pour différentes distances lentille-fond de bouteille. a) 25 cm (images en champ clair et en champ sombre) b) 28,5 cm ($l = 266$ nm, matériau de type n, 150 mJ en sortie, une heure).

Nous avons réalisé des clichés de diffraction électronique pour certaines images de MET, pour des distances lentille-fond de récipient de 25 (Figure III.14a) et 27 cm (Figure III.14b). Quelle que soit la distance, les particules sont polycristallines comme l'atteste la présence d'anneaux de diffraction sur les clichés. L'image en champ sombre reflète la nature nanocristalline des particules.

III.3.3 Influence de la longueur d'onde

Nous avons étudié l'influence de la longueur d'onde (266 nm et 532 nm) sur la taille et la morphologie des particules de matériaux de type n obtenues après une heure d'irradiation à une distance lentille – fond de récipient de 27 cm. Les photos et les histogrammes en taille correspondants sont donnés dans la figure III.13a et III.15a pour des longueurs d'onde de 266 et 532 nm, respectivement. Les diamètres moyens sont de 5,6 et 7,5 nm pour des longueurs d'onde de 266 et 532 nm, respectivement. La propension à former des chaînes de petites particules est nettement plus marquée pour une longueur d'onde de 532 nm. Comme dans le cas de l'influence de la distance de travail par rapport au foyer focal de la lentille, l'estimation du meilleur taux de fragmentation est plus visuelle que basée sur la taille des particules. C'est à 532 nm que la solution est d'un noir plus opaque, signe de la présence d'une plus grande quantité de nanoparticules. Ceci peut être dû soit à la différence d'absorption du rayonnement par le matériau à ces deux longueurs d'onde, soit au fait que l'énergie en sortie utilisée est plus importante dans le cas de 532 nm (300 mJ au lieu de 150 mJ, maximum que l'on peut atteindre avec notre appareillage à la longueur d'onde de 266 nm). Cette énergie en sortie de 300 mJ est elle aussi une énergie optimisée. En effet, une énergie plus faible conduit visuellement à un taux de fragmentation moins important. Pour une énergie plus grande, le processus devient trop explosif et les projections importantes sur les parois conduisent à une perte de matière dans la solution et ne permettent plus d'avoir quelque chose de reproductible.

III.3.4 Influence de la nature du matériau

Nous avons appliqué les conditions optimisées pour le type n $(\text{Bi}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ à la préparation de nanopoudres de type p $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$, à savoir une longueur d'onde de 532 nm, une distance lentille – fond du récipient de 27 cm et une énergie en sortie de 300 mJ.

III.3.4.1 Morphologie et taille

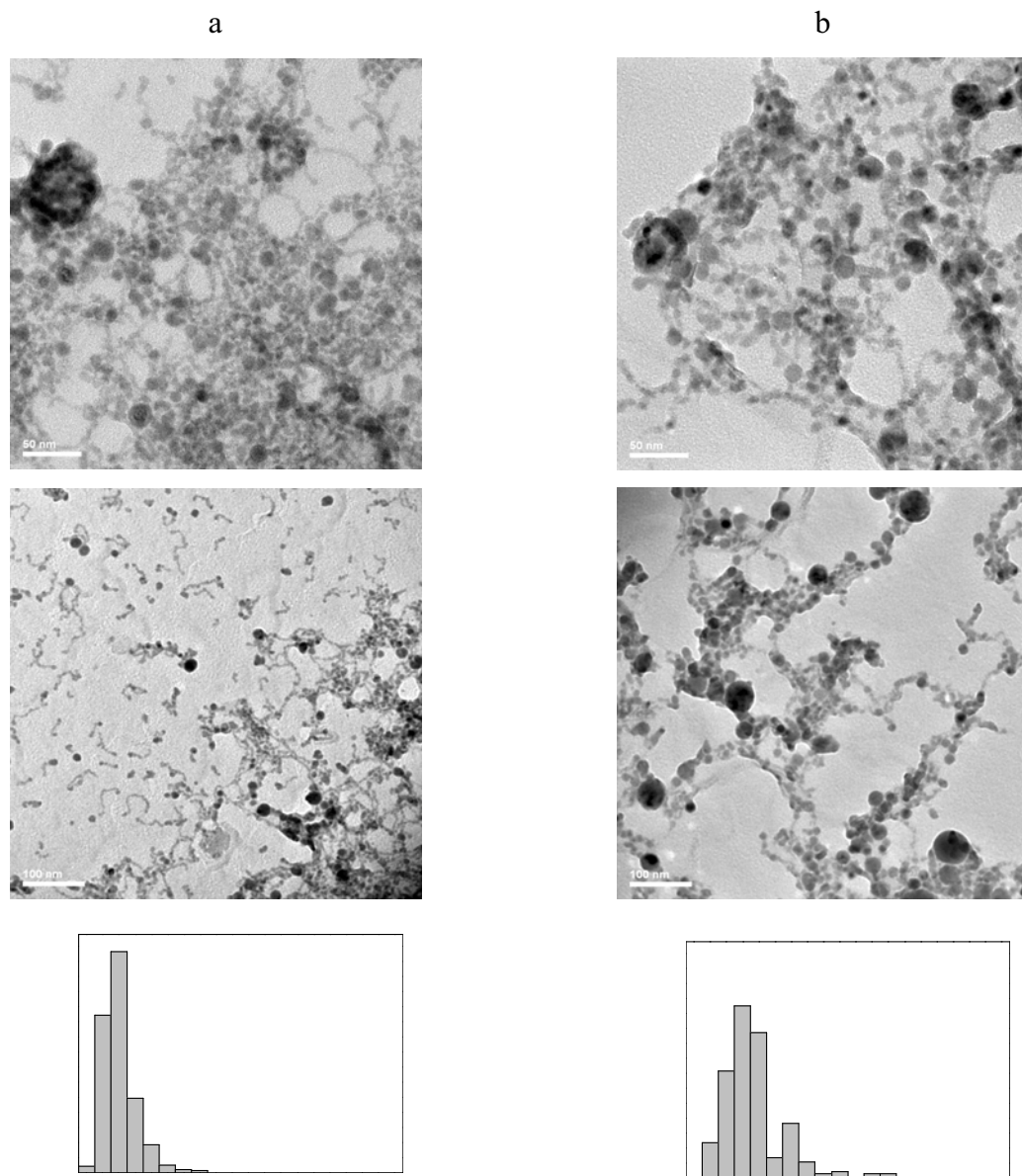


Figure III.15 Images MET et histogrammes en taille de particules correspondants pour des poudres préparées dans une bouteille pour des matériaux différents. a) type n ($\text{Bi}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05}\text{Te}_3$), b) type p ($\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}\text{Te}_3$) ($l = 532 \text{ nm}$, 300 mJ en sortie, une heure, $D = 27 \text{ cm}$).

Les résultats de MET sont visualisés dans les figures III.15a et III.15b pour les matériaux de type n et de type p, respectivement. Les résultats diffèrent quelque peu pour les deux types de matériaux. Pour le matériau de type n, la distribution en taille est relativement étroite (entre 2,5 et 25 nm) et le diamètre moyen est de 7,5 nm. Pour le matériau de type p, la

distribution est plus large (entre 2,5 et 50 nm) et la taille moyenne est plus grande (10,5 nm). Si nous comparons ces résultats à ceux obtenus par Candolfi et coll. à partir de cibles massives de composition identique irradiées sous eau (taille moyenne pour le type n : 28 nm, taille moyenne pour le type p : 35 nm), nous constatons que les diamètres moyens obtenus par fragmentation de poudres de taille micrométrique sont nettement plus faibles et que les distributions en taille sont plus étroites [Candolfi 2004]. Le processus que nous avons utilisé est donc nettement plus efficace quant à l'obtention de poudres nanométriques de taille contrôlée. De plus, même dans la bouteille, les rendements sont nettement plus importants. Pour les deux types de matériau, les nanopoudres ont plutôt un aspect facetté que sphérique, dans ces conditions expérimentales.

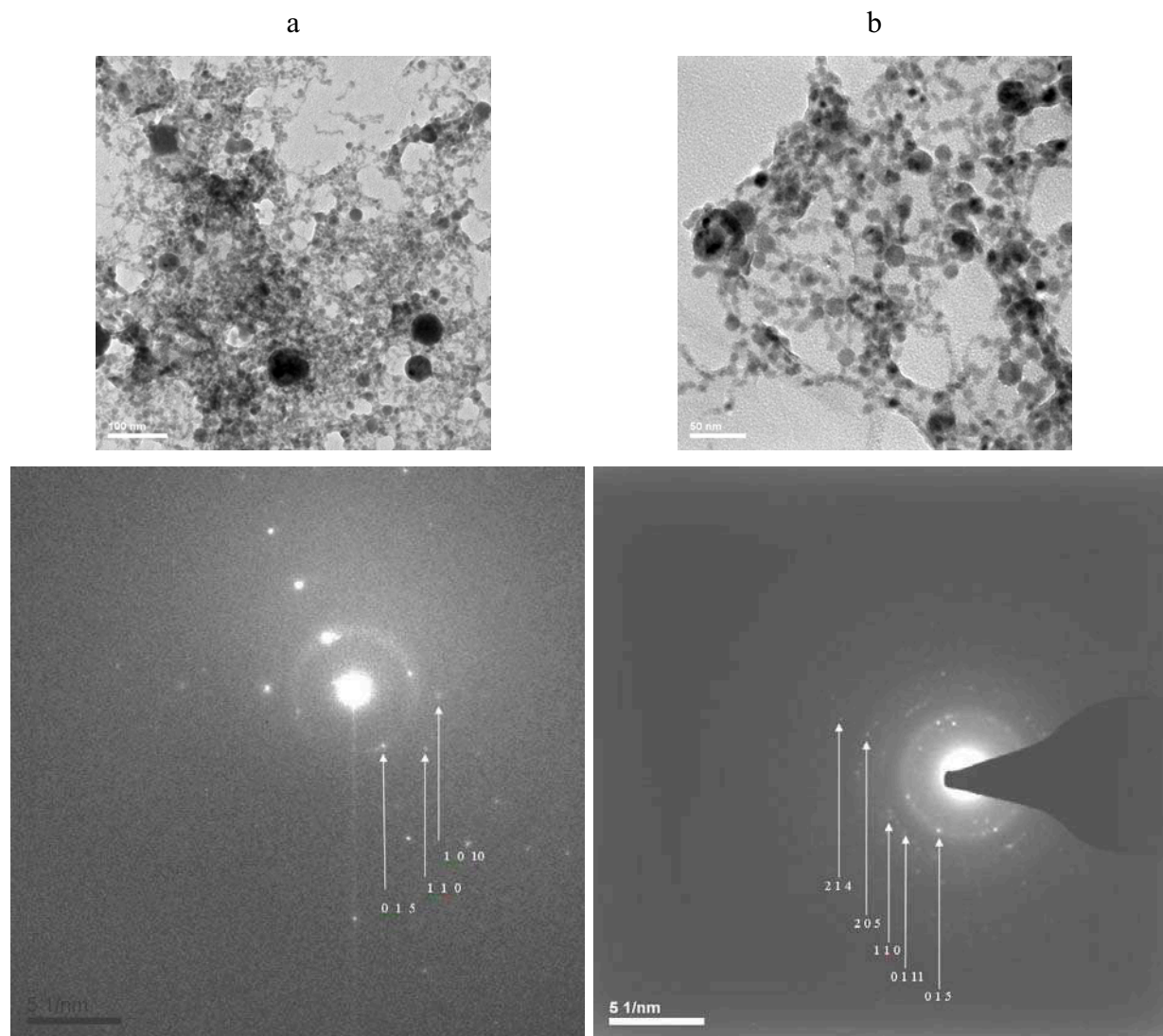


Figure III.16 Images MET et clichés de diffraction correspondants pour des poudres préparées dans une bouteille pour des matériaux différents. a) type n ($\text{Bi}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$)₂($\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05}$)₃, b) type p ($\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}$)₂ Te_3 ($l = 532$ nm, 300 mJ en sortie, une heure, $D = 27$ cm).

Les particules sont polycristallines, quel que soit le matériau comme le montrent les clichés de diffraction présentés dans les figures III.16a pour le matériau de type n et III.16b pour le matériau de type p. Tous les anneaux peuvent être indexés avec la composition $(\text{Bi}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ pour le type n et $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ pour le type p.

III.3.4.2 Structure cristallographique

Les poudres nanométriques ont été caractérisées par diffraction des rayons X et les diagrammes ont été comparés à ceux des poudres micrométriques initiales (Figures III.17 et III.18 pour les matériaux de type n et de type p, respectivement). Les poudres obtenues sont toutes cristallisées. Pour le matériau de type n, quelle que soit l'énergie du faisceau laser (200 ou 300 mJ), les poudres nanométriques présentent tous les pics de diffraction des poudres initiales, et aux mêmes positions angulaires. Ils sont cependant légèrement élargis, en accord avec la taille nanométrique. Pour le matériau de type p, la présence d'un seul pic supplémentaire est constatée aux alentours de $2\theta = 34^\circ$. Ce pic n'a pu être attribué à aucun des éléments simples, Bi, Te ou Sb du composé $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$, ni à aucun composé répertorié dans les fiches JCPDS formant un composé avec ces éléments, ni à aucun oxyde. Ainsi, comme pour les poudres élaborées à partir d'un matériau massif, la production du matériau de type p est plus délicate [Candolfi C. 2004]. Néanmoins, excepté ce pic, tous les autres pics du diffractogramme correspondent à ceux des poudres initiales. D'autre part, ce pic disparaît après un simple chauffage des poudres d'une heure sous air à 180°C . Ceci exclue son attribution à un oxyde stable, sinon le traitement thermique sous air aurait conduit à une augmentation en intensité de ce pic. Il s'agirait donc plutôt d'un composé non stable, résultant d'une réaction avec l'eau dissociée durant le procédé, mais qui se décomposerait sous l'action du traitement thermique.

III.3.5 Influence de la taille initiale des particules

Nous avons testé l'influence de la taille des particules micrométriques initiales sur leur fracturation. Des essais ont été réalisés avec des poudres de type p dont la taille initiale est inférieure $25\ \mu\text{m}$, comprise entre 25 et $100\ \mu\text{m}$, et supérieure à $100\ \mu\text{m}$, fracturées à $532\ \text{nm}$, $300\ \text{mJ}$ durant une heure. Une vitesse d'agitation plus importante du barreau magnétique a été

utilisée pour les plus grosses particules afin d'avoir une meilleure homogénéisation suite à leur poids. Des photos illustratives issues du test sont données dans la figure III.19.

Nous remarquons qu'il n'y a pas de différence dans la taille moyenne des nanoparticules formées. Néanmoins, l'effet visuel est nettement plus probant pour les particules initiales les plus petites.

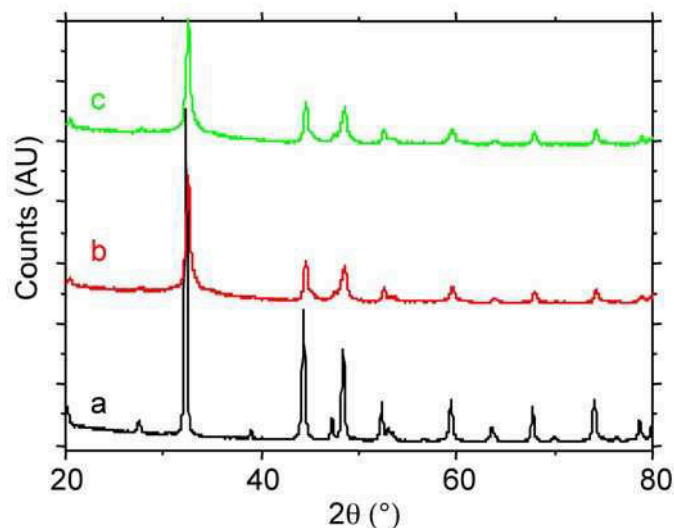


Figure III.17 Diagrammes de diffraction des rayons X pour des matériaux de type n. a) poudres initiales, b) poudres après 36000 tirs laser à une énergie de 200 mJ, c) poudres après 36000 tirs laser à une énergie de 300 mJ.

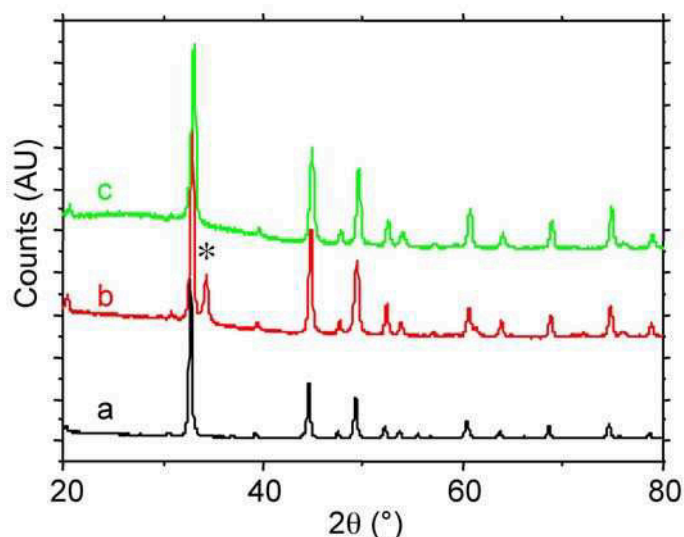


Figure III.18 Diagrammes de diffraction des rayons X pour des matériaux de type p. a) poudres initiales, b) poudres après 36000 tirs laser à une énergie de 300 mJ, c) poudres b recuites 1 h à 180°C. (* produit inconnu)

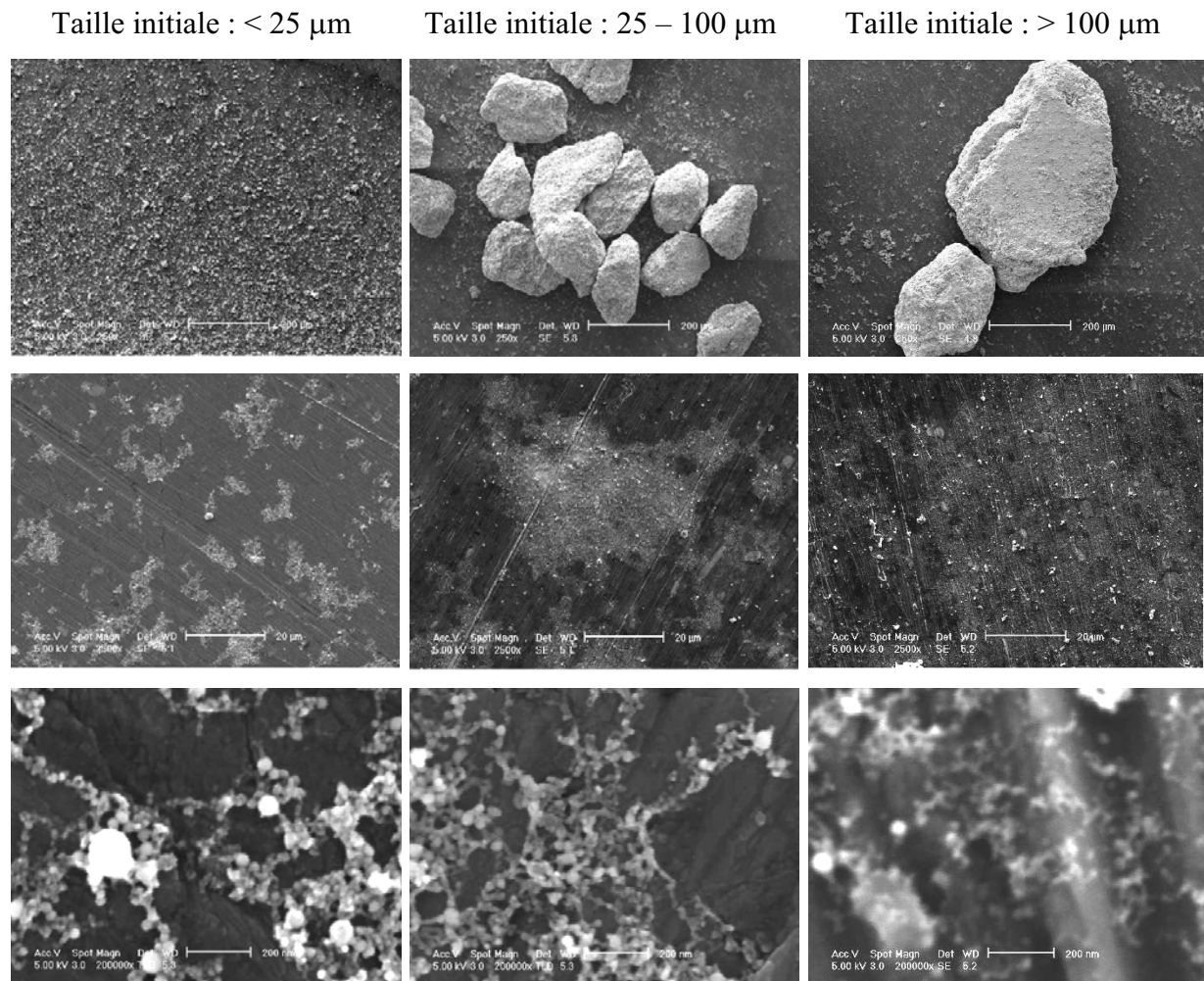


Figure III.19 Photos MEB issues du test de fragmentation pour différentes tailles de particules initiales. (type p, $l = 532 \text{ nm}$, $D = 27 \text{ cm}$, 1 h , 300 mJ en sortie).

III.4) Poudres préparées en cellule

Nous avons appliqué les meilleures conditions opératoires obtenues pour une synthèse en bouteille à la synthèse en cellule. Nous nous sommes ici plus focalisés à la mise en œuvre de la cellule et à ses aspects particuliers, comme cela a été décrit dans le chapitre II, et nous nous sommes surtout basé sur des aspects visuels. Nous avons vérifié qu'en utilisant ces conditions, les poudres étaient de taille nanométrique. La structure cristallographique correspond aussi à celles des poudres initiales, comme nous pouvons le voir par exemple dans la figure III.20 pour des poudres de type n.

Nous allons décrire par la suite plusieurs objets particuliers obtenus hormis les nanopoudres lors de la synthèse en cellule et observés par MEB lors de l'analyse des poudres synthétisées.

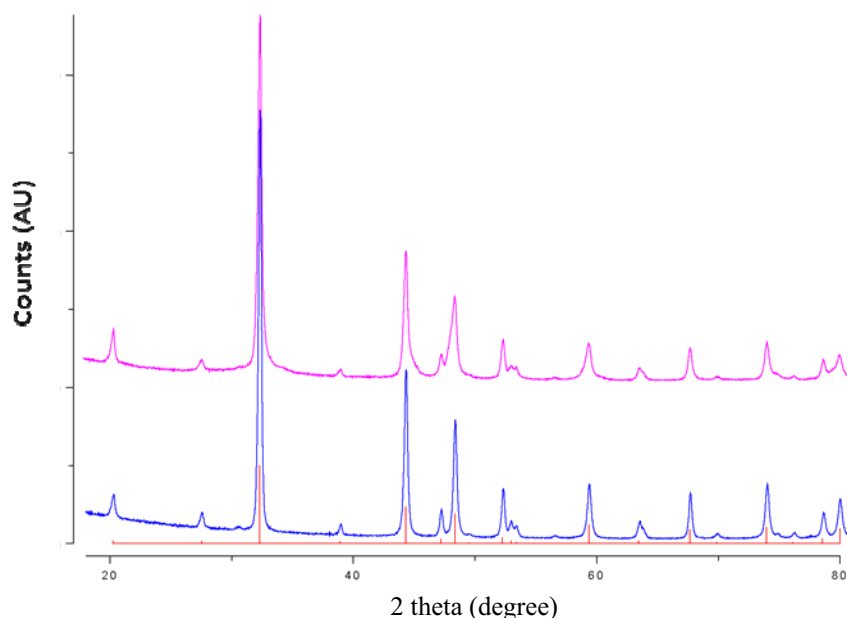


Figure III.20 Diffractogrammes obtenus pour des poudres de type n synthétisées en cellule (haut) et les poudres initiales (bas). Indexation selon le fichier JPCDS n° 049-1714 correspondant à $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Se}_{0.15}\text{Te}_{2.85}$. On peut noter le bon accord entre les deux diffractogrammes et l'absence de phase secondaire dans les nanopoudres.

III.4.1 Formation de nanotubes ou de nanobareaux

Nous avons observé la formation de tubes ou de barreaux dont la longueur peut atteindre 20 μm de long et dont le diamètre est de 200 nm, dimensions très rarement atteintes pour de tels objets (Figure III.21). Le rapport longueur/diamètre atteint un rapport 100. Ces structures particulières résulteraient de la fusion totale d'une particule de taille micrométrique sous l'impact du faisceau laser lors de son éjection de l'embout en plastique en forme d'aiguille (Figure III.22). La particule en fusion serait étirée sous l'action d'un flux peut-être un peu plus puissant à certains endroits. Cet effet dans la cellule pourrait être appliqué à la synthèse de longs fils ou barreaux sans l'utilisation d'aucun système compliqué. Les paramètres importants à contrôler seraient la taille initiale des particules, le débit des particules à la sortie de l'embout et la modification de la géométrie de l'embout en conséquence ainsi que l'énergie en sortie du faisceau laser.

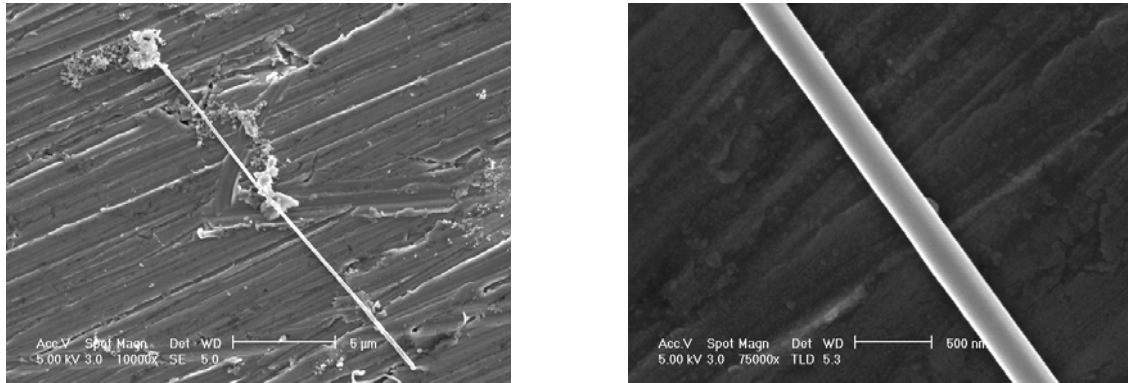


Figure III.21 Images MEB de nanotubes ou de nanobarreaux obtenus lors de l'interaction du faisceau laser avec les poudres micrométriques dans la cellule dédiée à la synthèse de nanopoudres ($\lambda = 532 \text{ nm}$, $D = 27 \text{ cm}$, 1 h, matériau de type p, 300 mJ en sortie).

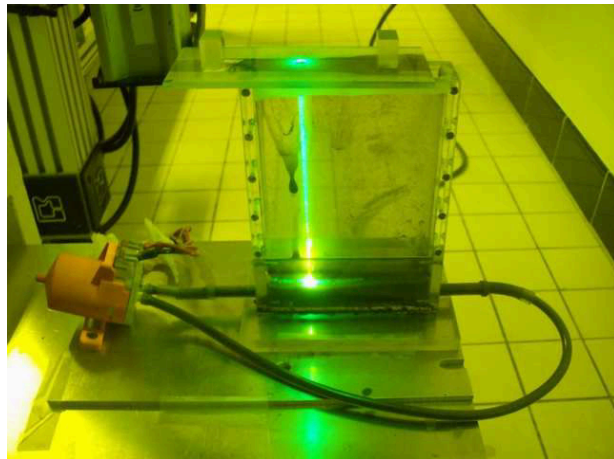


Figure III.22 Photo de la cellule durant une expérience à 532 nm montrant l'interaction du faisceau laser avec la solution en circulation.

III.4.2 Formation de nanobilles

Au cours d'une expérience réalisée à plus forte énergie en sortie (500 mJ), nous avons observé la formation de nanoparticules sous forme de billes et dont le diamètre, de l'ordre de 20 à 50 nm, est légèrement supérieur à celui des nanopoudres facettées généralement obtenues (Figure III.23). La formation de ces billes nécessite la fusion préalable du matériau avant la fragmentation, fusion qui est plus facilement atteinte dans ce cas à cause d'une énergie du faisceau laser en sortie plus importante.

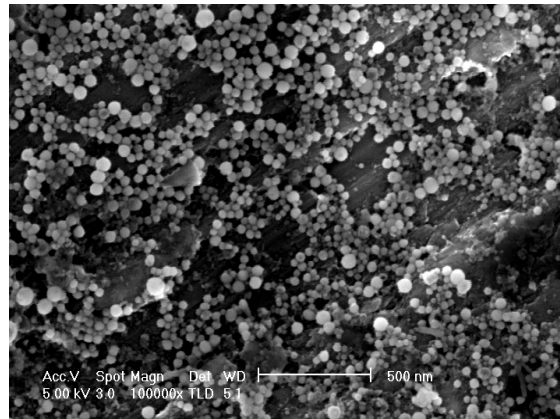
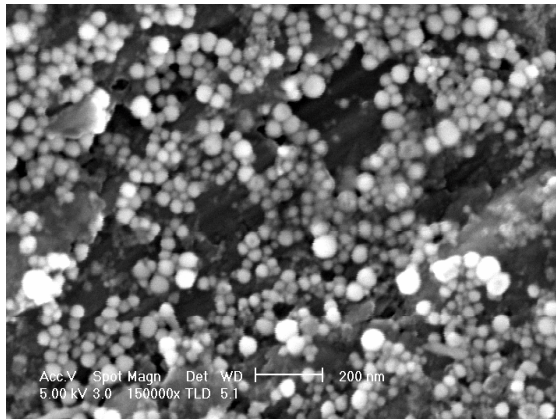


Figure III.23 Images MEB de nanobilles obtenues lors de l'interaction du faisceau laser avec les poudres micrométriques dans la cellule dédiée à la synthèse de nanopoudres ($\lambda = 532$ nm, $D = 27$ cm, 1 h, matériau de type p, 500 mJ en sortie).

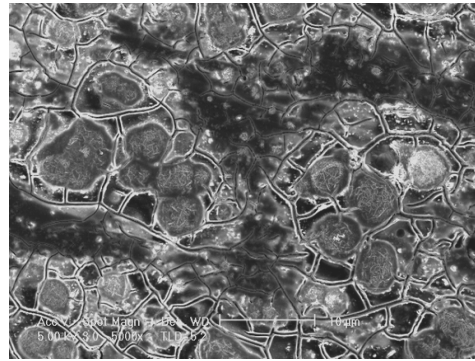
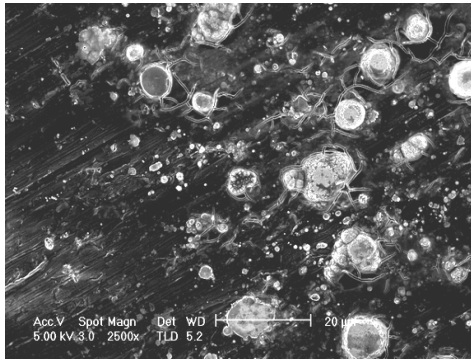
III.4.3 Formation d'assemblages particuliers

En général, les analyses MEB sont effectuées sur des poudres fraîchement synthétisées, le dépôt sur le porte-échantillon étant fait immédiatement même si l'analyse se fait plus tard. Nous avons essayé de voir comment les poudres vieillissaient dans la solution. Nous avons donc analysé par MEB des poudres après un séjour de six jours dans la solution irradiée, stockée sous air. A quelques endroits du porte échantillon, nous avons trouvé des assemblages très particuliers montrés dans la figure III.24. Nous avons tenté de gratter les poudres à ces endroits, de les déposer sur une grille de MET, de repérer leur position sur la grille par MEB et de les étudier au MET. Nous n'avons malheureusement pas été capables de retrouver ces objets particuliers sur la grille, le grattage ayant certainement détruit leur morphologie particulière.

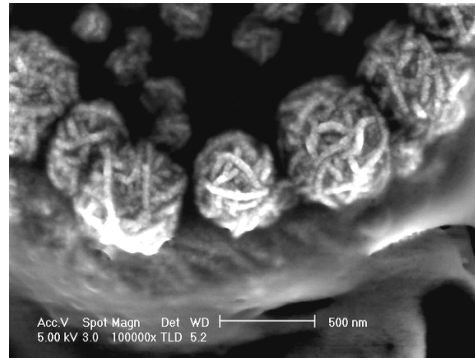
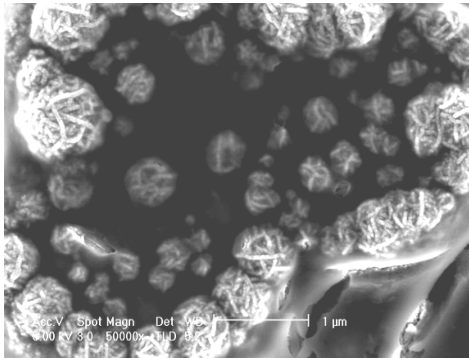
On peut distinguer trois groupes d'objets :

- groupe 1 : objets ressemblant à des pelotes de laine d'environ 100 à 800 nm de diamètre, composées d'assemblages en chaîne d'un diamètre fixe de l'ordre de 20 nm de nanoparticules quelle que soit la taille globale de l'objet,
- groupe 2 : objets d'environ 3 μm de taille globale sans forme distincte composés d'assemblages de nanoparticules de l'ordre de 20 nm en taille formant des chaînes entremêlées plus ou moins longues mais non rassemblées en pelote comme dans le groupe 1,
- groupe 3 : objets d'environ 4 à 5 μm de taille globale de forme sphérique, composés d'agrégats de nanoparticules dont la taille est relativement élevée (de l'ordre 100 nm).

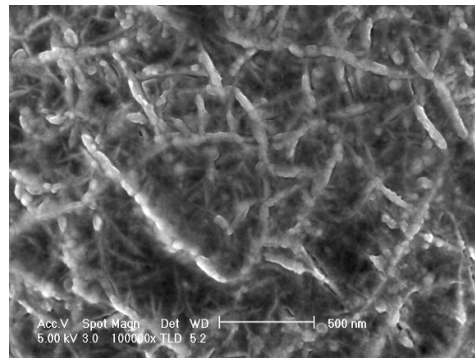
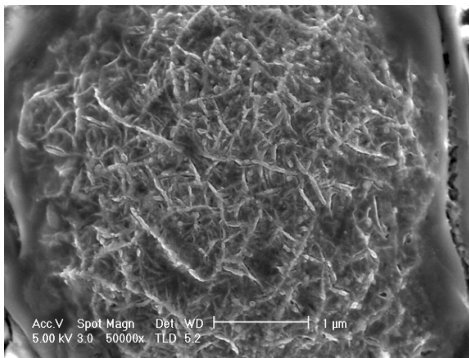
Vue générale



Groupe 1



Groupe 2



Groupe 3

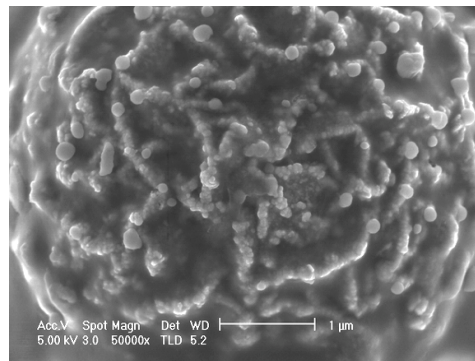
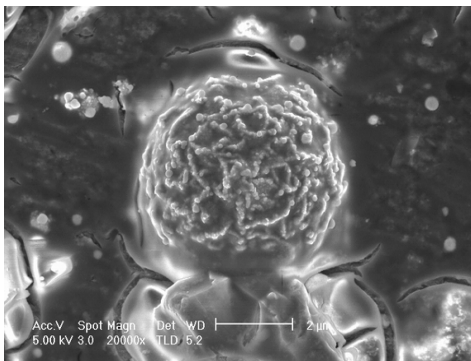


Figure III.24 Objets particuliers trouvés sur le porte-échantillon du MEB de poudres ayant séjournées durant six jours dans la solution irradiée par faisceau laser ($\lambda = 532$ nm, $D = 27$ cm, 1 h, matériau de type n, 300 mJ en sortie).

Des objets un peu particuliers ont aussi déjà été observés dans des couches minces de Bi_2Te_3 préparées par électrodéposition [Chaouni H. 2000]. Cependant, dans notre cas, il n'y a pas d'électrode et aucun courant électrique ne circule dans la solution. On peut penser que durant la fracture laser, l'assemblage cristallographique de la maille élémentaire tenant par des liaisons de Van der Waals et des liaisons iono-covalentes peut être détruit n'importe où. Durant un séjour prolongé dans l'eau, les particules vont tenter de se recombinaison pour retrouver la structure élémentaire des séquences – Te(1) – Bi – Te(2) – Bi – Te(1) et se trouver dans leur état d'énergie le plus faible, proche des conditions d'équilibre et ainsi atteindre l'état le plus stable. Cette recombinaison et aptitude à former des chaînes sembleraient facilitées pour des particules dont le diamètre de l'ordre de 20 nm.

Matériau	Densité (g.cm^{-3})	Densité relative
N100	7,33	94,3
N20	7,39	95,1
N10	7,44	95,8
N5	7,45	95,9
N0	7,41	95,4
P100	6,22	91,6
P20	6,34	93,3
P10	6,30	92,8
P5	6,38	93,9
P0	6,38	93,9

Tableau III.1 Densités mesurées et relatives pour les matériaux nanostructurés, microstructurés et nanocomposites obtenus par pressage à froid de type n ($\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}$)₂($\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05}$)₃ (densité théorique : $7,77 \text{ g.cm}^{-3}$) et de type p ($\text{Bi}_{0,2}\text{Sb}_{0,8}$)₂ Te_3 (densité théorique : $6,79 \text{ g.cm}^{-3}$).

III.5 Matériaux consolidés par pressage à froid

III.5.1 Densité

Nous avons évalué la densité des lingots obtenus par pressage à froid des poudres de taille micrométrique, nanométrique et des nanocomposites formés d'inclusions de matériaux nanométriques dans une matrice de matériaux micrométriques. Grossièrement, la taille des

lingots est de 10 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur. Nous avons utilisé une méthode géométrique, qui conduit à une estimation de la densité à 5 % près. Pour cela, nous avons mesuré avec précision le diamètre et l'épaisseur du lingot en plusieurs points et nous l'avons pesé sur une balance au centième de mg. Les densités obtenues sont données dans le tableau III.1. La nomenclature des échantillons préparés avait été définie dans le §II.4.1 p. 55. Quelle que soit la teneur du matériau en nanoparticules, les densités obtenues sont de l'ordre de 95 % et 93 % pour les matériaux de type n et p, respectivement. Les valeurs sont un peu plus faibles pour les matériaux 100N et 100P.

III.5.2 Structure cristallographique

Nous avons effectué des analyses de diffraction des rayons X sur les matériaux massifs composés de poudres 100 % nano de type n (Figure III.25, 100N) et de type p (Figure III.26, 100P). Quand les échantillons sont analysés immédiatement après le pressage à froid, ils présentent tous les pics de diffraction attendus mais aussi quelques pics de diffraction qui ne peuvent être attribués à aucun composé répertorié dans les bases de données. La présence de cette phase secondaire est plus marquée pour le matériau de type n que pour le matériau de type p, ce qui est différent de ce que nous avons observé avec les poudres non consolidées. Nous avons alors effectué un recuit sous air à 180°C d'une durée d'une heure, comme nous avons procédé avec les poudres nanométriques de type p non consolidés. Ce traitement n'est pas suffisant pour éliminer les pics de la phase secondaire. Nous avons alors procédé à des recuits de plus longue durée, toujours à une température de 180°C pour éviter la croissance des grains. Les pics parasites disparaissent au bout de 3 heures de recuit pour le type p et de 9 heures de recuit pour le type n. Cette durée plus longue par rapport aux poudres isolées est due au fait que l'échantillon soit massif et qu'il faille laisser le temps aux 'impuretés' à éliminer de diffuser jusqu'à la surface.

Nous avons aussi effectué des diffractogrammes sur les nanocomposites de type n et p contenant différents taux de particules nanométriques et recuits à 180°C durant 9 heures. Les résultats sont montrés dans les figures III.27 et III.28 pour les matériaux de type n et p, respectivement. Nous ne voyons aucune différence dans les diffractogrammes obtenus et tous les pics peuvent être attribués aux composés de référence.

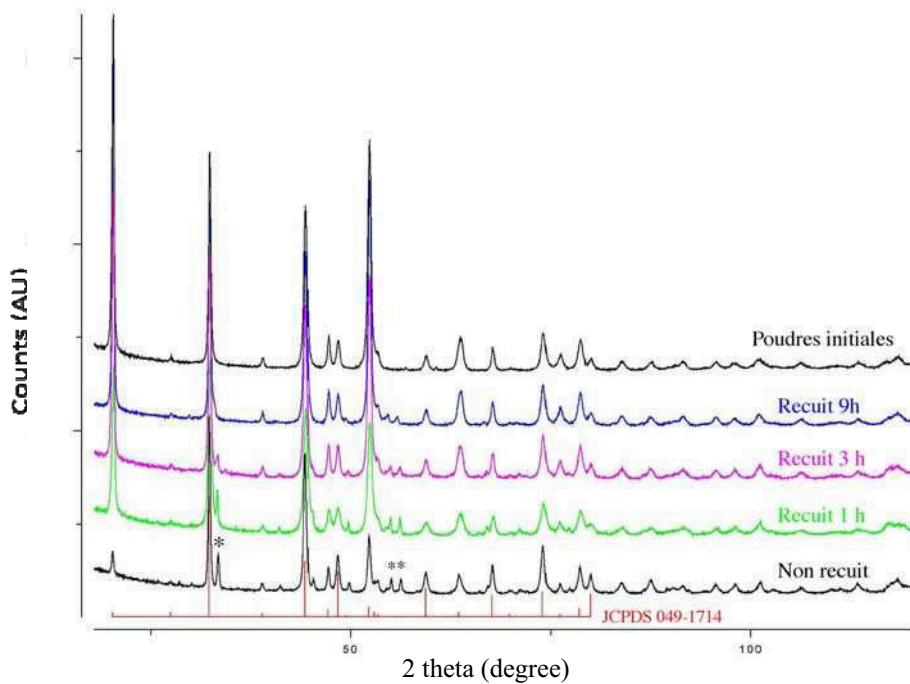


Figure III.25 Diffractogrammes obtenus sur des matériaux massifs de type n 100 % nano obtenus par pressage à froid. Influence de recuits sous air à 180°C durant différentes durées. Comparaison avec un échantillon non recuit et les poudres initiales de taille micrométrique. (* produit inconnu)

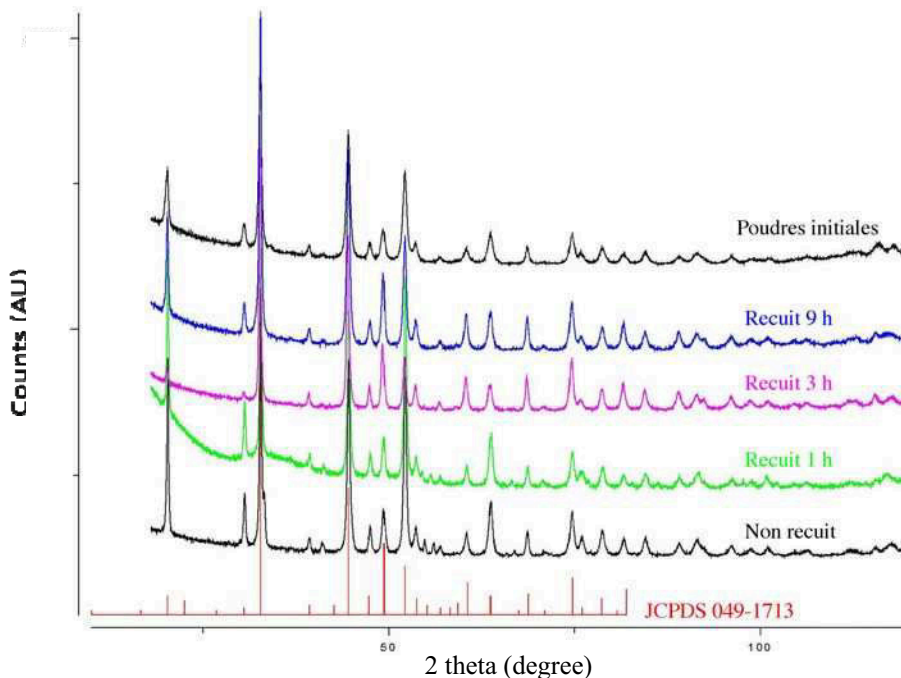


Figure III.26 Diffractogrammes obtenus sur des matériaux massifs de type p 100 % nano obtenus par pressage à froid. Influence de recuits sous air à 180°C durant différentes durées. Comparaison avec un échantillon non recuit et les poudres initiales de taille micrométrique. (les pics des produits inconnus se situent aux alentours de 55°).

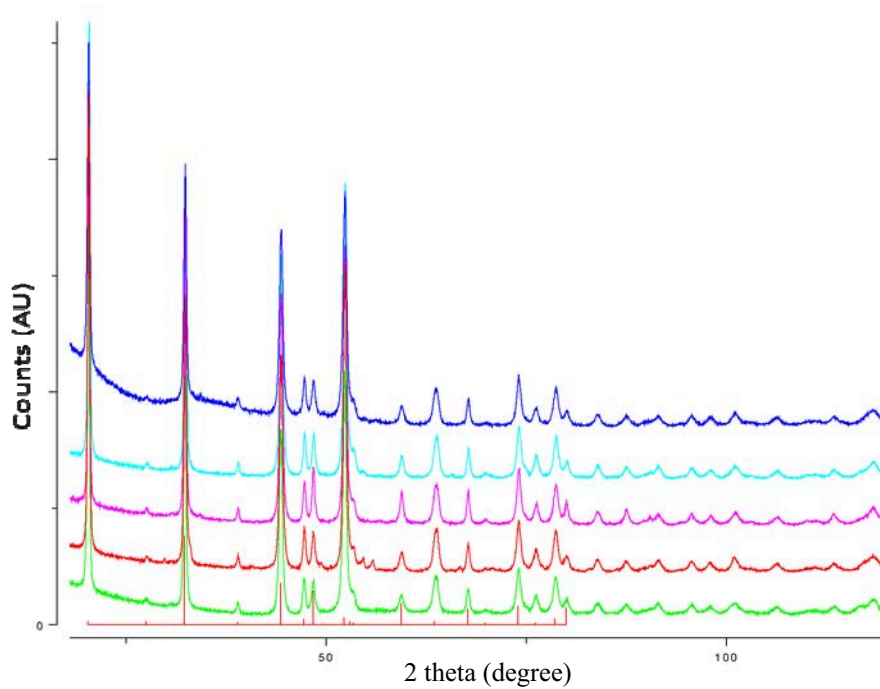


Figure III.27 Diffractogrammes obtenus sur des matériaux massifs de type n obtenus par pressage à froid et 9 heures de recuit. Influence du taux de nanoparticules dans les nanocomposites (100N, 20N, 10N, 5N et 0N de bas en haut).

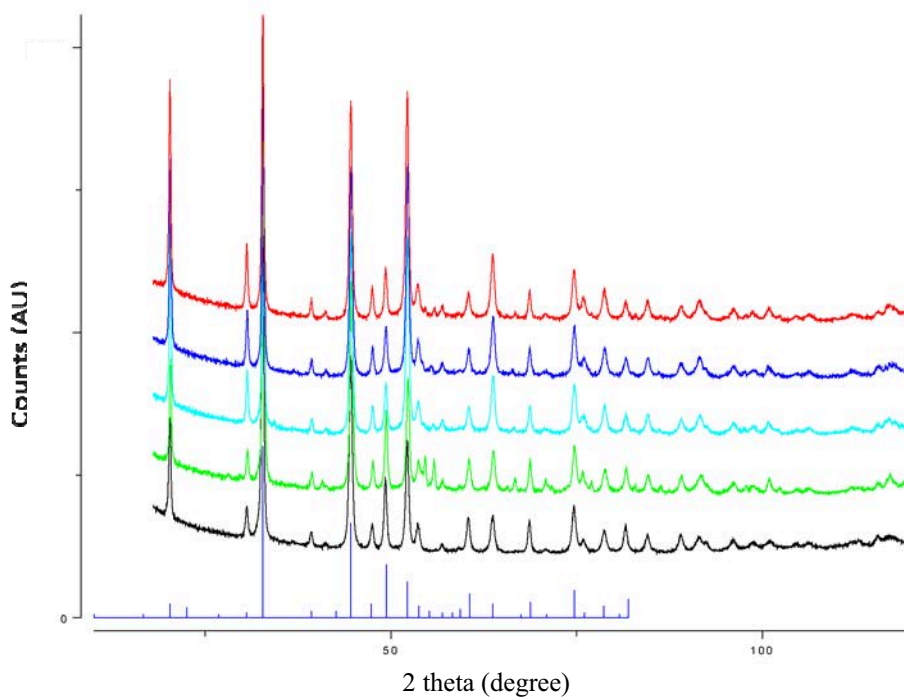


Figure III.28 Diffractogrammes obtenus sur des matériaux massifs de type p obtenus par pressage à froid et 9 heures de recuit. Influence du taux de nanoparticules dans les nanocomposites (100P, 20P, 10P, 5Pet 0P de bas en haut).

III.6 Matériaux consolidés par frittage flash

Comme pour les matériaux consolidés à froid, la densité des matériaux consolidés par frittage flash a été évaluée par une méthode géométrique. Les résultats obtenus pour une température de frittage de 653 K sont donnés dans le tableau III.2. L'influence de la température de frittage a été déterminée pour le matériau 100 % nano de type p. Les résultats sont mentionnés dans le tableau III.3. De manière surprenante, les matériaux ne sont guère mieux densifiés que par pressage à froid. La densité augmente quand le nombre de nanoparticules contenues dans le matériau est plus faible. Des effets similaires avaient été observés par Gothard et coll. pour des nanocomposites de type n $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ densifiés par pressage à chaud [Gothard N. 2008]. En considérant des teneurs en nanoparticules identiques, la densité est toujours plus faible pour le matériau de type p que pour le matériau de type n, comme nous l'avons déjà observé pour les matériaux compactés à froid. La densité des matériaux nanostructurés est très faible, 80 % pour le type n et 66 % pour le type p. Celle-ci peut être augmentée à 82 % en utilisant des températures de frittage plus faibles. Des images optiques réalisées sur les matériaux frittés montrent la présence de nombreux défauts (Figure III.29).

Des études de DRX et surtout d'analyse de composition réalisées à Dresden montrent la présence de nombreuses phases. Pour les mesures thermoélectriques, nous avons donc privilégié les mesures sur les échantillons frittés à froid.

Matériau	Densité (gcm^{-3})	Densité relative
N100	6,25	80,4
N20	7,16	92,1
N10	7,36	94,7
N5	7,44	95,8
N0	7,50	96,5
P100	4,47	65,8
P20	6,07	89,4
P10	6,24	91,9
P5	6,39	94,1
P0	6,43	94,7

Tableau III.2 Densités mesurées et relatives pour les matériaux nanostructurés, microstructurés et nanocomposites obtenus par frittage flash de type n $(\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3$ (densité théorique : $7,77 \text{ gcm}^{-3}$) et de type p $(\text{Bi}_{0,2}\text{Sb}_{0,8})_2\text{Te}_3$

(densité théorique : $6,79 \text{ gcm}^{-3}$). La température de frittage est de 653 K, maintenue durant 5 min et atteinte avec une rampe de 50 K/min.

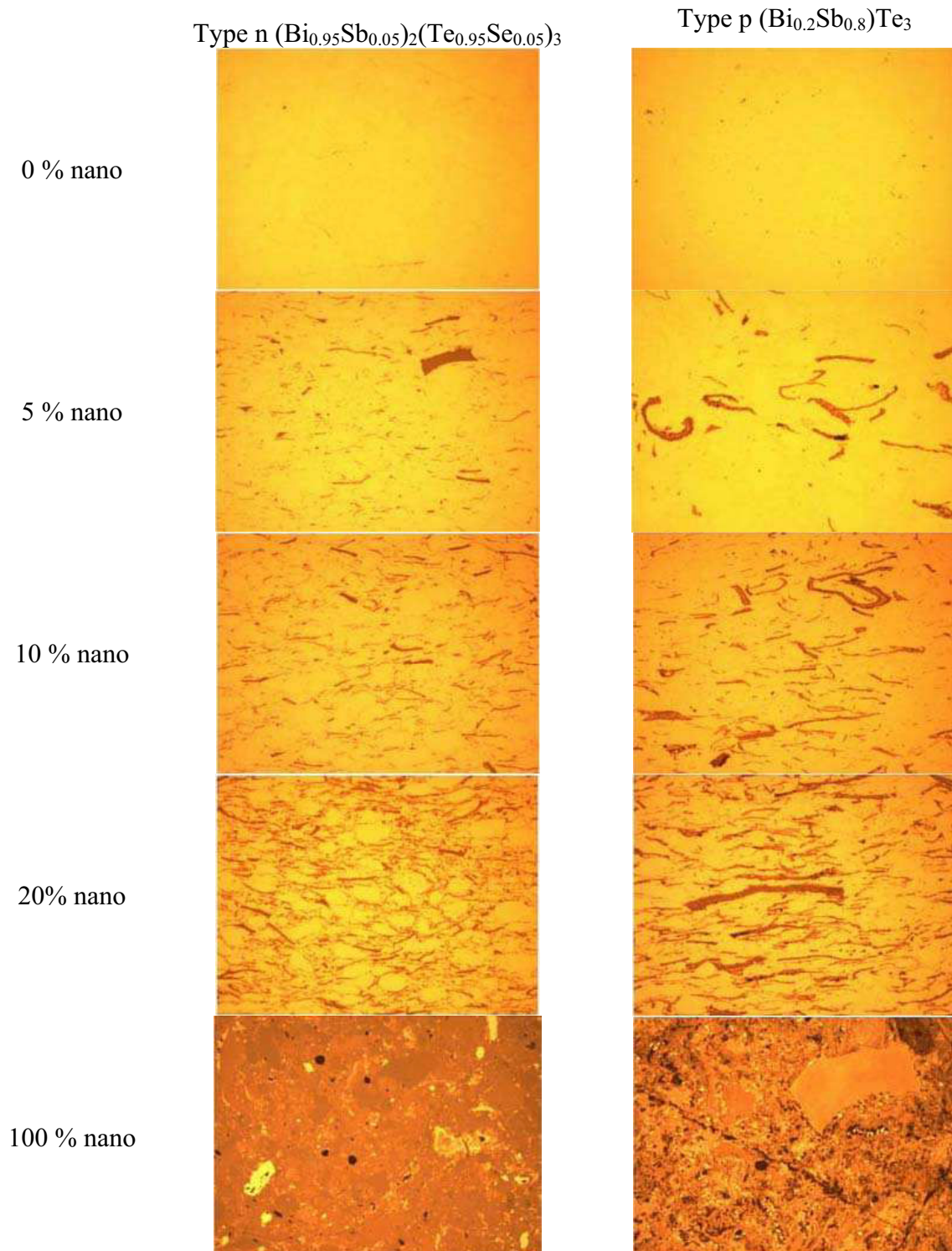


Figure III.29 Images obtenues par microscopie optique des différents matériaux frittés par frittage flash à 653 K.

Température de frittage (K)	653	623	603
Densité (gcm ⁻³)	4,47	5,43	5,58
Densité relative (%)	65,8	80,0	82,2

Tableau III.3 Densités mesurées et relatives pour des matériaux nanostructurés (100 % nano) obtenus par frittage flash de type p (Bi_{0,2}Sb_{0,8})₂Te₃ (densité théorique : 6,79 gcm⁻³). Influence de la température de frittage.

III.7 Matériaux microstructurés consolidés par pressage à chaud

Dans ce paragraphe, nous donnerons les résultats des principales caractérisations microstructurales que nous avons réalisées sur les lingots polycristallins microstructurés de type n Bi_{1,6}Sb_{0,4}Te₃ et de type p Bi_{0,45}Sb_{1,55}Te₃ que nous avons préparés par métallurgie de poudres et pressage uniaxial à chaud.

III.7.1 Densité

Les densités relatives mesurées, estimées à partir de la méthode géométrique sont de l'ordre de 90 à 95 % pour les matériaux de type p et n, respectivement.

III.7.2 Morphologie

L'existence de textures dans les matériaux après le pressage à chaud a été examinée par MEB, sur des fractures ou sur des coupes transverses de disques découpés à la scie à fil dans le lingot préparé. Les microstructures observées sont données pour des matériaux de type n Bi_{1,6}Sb_{0,4}Te₃ pressés à chaud à 500°C pour des directions perpendiculaire et parallèle au pressage dans la figure III.30. Les images montrent la présence de nombreuses structures lamellaires disposées parallèlement à la direction de pressage. La présence de ces plans de clivage est spécifique des matériaux étudiés et leur confère leur anisotropie. Des structures planes sont par contre observées perpendiculairement à la direction de pressage dont la taille est supérieure à 10 µm. Ces dimensions sont plus faibles que la dimension des poudres initiales (environ 50 µm).

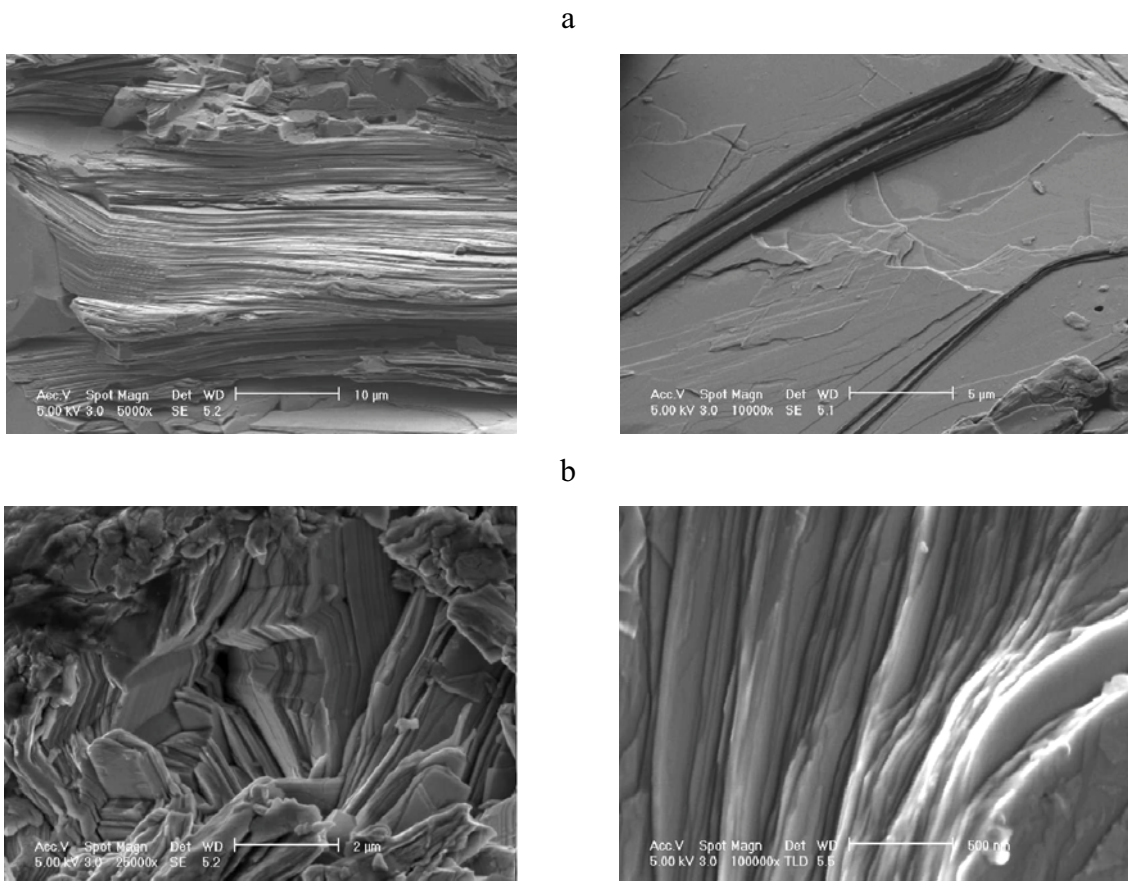


Figure III.30 Images MEB prises sur des matériaux de type n $\text{Bi}_{1,6}\text{Sb}_{0,4}\text{Te}_3$ pressés à chaud à 500°C pour des directions perpendiculaire (a) et parallèle (b) au pressage.

III.7.3 Structure cristallographique

La structure cristallographique a été déterminée sur des poudres tamisées à $100\ \mu\text{m}$ obtenues par broyage du lingot synthétisé par pressage à chaud. Les poudres sont dispersées sur du scotch double face qui ne présente pas de pics de diffraction dans le domaine angulaire considéré. Ce scotch est collé sur une plaque en verre. Les diffractogrammes obtenus sont portés dans la figure III.31 pour les matériaux de type n et p et sont comparés aux fichiers des bases de données les plus proches quant à la composition nominale des matériaux synthétisés.

Nous pouvons voir que les matériaux synthétisés sont polycristallins, sans apparition de texture. Tous les pics des matériaux synthétisés peuvent être attribués aux phases recherchées. Nous ne décelons la présence de pics ni de Sb, ni de Te et ni de Bi, montrant que la transformation est totale par le processus de fusion/pressage à chaud que nous avons mis au point.

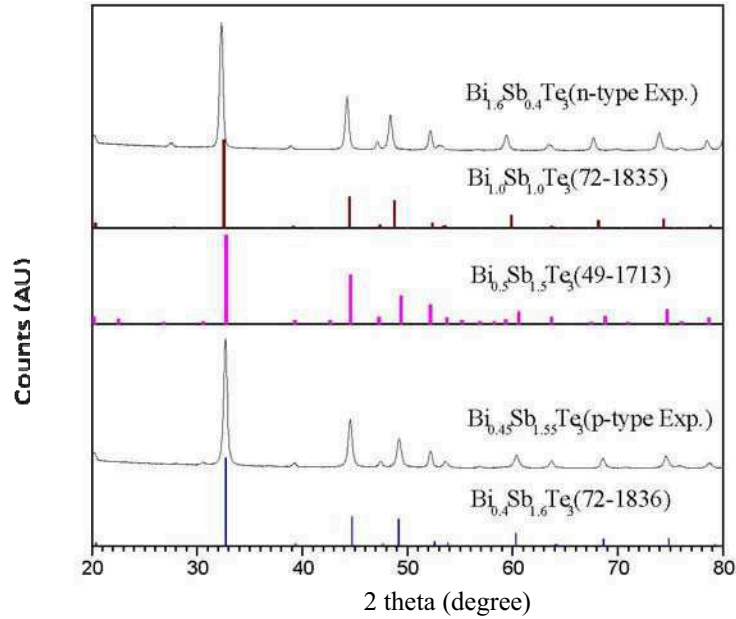


Figure III.31 Diffractogrammes des matériaux de type n et p synthétisés par fusion/pressage à chaud de composition nominale $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ avec $x = 1,6$ et $0,45$ pour les matériaux de type n et p, respectivement. Comparaison avec des fichiers issus des bases de données JCPDS (le numéro des fichiers est donné entre parenthèses).

Des analyses réalisées à la microsonde de Castaing pour déterminer la composition chimique montrent que les compositions sont homogènes et correspondent aux compositions nominales attendues.

III.8 Conclusion

Les résultats des caractérisations microstructurales (essentiellement MEB, MET et DRX) des poudres de taille nanométrique ont montré que la fracturation laser par onde de choc ou par fusion-fragmentation de particules de taille micrométrique en milieu aqueux était un moyen efficace et prometteur de produire des quantités raisonnables de nanopoudres de composés multi-éléments dont les tensions de vapeur sont très différentes. Cet état de fait est un handicap quand on travaille sous vide ou sous atmosphère gazeuse, mais pas en milieu liquide puisque les particules formées lors de l'interaction laser-matière en milieu confiné sont piégées immédiatement après leur formation dans le milieu liquide. Les nanoparticules, dont le diamètre moyen est généralement inférieur à 10 nm quelles que soient les conditions expérimentales, sont cristallisées et présentent une structure cristallographique similaire à celle des micropoudres initiales. La présence de phases secondaires a été détectée, mais elles

peuvent être aisément éliminées par un traitement thermique sous air d'une heure à 180°C. Il est également surprenant de constater que les particules obtenues ne soient pas oxydées.

Le travail sur une goutte de solution nous a permis d'appréhender les phénomènes qui conduisent à la fragmentation des micropoudres. Le travail en bouteille nous a permis de déterminer les conditions optimales d'élaboration pour obtenir un taux maximal de nanopoudres, à savoir : une longueur d'onde de 532 nm, une distance de travail lentille-fond de récipient de 27 cm et une énergie en sortie de 300 mJ. Après application de ces conditions à des poudres en circulation dans une cellule de synthèse, une production moyenne de 50 mg de poudres est réalisée au bout d'une heure d'irradiation de la solution par le faisceau laser. Nous avons alors pu produire suffisamment de poudres pour fabriquer des matériaux nanostructurés et nanocomposites.

Les poudres consolidées par pressage à froid présentent de très bonnes densités relatives, de l'ordre de 95 % par rapport à la densité théorique. La présence de phases secondaires a été décelée dans les matériaux nanostructurés qui peuvent, là aussi, être facilement éliminées. La densité est moins bonne pour les matériaux frittés par frittage flash. Ceux-ci présentent de plus de nombreuses phases secondaires.

La caractérisation des matériaux microstructurés préparés par fusion/frittage à chaud montre que ce simple process permet d'obtenir aisément des matériaux massifs polycristallins d'une certaine composition, morphologie et structure cristallographique.

CHAPITRE IV

Propriétés de transport des matériaux densifiés et applications

- IV.1) Introduction
- IV.2) Systèmes de mesure des propriétés de transport
 - IV.2.1) Résistivité électrique
 - IV.2.2) Pouvoir thermoélectrique
 - IV.2.3) Conductivité thermique
- IV.3) Propriétés de transport des matériaux nanostructurés et nanocomposites
 - IV.3.1) Résistivité électrique
 - IV.3.2) Pouvoir thermoélectrique
 - IV.3.3) Conductivité thermique
 - IV.3.4) Facteur de mérite
- IV.4) Propriétés de transport des matériaux préparés par pressage à chaud
- IV.5) Fabrication et test d'une hétéro-jonction pn avec les nanopoudres
 - IV.5.1) Fabrication de l'hétéro-jonction pn
 - IV.5.2) Technique de mesure des caractéristiques de l'hétéro-jonction pn
 - IV.5.3) Test de l'hétéro-jonction pn
- IV.6) Conclusion

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous abordons les premiers résultats des mesures des propriétés de transport réalisées à température ambiante sur les matériaux nanostructurés et nanocomposites de type n $(\text{Bi}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ et de type p $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ obtenus par compactage à froid avec différents rapports poudres de taille nanométriques/poudres de taille micrométrique. La description des appareillages utilisés sera donnée dans un premier temps. Nous verrons ensuite si les effets de la nanostructuration conduisent à une amélioration des performances thermoélectriques, en analysant brièvement les résultats obtenus avec chaque coefficient de transport : la résistivité électrique, le pouvoir thermoélectrique et la conductivité thermique.

Nous donnerons ensuite les résultats des propriétés thermoélectriques obtenus avec les matériaux préparés par la méthode de fusion-pressage à chaud et nous comparerons nos résultats avec ceux de la littérature.

Finalement, nous montrerons la faisabilité de réaliser une hétéro-jonction pn avec les poudres nanométriques que nous avons fabriquées.

IV.2 Systèmes de mesure des propriétés de transport

Les trois coefficients de transport (résistivité électrique ρ , pouvoir thermoélectrique α et conductivité thermique totale λ) ont été mesurés à température ambiante sur les échantillons que nous avons compactés à froid. Les disques obtenus après le compactage ont été soigneusement polis avec des papiers abrasifs de SiC de grains de plus en plus fins. Ils ont ensuite été nettoyés dans de l'alcool dans un bain à ultra-sons pour enlever les résidus de SiC. Les rondelles ont ensuite été utilisées telles quelles pour les mesures. Différents appareillages ont été utilisés que nous allons décrire brièvement ci-dessous.

IV.2.1 Résistivité électrique

Pour la mesure de la conductivité électrique, nous avons utilisé une méthode à quatre points dont le principe est décrit dans la figure IV.1. L'appareillage provient de la société

Jandel Engineering LTD [<http://www.jandel.com>]. Il consiste en un assemblage de quatre pointes de carbure de silicium réparties de manière équidistante qui sont positionnées sur l'échantillon à mesurer (Figure IV.2). La distance entre deux pointes, s , est de 1 mm. Le diamètre des pointes et la distance ont été contrôlés par le fabricant par des méthodes interférométriques et vidéo pour assurer la précision des mesures. Toutes les pointes sont reliées à des ressorts à l'autre bout afin que les pointes fassent le contact avec l'échantillon durant la mesure avec le moins de dommages possible à l'échantillon.

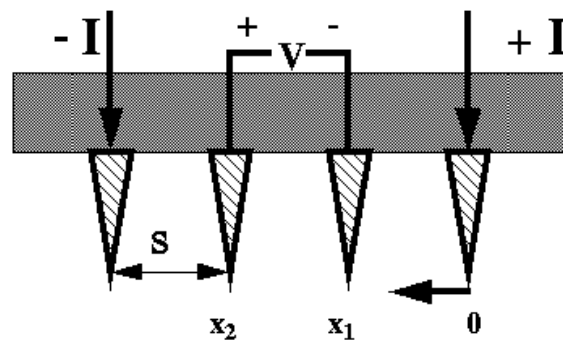


Figure IV.1 Principe de mesure de la résistivité électrique avec une méthode à quatre contacts.



Figure IV.2 Photo de l'appareil de mesure de la résistivité électrique avec un échantillon placé sous les quatre pointes. L'échantillon est positionné sous les pointes à l'aide d'un système de vis micrométrique.

Une source de courant I à forte impédance est utilisée pour alimenter les deux sondes placées aux extrémités. Un voltmètre mesure la tension, V , aux bornes des deux sondes internes (Figure IV.1), ce qui permet de mesurer la résistivité. Pour des échantillons massifs pour lesquels l'épaisseur est très grande par rapport à l'écart entre les pointes, nous pouvons faire l'hypothèse d'une propagation sphérique du courant émanant des bornes externes. La variation de résistance est égale à :

$$\Delta R = \rho \left(\frac{dx}{A} \right) \quad \text{IV.1}$$

En intégrant entre les bornes internes, où le courant est mesuré, nous obtenons :

$$R = \int_{x_1}^{x_2} \rho \frac{dx}{2\pi x^2} = \frac{\rho}{2\pi} \left(-\frac{1}{x} \right) \Big|_{x_1}^{x_2} = \frac{1}{2s2\pi} \quad \text{IV.2}$$

où s est l'espacement entre les pointes. A cause de la superposition du courant aux bornes externes, $R = V/2I$. La résistivité est alors donnée par ;

$$\rho = 2.\pi.s \left(\frac{V}{I} \right) \quad \text{IV.3}$$

Pour chaque échantillon, nous avons fait plusieurs mesures en modifiant l'intensité du courant injecté, afin de s'affranchir d'un problème éventuel. Pour chaque courant, une série de trois relevés de tension est effectuée. La valeur donnée dans les tableaux de résultats correspond à une moyenne de toutes ces mesures.

IV.2.2 Pouvoir thermoélectrique

Le principe de la mesure consiste à mesurer la tension aux bornes d'un l'échantillon lorsque celui-ci est soumis à un gradient de température. Le dispositif de mesure que nous avons utilisé est présenté schématiquement dans la figure IV.3 et sur une photo dans la figure IV.4. L'échantillon est préalablement poli de manière à obtenir deux faces bien parallèles. Il est ensuite placé entre deux disques en cuivre de 15 mm de diamètre. Ces disques possèdent deux trous sur leurs côtés : l'un pour la sonde de température Pt100, l'autre pour les fils électriques de prise de tension (Figure IV.5). Les contacts sont établis par l'aide d'une graisse conductrice. L'ensemble échantillon-blocs de cuivre est ensuite placé entre la source chaude et la source froide. Les contacts sont réalisés par pression grâce à un ressort calibré situé dans la tête de l'appareil et qui permet d'exercer une force comprise entre 100 et 1000 N. La source chaude est constituée d'un bloc de cuivre chauffé par une tension alternative variable et la source froide est constituée d'un bloc de cuivre refroidi par une circulation d'eau de débit et de température constants. La différence de température est de l'ordre de 15°C pour une température moyenne de l'échantillon de 25°C. Les différences de potentiel générées sont

mesurées à l'aide d'un nanovoltmètre (Schlumberger, modèle 7061). La prise de la valeur se fait quand celle-ci est stabilisée depuis plus de 10 min.

IV.2.3 Conductivité thermique

La méthode que nous avons utilisée pour la mesure de la conductivité thermique est une méthode comparative. Elle a été menée avec le même dispositif de mesure que la mesure du pouvoir thermoélectrique.

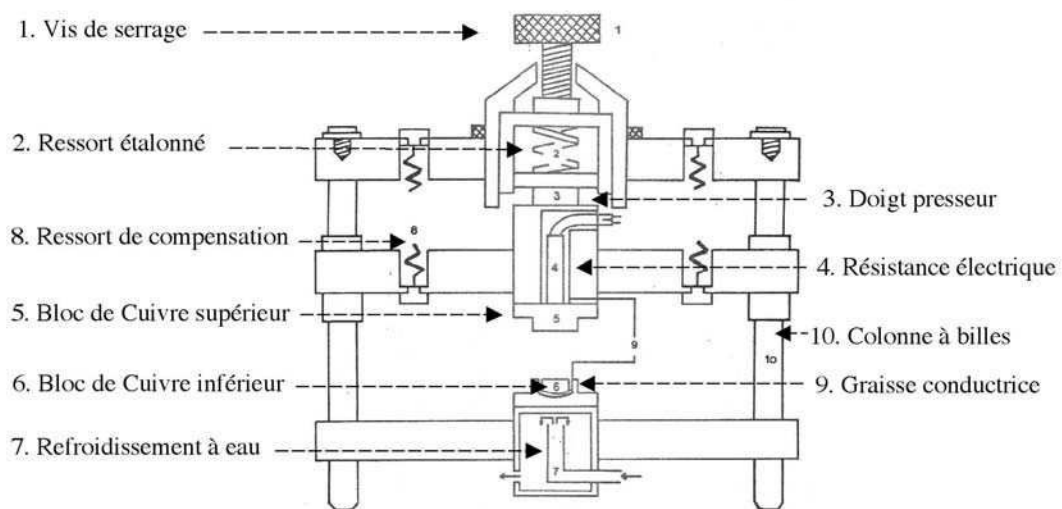


Figure IV.3 Vue schématique du dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique.



Figure IV.4 Photo de l'installation permettant la mesure du pouvoir thermoélectrique.

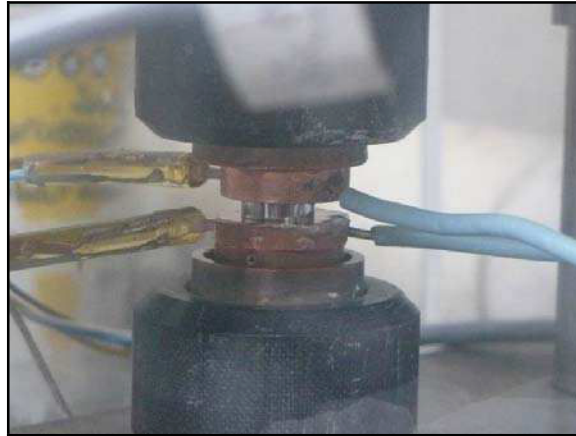


Figure IV.5 Photo montrant l'échantillon placé entre les deux disques de cuivre, eux-mêmes étant maintenus entre deux blocs de cuivre faisant office de source chaude (en haut) et source froide (en bas), les Pt100 pour la mesure de la température et les fils de courant pour la prise de tension.

Deux échantillons, l'un à mesurer (correspondant à l'indice 1), l'autre servant d'étalon (correspondant à l'indice 2), sont placés en série entre la source chaude et la source froide (Figure IV.6). Le flux de chaleur provenant de la source chaude traverse les deux échantillons, permettant d'écrire la relation suivante :

$$\lambda_1 \Delta T_1 S_1 / e_1 = \lambda_2 \Delta T_2 S_2 / e_2 \quad (\text{IV.4})$$

où ΔT_1 , ΔT_2 désignent respectivement les différences de température mesurées par les sondes Pt100 (Pt1, Pt2, Pt3, Pt4), λ_1 , λ_2 les conductivités thermiques des deux échantillons et S_1 , S_2 , e_1 , e_2 leur section et épaisseur respectives. La conductivité thermique totale de l'échantillon est donc donnée par :

$$\lambda_1 = \lambda_2 \Delta T_2 S_2 e_1 / \Delta T_1 S_1 e_2 \quad (\text{IV.5})$$

Deux séries de mesure sont réalisées : la première avec l'échantillon au dessus de l'étalon et la seconde avec celui-ci en dessous. Quatre sondes Pt100 (Pt1, Pt2, Pt3, Pt4), insérées dans les trous des disques de cuivre avec de la graisse thermique, permettent la lecture de ΔT_1 et ΔT_2 . Les deux séries de mesure permettent de limiter les erreurs provenant des pertes de flux de chaleur par convection et qui peuvent être différentes pour l'échantillon et pour l'étalon. De plus, pour chaque série de mesure, nous procédons à deux autres séries de mesure de température en inversant les sondes Pt100 :

$$\text{Pt1, Pt2, Pt3, Pt4} \Leftrightarrow \text{Pt4, Pt3, Pt2, Pt1}$$

Nous procédons ensuite au calcul de la différence de température moyenne aux bornes de l'échantillon. La précision de l'étalon est estimée à 3 % en tenant compte de ses caractéristiques géométriques. La conductivité thermique de l'étalon est de $1,357 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, sa section de $157,98 \text{ mm}^2$ et son épaisseur de 1,5 mm.

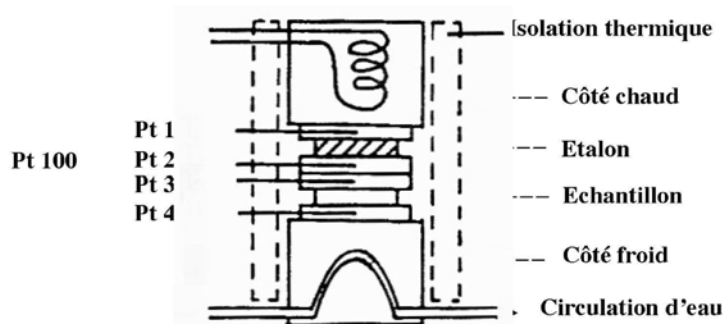


Figure IV.6 Schéma de la position des échantillons à mesurer et de référence pour la mesure de la conductivité thermique par la méthode comparative.

IV.3 Propriétés de transport des matériaux nanostructurés et nanocomposites

Les résultats des mesures à température ambiante de la résistivité électrique, du pouvoir thermoélectrique et de la conductivité thermique des matériaux nanocomposites et nanostructurés compactés à froid seront donnés dans les paragraphes suivants.

IV.3.1 Résistivité électrique

La résistivité électrique a été mesurée pour les matériaux de type n $(\text{Bi}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ et de type p $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ non seulement pour les échantillons obtenus après compactage, mais aussi pour les échantillons qui ont été recuits durant 1, 3 ou 9 heures sous air à 180°C et qui pour la dernière température, ne présentent donc plus de phases secondaires. Les résultats concernant les types n et p sont donnés dans les tableaux IV.1 et IV.2, respectivement.

Quel que soit l'échantillon et quelle que soit la durée du traitement thermique, celui-ci n'a aucune incidence sur la résistivité électrique mesurée. L'existence de phases secondaires n'influe donc pas sur la qualité du matériau, tout du moins à température ambiante. L'effet

serait peut-être plus marqué à basse température où la présence d'impuretés peut modifier le transport. La taille des grains ne semble pas non plus affectée par le traitement thermique. Un grossissement des particules aurait dû conduire à une baisse de la résistivité par diminution du nombre de joints de grains. Une température de traitement plus élevée aurait peut-être conduit à des modifications plus significatives, mais nous voulions optimiser nos chances de maintenir la taille des inclusions nanométriques.

traitement (h)	Résistivité ($\mu\Omega.m$)				
	N0	N5	N10	N20	N100
0	75	81	92	108	168
1	74	80	90	108	167
3	73	80	90	108	166
9	73	79	90	107	166

Tableau IV.1 Résistivité électrique à température ambiante des différents matériaux de type n $(Bi_{0.95}Sb_{0.05})_2(Te_{0.95}Se_{0.05})_3$. Influence de la durée d'un traitement thermique à 180°C sous H_2/He (5/95).

traitement (h)	Résistivité ($\mu\Omega.m$)				
	P0	P5	P10	P20	P100
0	45	47	52	62	250
1	45	47	51	61	249
3	45	47	51	61	248
9	44	46	51	60	246

Tableau IV.2 Résistivité électrique à température ambiante des différents matériaux de type p $(Bi_{0.2}Sb_{0.8})_2Te_3$. Influence de la durée d'un traitement thermique à 180°C H_2/He (5/95).

Quand on augmente la proportion de poudres nanométriques dans les nanocomposites, la résistivité augmente de manière quasi linéaire entre 0 et 20% (Figure IV.6), la pente étant légèrement plus faible pour le matériau de type p que pour le matériau de type n. Cette augmentation linéaire semblerait signifier que les nanoparticules sont réparties de manière homogène dans les matériaux, puisque l'on peut considérer que l'augmentation de la résistivité est liée à l'augmentation du nombre d'interfaces dues aux joints de grains. Dans une étude similaire réalisée par Gothard et coll. sur des nanocomposites de type n Bi_2Te_3 obtenus par frittage à chaud à 400°C [Gothard N. 2008], la résistivité passe de 10,6 à 35,0 $\mu\Omega.m$ quand le taux de nanoparticules passe de 0 à 20%, ce qui signifie une augmentation d'un facteur 3, alors que notre cas, cette augmentation n'est que d'un facteur 1,4. Par contre, les valeurs intrinsèques sont plus faibles, ce qui peut être dû à la température de frittage qui permet de relaxer les défauts dans le matériau.

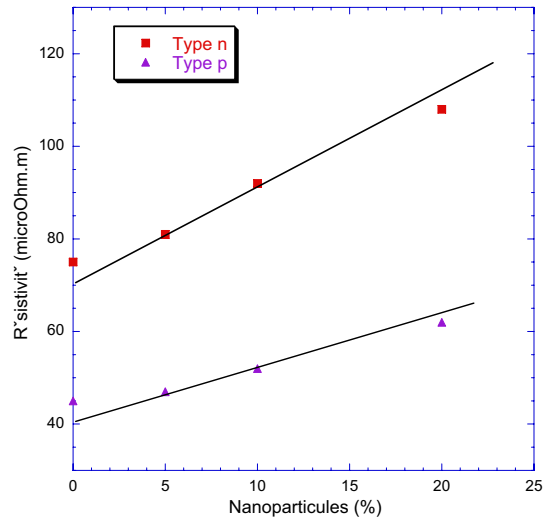


Figure IV.6 Variation de la résistivité électrique en fonction du taux de nanoparticules pour les nanocomposites de type n et de type p.

Pour les matériaux nanostructurés (N100 et P100), la résistivité est augmentée de manière drastique, surtout pour le matériau de type p (facteur 5,5). La présence plus importante de pores peut-être être rendue responsable de cet état de fait. De manière tout à fait surprenante, Cao et coll. [Cao Y.Q. 2008] ont obtenu une valeur de résistivité très faible ($\sim 6,3 \mu\Omega.m$) pour des matériaux nanostructurés de type n $(Bi,Sb)_2Te_3$, les poudres nanométriques étant obtenues par une méthode hydrothermique et le matériau massif par pressage uniaxial à chaud à $350^\circ C$. Aucune explication n'a été fournie.

Les valeurs intrinsèques de la résistivité sont plus faibles pour le type p que pour le type n pour les matériaux microstructurés et nanocomposites alors qu'elles deviennent supérieures pour les matériaux nanostructurés. Pour comparaison, nous avons aussi mesuré la résistivité électrique sur le lingot que nous avons broyé pour obtenir les poudres de taille micrométrique utilisées pour la fracturation laser. Les valeurs sont de 16 et $13 \mu\Omega.m$ pour les matériaux de type n et p, respectivement, donc nettement plus faibles que celles du matériau microstructuré que nous avons fabriqué à partir du lingot broyé. Ceci est certainement lié à la fois à la taille des particules, plus grosses dans le lingot original que dans le matériau microstructuré et à la méthode de frittage, extrusion pour le lingot conférant une certaine texture au matériau et simple compactage pour le matériau microstructuré.

IV.3.2 Pouvoir thermoélectrique

Les valeurs du pouvoir thermoélectrique mesurées à température ambiante sur les échantillons de type n et de type p non traités thermiquement sont mentionnées dans le tableau IV.3. Les valeurs obtenues pour les matériaux microstructurés et nanocomposites de type n et de type p sont de l'ordre de -200 et $208 \mu\text{VK}^{-1}$, respectivement. Elles sont très légèrement plus faibles pour les matériaux nanostructurés. Ces valeurs sont d'environ 6 % plus faibles que celles des lingots initiaux. Gothard et coll. [Gothard N. 2008] ont obtenu des valeurs nettement plus faibles, de l'ordre de $-155 \mu\text{VK}^{-1}$ pour des taux en nanoparticules de 5 et 15%. Des valeurs de l'ordre de $-202 \mu\text{VK}^{-1}$, plus similaires à nos valeurs ont été obtenues pour des taux de 20 et 50%. Ils ont attribué le plus fort pouvoir thermoélectrique à la diminution de la concentration des porteurs de charge, cette diminution étant par ailleurs aussi responsable de la diminution dans ce cas bénéfique de la résistivité électrique quand le taux de nanoparticules augmente. Pour leur matériau nanostructuré, Cao et coll. [Cao Y.Q. 2008] ont atteint une valeur de $158 \mu\text{VK}^{-1}$, là aussi nettement plus faible que la nôtre.

A partir des valeurs de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique, nous avons calculé le facteur de puissance α^2/ρ . Les valeurs sont données dans le tableau IV.3. Le facteur de puissance diminue, quel que soit le type de matériau, quand le taux de nanoparticules augmente, résultant de la trop forte augmentation de la résistivité.

matériau	α ($\mu\text{V}/\text{K}$)	λ ($\text{W}/\text{m.K}$)	λ_e ($\text{W}/\text{m.K}$)	λ_L ($\text{W}/\text{m.K}$)	α^2/ρ ($\text{mW}/\text{m.K}^2$)	ZT
N0	- 201	0,84	0,10	0,74	0,54	0,19
N5	- 200	0,82	0,09	0,73	0,49	0,18
N10	- 201	0,88	0,08	0,80	0,44	0,15
N20	- 200	0,98	0,07	0,91	0,37	0,12
N100	- 194	0,91	0,04	0,87	0,22	0,08
Lingot N	- 216	1,57	0,45	1,12	2,91	0,56
P0	207	0,95	0,16	0,79	0,95	0,30
P5	211	0,97	0,16	0,81	0,95	0,29
P10	206	0,98	0,14	0,84	0,82	0,25
P20	211	0,81	0,12	0,79	0,72	0,27
P100	204	1,02	0,02	1,00	0,39	0,11
Lingot P	223	1,30	0,57	0,73	3,82	0,88

Tableau IV.3 Propriétés thermoélectriques à température ambiante des différents matériaux de type n $(\text{Bi}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ et de type p $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$. Les valeurs sont comparées à celles obtenues avec le lingot qui a servi à produire les poudres de taille micrométrique pour la fracturation laser.

IV.3.3 Conductivité thermique

Nous avons mesuré la conductivité totale ($\lambda = \lambda_e + \lambda_l$) avec la méthode comparative décrite précédemment. La conductivité thermique électronique a été calculée à partir de la relation de Wiedemann-Franz, $\lambda_e = L_0 T / \rho$ où L_0 est le nombre de Lorentz ($L_0 = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$) et T la température absolue, et de là nous avons déduit la conductivité thermique de réseau λ_l . Les résultats sont donnés dans le tableau IV.3. La conductivité thermique totale est très faible pour tous les matériaux que nous avons synthétisés, par rapport aux lingots. Cette tendance se retrouve pour le type n et le type p, avec une diminution quasi d'un facteur deux pour les matériaux de type n, ce qui est tout à fait exceptionnel. Il n'y a pas d'évolution nette en fonction du taux de nanoparticules dans les composites. Comme la résistivité est élevée dans nos échantillons, la contribution majeure à la conductivité thermique est la composante de réseau. Là non plus, aucune tendance ne semble se dégager. Les valeurs de cette composante trouvées par Gothard et coll. [Gothard N. 2008] sont nettement plus élevées et sont de l'ordre de 1,2-1,4 à 200 K. Elles sont encore un peu plus élevées à 300 K et sont donc proches de la valeur obtenue dans un matériau massif conventionnel. Cao et coll. [Cao Y.Q. 2008] ont par contre obtenu une valeur de 0,9 W/mK pour leur matériau nanostructuré, valeur équivalente à la nôtre. Il semblerait donc qu'il ne faille pas utiliser une température trop élevée lors du frittage pour avoir un effet bénéfique sur la conductivité thermique.

IV.3.4 Facteur de mérite

A partir des valeurs de α , ρ et λ , nous avons calculé le facteur de mérite adimensionnel $ZT = \alpha^2 / \rho \lambda$. Les valeurs obtenues sont répertoriées dans le tableau IV.3. Bien que la conductivité thermique des matériaux que nous synthétisés soit nettement plus faible que celle des lingots initiaux, que le pouvoir thermoélectrique soit peu modifié, le facteur de mérite est nettement moins bon à cause des trop fortes résistivités observées. Ces valeurs peuvent néanmoins être sujet à caution à cause de la méthode de mesure employée. Il aurait été plus judicieux de braser les échantillons entre deux disques de cuivre et de mesurer la différence de potentiel à leurs bornes après le passage d'un courant électrique. Mais nous ne voulions néanmoins pas abîmer les échantillons au cas où des mesures complémentaires se seraient avérées nécessaires. D'autre part, un traitement thermique à plus haute température aurait peut-être pu avoir un effet bénéfique, sans toutefois monter trop haut pour éviter la diffusion

des nanograins dans la masse et leur grossissement. Les résultats obtenus pour le matériau de type p sont meilleurs que pour le type n, en accord avec les résultats obtenus avec les lingots massifs.

Les valeurs de ZT obtenues par Gothard et coll. [Gothard N. 2008] sont elles aussi faibles mais néanmoins un peu supérieures pour les nanocomposites faiblement chargés en nanoparticules. Cao et coll. [Cao Y.Q. 2008] ont par contre observé un facteur de mérite exceptionnel pour le matériau nanostructuré, voisin de 1,3, donc supérieur aux matériaux massifs conventionnels, résultant de la très faible résistivité observée.

IV.4 Propriétés de transport des matériaux préparés par pressage à chaud

Nous avons mesuré les propriétés de transport à température ambiante des matériaux massifs à matrice micrométrique préparés par fusion+pressage à chaud. Les échantillons pour les mesures ont été préparés de la même manière que les échantillons nanocomposites et nanostructurés. Les résultats de toutes les mesures sont donnés dans le tableau IV.4 et ont été comparés avec des résultats de la littérature, obtenus avec des matériaux polycristallins préparés par différentes méthodes mais ayant des compositions similaires à nos échantillons.

x	Type	λ ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	ρ ($\mu\Omega.\text{m}$)	α (μVK^{-1})	ZT	Préparation (durée)	Ref.
0,45	p	1,25	10,0	162	0,70	Fusion (2h)	nous
1,60	n	1,11	7,9	- 104	0,38	Pressage à chaud (1h)	
1,00	p	0,99	17,3	146	0,37	Fusion (24h)	[a]
1,40	n	1,19	9,5	- 129	0,44	Pressage à chaud (1,5h)	
0,45	p	-	15,6	-	0,81	Mécanosynthèse (22h)	[b]
1,60	n	-	10,1	-	0,44	Pressage à chaud (1h)	
0,40	p	1,20*	10,0*	180*	0,90*	Fusion (10h)	[c]
1,60	n	1,80*	8,0*	-160*	0,48*	Pressage à chaud (0,5h)	

Tableau IV.4 Propriétés de transport à température ambiante des échantillons $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x = 1,60$ pour le type n et $x = 0,45$ pour le type p). Comparaison avec des valeurs de la littérature pour différentes méthodes de préparation [a : Gerovac N. 2002, b : Scherrer H. 2001, c : Kim H.C. 1998]. (* estimation à partir des figures données dans la publication).

Gerovac et coll. [Gerovac N. 2002] ont étudié la synthèse de matériaux polycristallins obtenus par des techniques de fusion et de métallurgie de poudres pour des valeurs de x

comprises entre 1,0 et 1,4 dans $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$. Les durées de préparation étaient de l'ordre de 24 h. Le meilleur matériau est obtenu pour $x = 1,4$ qui a été recuit après le pressage à chaud. Scherrer et coll. [Scherrer H. 2001] ont étudié la solution solide $\text{Bi}_{1,6}\text{Sb}_{0,4}\text{Te}_3$ synthétisée par mécanosynthèse. Ils obtiennent la formation d'un alliage stoechiométrique et homogène au bout de 22 heures. Les poudres obtenues ont ensuite été frittées par pressage uniaxial à chaud durant une heure. Kim et coll. [Kim H.C. 1998] ont synthétisé des alliages $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($0 \leq x \leq 2$) par fusion durant 10 heures suivie d'un pressage à chaud de 30 minutes avec lesquels ils ont fabriqué des jambes thermoélectriques.

Nos matériaux, préparés avec des durées nettement plus courtes que toutes celles exposées, présentent des performances similaires en terme de facteur de mérite ZT. Nous avons donc validé notre méthode de préparation, peu coûteuse en temps et en matériel.

La fabrication de modules thermoélectrique à base de matériaux synthétisés par cette méthode a déjà été initiée par Madame T. Kumpeerapun, avec qui nous travaillons en collaboration, à l'Université Technologique King Mongkut de Bangkok en Thaïlande. Les résultats sont fort prometteurs [Kumpeerapun T. 2006].

IV.5 Fabrication et test d'une hétéro-jonction pn avec les nanopoudres

Afin de tester d'une autre manière la potentialité des poudres nanométriques synthétisés par fracture laser de poudres de taille micrométrique en milieu liquide, nous avons essayé de voir la faisabilité d'une simple hétéro-jonction pn qui pourrait fonctionner en tant que système auto-refroidi puisque constitué de matériaux thermoélectriques. En effet, un des handicaps majeurs dans la progression de la réduction en taille des composants électroniques est que le refroidissement est extérieur. Différents groupes ont récemment proposé un refroidissement interne par des matériaux thermoélectriques [Pipe K.P. 2002, LaBounty C. 2002]. L'avantage d'un refroidissement interne est non seulement une réduction de la dimension du système mais aussi une réduction du coût de fabrication par la suppression de la source externe. Le système de refroidissement interne est conçu de telle manière à ce que le courant de fonction serve également à ce refroidissement.

IV.5.1 Fabrication de l'hétéro-jonction pn

L'hétéro-jonction a été réalisée simplement en déposant une goutte de solution contenant les nano-poudres de type n (type p) sur un petit bloc massif de dimension environ $1,5 \times 1,5 \times 6 \text{ mm}^3$ de type p (type n) coupé dans les matériaux massifs qui ont servi à fabrication des poudres micrométriques utilisées pour la fracturation laser (Figure IV.7). Plusieurs de ces petits blocs sont préparés en même temps. Après la découpe, ils sont polis au micron à l'aide de papiers abrasifs et rincés à l'acétone et à l'éthanol dans un bain à ultrasons. Ils sont ensuite stockés à l'abri de la poussière, dans un dessiccateur. La goutte est déposée à l'aide d'une seringue sur le bloc de matériau de type opposé. Une vue de la goutte est montrée dans la figure IV.8a. Cette goutte est séchée durant 24 h à température ambiante dans un endroit propre, à l'abri de la poussière et des courants d'air. Une vue de profil de la goutte après 15 min sous air est montrée dans la figure IV.8b et une vue de dessus dans la figure IV.8c. Elle forme un film continu noir sur le contre-matériau. L'ensemble goutte séchée-bloc, placé dans un récipient en verre, est ensuite chauffé dans un four durant 4, 8 ou 12 heures entre 165 et 210°C. La température est atteinte au bout d'une heure. Le refroidissement jusqu'à l'ambiante se fait doucement, en environ 12 h.



Figure IV.7 Photo montrant le dispositif de découpe pour la préparation en série de petits blocs de matériaux thermoélectriques supportant la goutte de poudres nanométriques thermoélectrique de type opposé.

Les deux extrémités de la jonction ont ensuite été connectées à des électrodes sélectionnées afin d'éviter tout effet de contact redresseur ou de diode Schottky. L'électrode du bas est une plaque de cuivre de $4 \times 8 \text{ mm}$ de surface qui a été préalablement nickelée afin d'éviter tout phénomène de diffusion du cuivre et qui a été recouverte d'une couche de laque d'argent. L'ensemble goutte séchée-bloc est colé sur la plaque à l'aide de laque d'argent

fraîche. L'électrode du haut est un fil de cuivre nickelé, fixé sur la goutte à l'aide de laque d'argent. L'état des connections est contrôlé sous microscope optique. L'ensemble, représenté dans la figure IV. 9, est séché durant 24 heures.

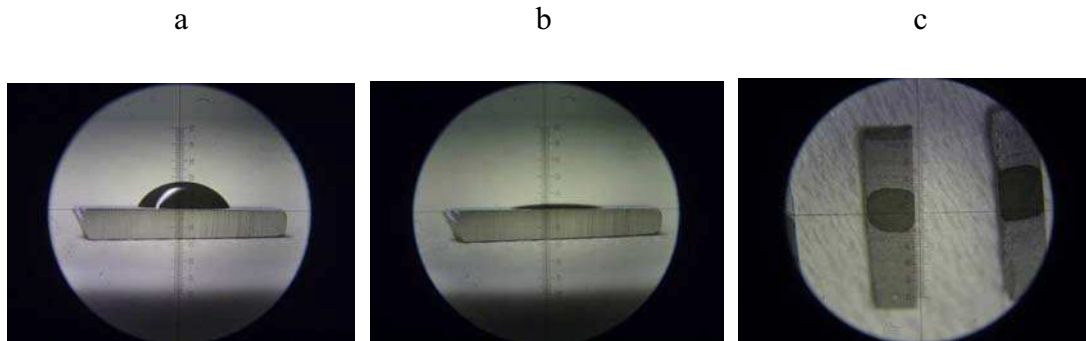


Figure IV.8 Photos montrant : a) la goutte déposée au départ, b), c) des vues de profil et de face de la goutte après 20 min à température ambiante.

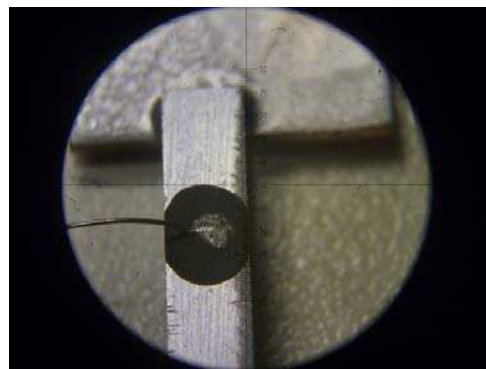


Figure IV.9 Photo montrant l'ensemble de la connectique de la diode. Electrode du dessous, bloc massif de type p, goutte de type n, électrode du dessus.

IV.5.2 Technique de mesure des caractéristiques de l'hétéro-jonction pn

Nous avons développé un petit système de mesure pour accéder aux caractéristiques des diodes que nous avons fabriquées, schématisé dans la figure IV.10. La tension entre la jonction a été enregistrée durant l'application d'un pulse de courant circulant dans le sens négatif ou positif, variant de 0 à 15 mA. Afin de limiter les dommages que pourraient créer un temps de passage de courant trop long à notre fragile structure, qui conduirait à un échauffement trop important dans la zone de déplétion, nous avons limité la durée à 0,5 s. L'intensité du courant a lui été limitée à 20 mA. Durant l'application du courant, la chute de tension à travers l'hétéro-jonction pn est toujours mesurée durant la phase ascendante du courant afin d'être sûr que la puissance au niveau de l'hétéro-jonction n'est jamais supérieure à 100 W. Nous avons établi un progamme avec Visual Basic qui nous permet de mesurer le

courant et la tension simultanément et sur des périodes très courtes pour établir les courbes $I-V$. Ce programme est décrit dans l'annexe 3.

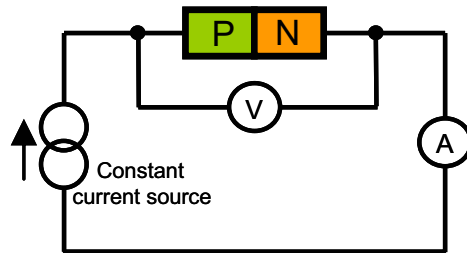


Figure IV.10 Représentation schématique du circuit utilisé pour mesurer les caractéristiques de la diode.

IV.5.3 Test de l'hétéro-jonction pn

La figure IV.11a montre les caractéristiques courant-tension mesurées à température ambiante des diodes fabriquées pour les différentes durées de recuit à 210°C. Bien qu'une zone de déplétion apparaisse dès 4 h de recuit, une belle courbe caractéristique $I-V$ n'est obtenue qu'après 12 h. On peut aussi remarquer que plus la durée de traitement est longue, plus la polarisation montre une croissance exponentielle rapide. Il est donc possible de créer une réelle hétéro-jonction pn à partir des nanopoudres alors que cela n'est pas possible en partant de poudres de taille micrométrique. En effet, le processus utilisé pour les nanopoudres n'est pas adapté pour les micropoudres car celles-ci ne s'étalent pas de manière uniforme sur la surface de l'autre matériau et ne forment donc pas de film continu. Nous ne sommes donc pas en mesure de comparer nos résultats. D'autre part, le fait qu'un traitement thermique de 4 h ne conduise pas à un comportement exponentiel de la polarisation indique clairement que le comportement exponentiel est bien dû à un effet de l'hétéro-jonction elle-même et non à un effet Schottky ou encore à des contacts métal-semiconducteur.

Pour trouver la température de recuit optimale, nous l'avons variée entre 100 et 210°C. Nous ne sommes pas montés plus haut en température pour éviter de perdre la composition chimique et garder la taille nanométrique des particules. En-dessous de 180°C, il n'y a pas de formation d'une hétéro-jonction. La température optimale de recuit que nous avons testée est donc de 210°C.

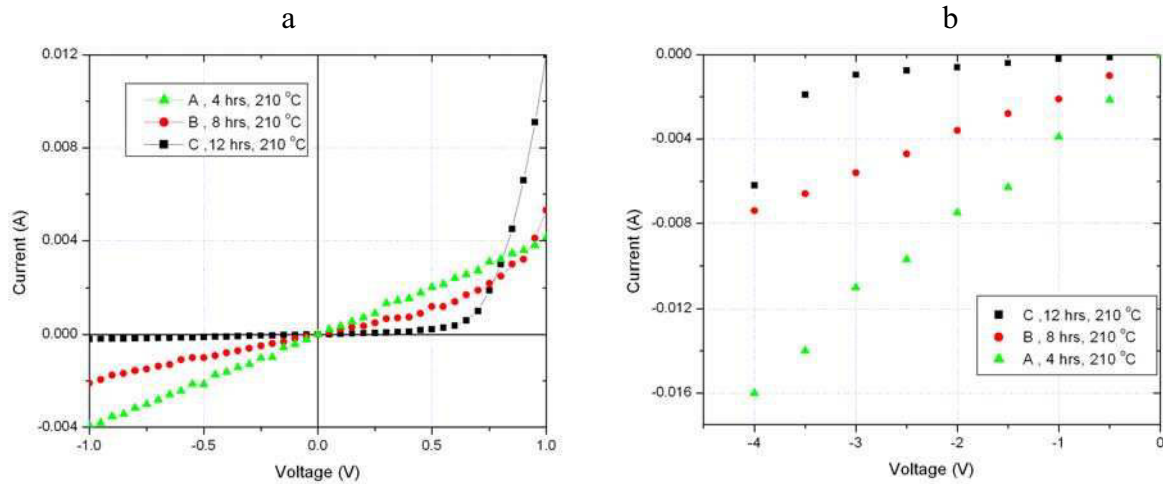


Figure IV.11 Caractéristiques d'une hétéro-jonction pn réalisée en déposant une goutte de nanoparticules de type n sur une pièce massive de type p: a) caractéristique I - V et b) alimentation en sens inverse. Influence de la durée de recuit.

La tension de mise en conduction est de 0,75 eV (Figure IV.11a). Cette valeur est bien plus importante que la valeur de la largeur de bande interdite trouvée dans les matériaux massifs (0,15 eV pour Bi_2Te_3 et 0,3 eV pour Sb_2Te_3 , les composés intermédiaires se situant entre ces deux valeurs [Kul'bachinski V. A. 2003]). Ceci peut être expliqué par la faible taille des particules. Plusieurs travaux théoriques et expérimentaux relatent d'une augmentation de la largeur de la bande interdite quand la taille des matériaux est réduite au nano [Chiu P. 2004, Zhang Y . 2004, Dresselhaus M.S. 2007]. Cette valeur de 0,75 eV ne dépend pas de la durée du traitement thermique, suggérant donc que la taille des particules n'est pas modifiée.

La tension de claquage en mode alimentation inverse est de 3,5 V (Figure IV.11b), montrant qu'il faut appliquer un système fort courant - faible tension pour une utilisation en mode inverse.

IV.6 Conclusion

Cette première approche de l'étude des propriétés de transport réalisée à température ambiante sur des matériaux nanostructurés et nanocomposites élaborés par compactage à froid à partir des nanopoudres fabriquées par fracturation laser de poudres micrométriques en milieu liquide s'est révélée un peu décevante quant aux résultats escomptés en terme de facteur de mérite. En effet, celui-ci n'est pas amélioré par l'introduction de nanoparticules dans une matrice micrométrique, à cause de la trop forte résistivité électrique. A la vue de ces

résultats, il est aussi difficile de juger de l'influence positive ou non de l'introduction de nanoparticules dans une matrice micrométrique pour diminuer la conductivité thermique de réseau par le biais de diffusions de phonons aux interfaces. Nous n'avons pas non plus vu d'influence du taux de nanoparticules incorporé dans la matrice composée de grains micrométriques sur la conductivité thermique.

Plusieurs points positifs sont néanmoins à souligner : la quasi conservation de la valeur du pouvoir thermoélectrique par rapport au matériau massif et la très faible conductivité thermique atteinte, réduite d'un facteur deux par rapport au matériau massif de départ, laissant entrevoir des possibilités d'optimisation si nous arrivons à diminuer la résistivité électrique. Plusieurs possibilités sont à envisager. Nous pouvons modifier la méthode de densification, n'ayant utilisé ici qu'un simple compactage à froid mais qui nous a permis de sonder rapidement les propriétés. La technique de frittage flash que nous avons testée reste certainement à améliorer, les conditions optimales de frittage n'ayant pu être recherchées faute de temps. La température de frittage sera l'un des paramètres à contrôler en priorité, et ce quelle que soit la méthode de frittage employée. Nous pouvons aussi tenter de recuire les disques obtenus après le compactage à froid à une température plus élevée que celle que nous avons utilisée, pour tenter de relaxer un maximum de défauts. D'autre part, nous n'avons pas fait d'étude en température avec nos matériaux. Nous ne savons donc pas si la température ambiante est optimale pour voir les effets de la nano-structuration. La composition chimique est un autre facteur à prendre en compte et des inhomogénéités locales de composition, non détectables par diffraction des rayons X, peuvent aussi jouer un rôle non négligeable sur le transport.

Nous avons validé la méthode de préparation par fusion/compactage à chaud, peu coûteuse en temps et en matériel, de matériaux massifs polycristallins dont les performances thermoélectriques sont quasi aussi bonnes que celles obtenues avec des moyens plus sophistiqués.

Nous avons aussi montré la faisabilité de fabriquer simplement une hétéro-jonction pn à partir des nano-poudres synthétisées par fracturation laser en milieu liquide. Une zone de déplétion a été mise en évidence qui présente les bonnes caractéristiques d'une diode. L'étude et le contrôle de cette zone de déplétion peuvent être aisément et rapidement réalisés grâce au petit montage que nous avons mis au point. Un intérêt majeur de ces systèmes est qu'ils

peuvent fonctionner en mode auto-refroidi car constitués de matériaux thermoélectriques. Ceci est non seulement important pour les diodes mais aussi pour les résistances, les condensateurs et n'importe quel autre composant à base de semi-conducteur.

CONCLUSION GENERALE

La recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques performants est un domaine en plein essor. Ce regain d'activité dans un domaine très ancien est lié aux problèmes actuels du développement durable et des perspectives pessimistes quant aux réserves des ressources en énergie fossile. Parmi les nouveaux matériaux émergents figurent les matériaux de dimension réduite pour lesquels les effets de taille et d'interfaces peuvent avoir des effets bénéfiques sur les propriétés de transport.

L'objectif principal de cette thèse était de préparer des matériaux soit nanostructurés, composés totalement de particules de taille nanométrique, soit nanocomposites en introduisant des quantités données de nanopoudres dans une matrice de même nature constituée de poudres de taille micrométrique et de voir quel était l'effet de cette nanostructuration et de ces ajouts sur les propriétés de transport. Une grande partie de notre travail de thèse a été dévolue à la synthèse des poudres nanométriques et à leur caractérisation.

Les matériaux sélectionnés sont des solutions solides semiconductrices de type n $(\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3$ et de type p $(\text{Bi}_{0,2}\text{Sb}_{0,8})_2\text{Te}_3$, matériaux thermoélectriques les plus performants pour des applications au voisinage de la température ambiante. La méthode de synthèse des nanopoudres est la technique de fracturation laser de poudres micrométriques en milieu aqueux. Cette méthode, simple à mettre en œuvre dans son principe, a été utilisée pour la première fois au laboratoire et même si la technique d'ablation laser de cibles massives commence à être bien fournie dans la littérature, peu d'études de fracturation ont été menées.

Le premier travail de fracturation sous l'impact du faisceau laser de poudres de taille micrométrique, réalisé avec un tir sur une goutte de solution, nous a permis d'appréhender l'influence de différentes conditions expérimentales sur les phénomènes qui conduisent à la fragmentation des micropoudres.

Le travail ultérieur en bouteille où la solution est agitée sous l'action d'un agitateur magnétique et est irradiée de manière fixe nous a permis de déterminer les conditions optimales d'élaboration pour obtenir un taux maximal de nanopoudres, à savoir : une longueur d'onde de 532 nm, une distance de travail lentille-fond de récipient de 27 cm et une

énergie en sortie de 300 mJ. Les poudres obtenues sont polycristallines, présentent une distribution en taille plus ou moins étroite selon les conditions opératoires avec une taille moyenne comprise entre 7 et 12 nm et sont initialement mono-phasées pour le type n et poly-phasées pour le type p. Une phase unique peut cependant être très facilement obtenue par simple recuit sous air à 180°C.

Nous avons ensuite développé une nouvelle cellule de synthèse spécialement dédiée à la production de nanopoudres. Cette cellule a été optimisée de manière à produire des poudres avec un fort rendement, par circulation constante du flux de poudres en solution sous le faisceau laser. La géométrie de la cellule, les flux et les rapports masse de poudres/masse de liquide sont des facteurs à prendre en compte. En appliquant les conditions optimales trouvées pour la fracturation en bouteille, nous arrivons à produire environ 200 mg de nanopoudres par jour par fracture laser de poudres micrométriques, ce qui est nettement plus conséquent que le rendement obtenu par ablation laser d'une cible massive immergée dans le milieu liquide. Nous avons alors pu produire suffisamment de poudres pour fabriquer des matériaux nanostructurés et nanocomposites.

Des mélanges de poudres nanométriques et micrométriques dans différents rapports ont ensuite été effectués mécaniquement. Ces mélanges ont été ensuite consolidés soit par compactage à froid soit par frittage flash. Les poudres consolidés par pressage à froid présentent de très bonnes densités relatives, surtout le type n, de l'ordre de 95 % par rapport à la densité théorique. La densité est un peu moins bonne pour les matériaux nanostructurés que pour les matériaux nanocomposites. La présence de phases secondaires a été décelée dans les matériaux nanostructurés qui peuvent, comme dans le cas des poudres isolées, être facilement éliminées. La densité est moins bonne pour les matériaux frittés par frittage flash. Ceux-ci présentent de plus de nombreuses phases secondaires. Une première approche de l'étude des propriétés de transport (résistivité électrique, pouvoir thermoélectrique, conductivité thermique, facteur de mérite) a été menée sur les poudres compactées à froid.

Les premiers résultats, obtenus pour des mesures à la température ambiante, montrent que même si le pouvoir thermoélectrique est maintenu dans les matériaux nanostructurés et nanocomposites et que la conductivité thermique totale peut, de manière tout à fait exceptionnelle, être diminuée d'un facteur deux, la résistivité électrique obtenue est bien trop élevée pour conduire à de bonnes performances en terme de facteur de mérite, par rapport à

un matériau massif conventionnel de même composition. A la vue de ces résultats, il est aussi difficile de juger de l'influence positive ou non de l'introduction de nanoparticules dans une matrice micrométrique pour diminuer la conductivité thermique de réseau par le biais de diffusions de phonons aux interfaces. Nous n'avons pas non plus vu d'influence du taux de nanoparticules incorporé dans la matrice composée de grains micrométriques sur la conductivité thermique. Si nous arrivions à diminuer un tant soit peu la résistivité électrique en optimisant notamment notre technique de frittage ou nos recuits sous vide ultérieurs, tout en maintenant les performances des deux autres propriétés, nous devrions être à même d'améliorer les performances de ces matériaux.

Nous avons accessoirement développé une méthode d'élaboration simple et peu coûteuse à mettre en œuvre de matériaux thermoélectriques polycristallins à base de tellure de bismuth et d'antimoine qui puisse être développée en Thaïlande après mon retour. Ces matériaux seront intégrés dans des modules thermoélectriques pour des utilisations au voisinage de la température ambiante. La méthode utilisée est basée sur des techniques de fusion et de frittage isostatique à chaud pour leur mise en forme. Les matériaux sélectionnés sont les alliages $\text{Bi}_{1,6}\text{Sb}_{0,4}\text{Te}_3$ de type n et $\text{Bi}_{0,45}\text{Sb}_{1,55}\text{Te}_3$ de type p.

La caractérisation des matériaux microstructurés préparés par cette technique montre que ce simple process permet d'obtenir aisément des matériaux massifs polycristallins d'une certaine composition, morphologie et structure cristallographique. Leurs performances thermoélectriques sont quasi aussi bonnes que celles obtenues avec des moyens plus sophistiqués. La méthode de préparation est donc validée.

Enfin, afin de valoriser d'une autre manière la synthèse de nos poudres nanométriques obtenues par fracturation laser, nous avons testé la faisabilité de fabriquer simplement une hétéro-jonction pn à partir de ces nanopoudres. Une zone déplétion a été mise en évidence qui présente les bonnes caractéristiques d'une diode. L'étude et le contrôle de cette zone de déplétion peuvent être aisément et rapidement réalisés grâce à un petit montage que nous avons mis au point. Un intérêt majeur de ces systèmes est qu'ils peuvent fonctionner en mode auto-refroidi car constitués de matériaux thermoélectriques. Ceci est non seulement important pour les diodes mais aussi pour les résistances, les condensateurs et n'importe quel autre composant à base de semi-conducteur.

BIBLIOGRAPHIE

- Alboni P.N.**, Ji X., He J., Gothard N., Hubbard J., Tritt T.M., *J. Elec. Mat.*, 36, 711, (2007).
- Altenkirch E.**, *Phys. Z.*, 10, 560, (1909).
- Altenkirch E.**, *Phys. Z.*, 12, 920, (1911).
- Balandin A.**, Wang K.L., *J. Appl. Phys*, 84, 11, 6149, (1998a).
- Balandin A.**, Wang, K.L., *Phys. Rev. B*, 58, 3, 1544, (1998b).
- Bérardan D.**, Alleno E., Godart C., Benyakoub H., Flandorfer H., Rouleau O., Leroy E., *Proc. 25th Int. Conf. on Thermoelectrics, ICT2006*, 151, (2006).
- Berthe L.**, Fabbro R., Peyer P., Bartnicki E., *J Appl Phys*, 85, 7552, (1999).
- Berthe L.**, Sollier A., Fabbro R., Peyre P., Bartnicki E., *J Phys D, Appl Phys*, 33, 2142, (2000).
- Beyer H.**, Lambrecht A., Wagner E., Bauer G., Bottner H., and Nurnus J., *Physica E* 13, 965, (2002).
- Birkholz**, U. *Z. Naturforsch.*, 13a, 780, (1958).
- Borca-Tasciuc T.**, Achimov D., Liu W.L., Chen G., Ren H.-W., Lin C.-H., Pei S.S., *Microscale Thermophys. Eng.*, 5, 225, (2001).
- Borca-Tasciuc T.**, Liu W.L., Zeng T., Song D.W., Moore C.D., Chen G., Wang K.L., Goorsky M.S., Radetic T., Gronsky R., Koga T., Dresselhaus M.S., *Superlattices Microstruct.* 28, 119, (2000).
- Borshchevsky A.**, dans *Handbook of Thermoelectrics*, D.M. Rowe, ed., p.83, (1995).
- Bottner H.**, Chen G. Venkatasubramanian R., *MRS Bulletin*, 31, 211, (2006).
- Brech F.**, Cross L., *Appl. Spectros.* 16 59, (1962).
- Caillat T.**, Borshchevsky A., Fleurial J.-P., *J. Appl. Phys.*, 80, 4442, (1996).
- Candolfi C.**, Thiam A., Lenoir B., Dauscher A., *2nd European Conf. Thermoelectrics*, (2004).
- Cao Y.Q.**, Zhu T.J., Zhao X.B., Zhang X.B. and Tu J.P., *J. Appl. Phys. A.*, 92, 321-324, (2008).

Catherinot A., Damiani D., Champeaux C., Girault G., dans "Laser de Puissance et Traitement des Matériaux", Eds A.B. Vannes, Presses Polytechniques et Universités Romandes, p. 19 (1991).

Caylor J.C., Dander M.S., Stacy A.M., Harper J.S., Gronsky R., Sands, *J. Mater. Res.* 16 2467, (2001).

Caylor J.C., Coonley K., Stuart J., Colpitts T. and Venkatasubramanian R., *Appl. Phys. Lett.*, 87, 023105, (2005).

Chaouni H., Bessieà Res J., Modaressi A. and Heizmann J.J., *J. Appl. Electrochemistry* 30, 419427, 419, (2000).

Chen G., Tien C. L., Wu X., Smith J. S., *J. Heat Transfer* 116, 325, (1994).

Chen G., *Semicond. Semimetals*, 71, 203, (2001).

Chen L. D., Huang X. Y., Zhou M., Shi X., Wang W.B., *J. Appl. Phys.* 99, 064305, (2006).

Chiu P., Shih I., *Nanotechnology* 15, 1489, (2004).

Chrisey D.B., Hubler G.K., « Pulsed Laser Deposition of Thin Films », Wiley Interscience, (1994).

Christensen M., Snyder G.J., Iversen B.B., *Proc. 25th Int. Conf. on Thermoelectrics, ICT 2006*, 40, (2006).

Daly B.C., Maris H.J., Imamura K., Tamura S., *Phys. Rev. B*, 66 024301, (2002).

Dauscher A., Lenoir B., Scherrer H., Caillat T., *Recent Res. Devel. Mat. Sci.* 3, 181, (2002).

Deng Y., Zhou X.S., Wei G.D., Liu J., Nan C.W., Zhao S.J., *J. Phys. Chem. Solids*, 63, 2119, (2002).

Deng Y., Wei G.D., Nan C.W., *Chem. Phys. Lett.*, 368, 639, (2003).

Dijkkamp D., Venkatesan T., Wu X.D., Shaheen S.A., Jisrawi N., Min-Lee Y.H., Mclean W.L., *Appl. Phys. Lett.* 51 619 (1987).

Dresselhaus M. S., Lin Y.-M., Cronin S.B., Rabin O., Black M.R., Dresselhaus G., Koga T., dans *Semiconductors and Semimetals: Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III* (Ed: Tritt T. M.), Academic, San Diego, CA, Ch. 1, 1–121, (2001).

Dresselhaus M. S., *Proc. of Rosenhow Symposium on Future Trends of Heat Transfer*, Cambridge, MA.,1, (2003).

Dresselhaus M.S., Heremans J.P., dans *Thermoelectrics Handbook – Macro to Nano*, Ed. Rowe D.M., Taylor and Francis, Boca Raton, Ch. 39, (2006).

Dresselhaus M.S., Chen G., Tang M.Y., Yang R., Lee H., Wang D., Ren Z., Fleurial J.-P., Gogna. P., *Adv. Matter*, 19, 1043, (2007).

Eason R., *Pulsed laser Deposition of Thin Films, Applications – Led Growth of Functional Materials*, Wiley Interscience, (2007).

Fleurial J.-P., Borshchevsky A., Caillat T., Morelli D.T., Meisner G.P., *Proc. 15th Int. Conf. on Thermoelectrics*, 91, (1996).

Fojtik A., Giersig M. and Henglein A., *Phys. Chem* 97, 11, 1493-1496, (1993).

Fox J.A., *Appl. Phys. Lett.* 24, 461,(1974).

Fujii T., Terasaki I., dans *Chemistry, Physics and Materials Science of Thermoelectric Materials: Beyond Bismuth Telluride* (Eds.: Kanatzidis M. G., Mahanti S. D., Hogan T. P.), Kluwer academic/ Plenum publishers, New York, Traverse city, MI., p. 71, (2003)

Funahashi R., Matsubara I., Ikuta H., Takeuchi T., Mizutani U., Sodeoka S., *Jap. J. Appl. Phys. Lett.*, 39, L1127, (2000).

Gerovac N., Snyder G.J., and Caillat T. , *Proc. 21th Int. Conf. on Thermoelectrics, ICT'02*, 31, (2002).

Goldsmid H.J., Douglas R.W., *British J. Appl. Phys.*, 5, 386, (1954).

Goldsmid H.J., *Thermoelectric Refrigeration*, Plenum Press, New York, (1964).

Goldsmid H.J., Situmorang, M., *Proc. 8th Intern. Conf. Thermoelectrics*, 1, (1989).

Goldsmid H.J., *Thermoelectric Refrigeration*, Plenum Press, New York, (1964).

Goodman C.H.L., *J. Phys. Chem. Solids*, 6, 305, (1958).

Gothard N., Ji X., He J., Tritt T.M., *J. Appl. Phys.*, 103, 054314, (2008).

Harman T.C., Taylor P.J., Spears D.L., Walsh M.P., *Proc. 18th Inter. Conf. on Thermoelectrics*, 2080, (1999).

Harman T.C., Taylor P.J., Walsh M.P., Spears D.L., *J. Electron. Mater.*, 29, L1, (2000).

Harman T.C., Taylor P., Walsh M.P., LaForge B.E., *Science* 297, 2229, (2002).

Harman T.C., Walsh M. P., LaForge B. E., Turner G. W., *J. Electron. Mater.*, 34, L19, (2005).

He Z., Stiewe C., Platzek D., Karpinski G., Müller E., Li S., Toprak M., Muhammed M., *J. Appl. Phys.* 101, 043707, (2007)

Heremans J.P., Trush C.M., Morelli D.T., *J. Appl. Phys.*, 98 , 63703, (2005).

Hicks L.D., Dresselhaus M.S., *Appl. Phys. Lett.* 63, 3230, (1993a).

Hicks L.D., Dresselhaus M.S., *Phys. Rev. B* 47, 12727, (1993b).

Hicks L.D., Dresselhaus M.S., *Phys. Rev. B* 47, 16631, (1993c).

Hicks L.D., Harman T. C., Sun X., Dresselhaus M. S., *Phys. Rev. B*, 53, R10493, (1996).

Hohl H., Ramirez A.P., Ernst G., Wolfing B., Bucher E., *J. Phys.: Cond. Matt.*, 11, 1697, (1999).

Huang S.M., Lu Y.F., Sun Z. *Appl Surf Sci*, 151, 244, (1999).

Huang X.Y., Xu Z., Chen L.D., *Solid State Comm.*, 130, 181, (2004).

Inoue K., Honda H., Sanada Y., *Carbon*, 1, 127, (1964).

Inoue W., Okoshi M., Inoue N. *Appl Phys A*, 79, 1457 (2004).

Ioffe A.F., *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectrics Cooling*, London, Infosearch Ltd., (1957).

Kabashin A.V., Meunier M. dans “Recent advances in laser processing of materials – Laser Ablation-Based Synthesis of Nanomaterials, Elsevier Science, (2006).

Kim H.C., Lee J.S., Oh T.S., Hyun D.B., and Kolomoets N.V., *Proc.17th Int. Conf. on Thermoelectrics, ICT’98*, 125-128, (1998).

Koga T., Cronin S.B., Dresselhaus M.S., Liu J.L, Wang K.L., *Appl. Phys. Lett.*, 77, 1490, (2000).

Kul’bachinski V.A., Ozaki H., Miyahara Y., Funagai K., *J. Exp. Theor. Phys.* 97, 2121, (2003).

Kumpeerapun T., Hirunlabh J., Scherrer H., Dauscher A., Weber S., Jahed H.M., Lenoir B., Kosalathip V., Zeghmami B., Khedari J., *Proc. Adv Tech. Env.*, (2006).

LaBounty C., Shakouri A., Abraham P., Bowers J.E., *Opt. Eng.* 39, 2847 (2002).

Lee S.M., Cahill D.G., *Appl. Phys. Lett.* 70, 2957, (1997).

Lin Y.-M., Cronin S.B., Ying J.Y., Dresselhaus M.S., Heremans J.P., *Appl. Phys. Lett.*, 76, 3944, (2000a).

Lin Y.-M., Sun X., Dresselhaus M.S., *Phys. Rev. B*, 62, 4610–4623, (2000b).

Lu Y.F., Huang S.M., Wang X.B., Shen Z.X., *Appl Phys A*, 66, 543, (1998).

Lyalin A.A., Simakin A.V, Shafeev G.A., Loubnin E.N. *Appl. Phys. A*, 68, 373, (1999).

Mahan G.D., Solid State Phys., Eds. H. Ehrenreich et F. Spaefen, Academic Press, 51, 81, (1998).

Maiman T.H., Nature 187, 483, (1960).

Masset A.C., Michel C., Maignan A., Hervieu M., Toulemonde O., Studer F., Raveau B., Hejtmanek J., Phys. Rev. B, 62, 166, (2000).

Mi J.L., Zhao X.B., Zhu T.J., Tu J.P., Appl. Phys. Lett., 91, 172116, (2007).

Mi J.L., Zhao X.B., Zhu T.J., Tu J.P., Appl. Phys. Lett. 92, 029905, (2008).

Muhammed M., Toprak M.S., dans Thermoelectrics Handbook – Macro to Nano, Ed. Rowe D.M., Taylor and Francis, Boca Raton, Chapitre 41, (2006).

Nolas G. S. Kaeser M., Littleton R.T. IV, Tritt T.M, Appl. Phys. Lett., 77, 1855, (2000).

Nolas G.S., in Thermoelectrics Handbook – Macro to Nano, Ed. D.M. Rowe, Taylor and Francis, Boca Raton, Ch 33, (2006a).

Nolas G.S., Poon J., Kanatzidis M., MRS Bulletin, 31, 199, (2006b).

Nurnus J., Botter H., Beyer H., Lambrecht A., Proc. 18th Inter. Conf. On Thermoelectrics, ICT99, p. 696, (1999).

Ohtaki M., Nojiri Y., Maeda E., Proc. 19th Inter. Conf. on Thermoelectrics, p. 190, (2000).

Onsager L., Phys. Rev., 37, 405. (1931).

Patil P.P., Phase D.M., Kulkarni S.A., Ghaisas S.V., Kulkarni S.K., Kanrtkar S.M., et al. Phys Rev Lett., 58, 238, (1987).

Peltier J.C., Ann. Chem., 371, LVI, (1834).

Peranio N., Eibl O., Nurnus J., Proc. 23rd Int. Conf. On Thermoelectrics CD-ROM, Paper No. 1059, (2004).

Perriere J., Millon E. and Fogarassy E., Recent advances in laser processing of materials, Ch1, Elsevier Science, Ch. 1, (2006).

Peyre P., Berthe L., Fabbro R., Sollier A., J Phys D, Appl Phys, 30, 498, (2000).

Pipe K.P., Ram R.J., Shakouri A., IEEE Photonics Technol. Lett.14, 453 (2002).

Poudeu P.F.P., D'Angelo J., Downey A.D., Short J.L, Hogan T.P., Kanatzidis M.G, J. Am. Chem. Int. Ed., 45, 3835, (2006).

Quarez E., Hsu K.-F, Pcionek R., Frangis N., Polychroniadis E. K., Kanatzidis M. G., J. Am. Chem. Soc., 127, 9177, (2005).

Ready J.F. dans "Effect of High Power Laser Irradiation", Academic Press, New York (1971).

Ritter J.J., Inorg. Chem., 33, 6419, (1994).

Rosi F.D., Abeles B., Jensen R.V., J. Physics C., 10, 191, (1959).

Rowe D.M., Thermoelectrics Handbook, Macro to Nano, CRC Press, (2006).

Sakurada S., Shutoh, N., Appl. Phys. Letter, 86, 082105, (2005).

Saramat A., Svensson G., Palmqvist A. E.C., Stiewe C., Mueller E., Platzek D., Williams S.G. K., Rowe D.M., Bryan J.D., Stucky G.D., J. Appl. Phys. 99, 023708, (2006).

Sasaki T., Shimuzi Y., Koshizaki N., J. Photochem. Photobiol. A , Chem., 182 335, (2006).

Scherrer H., Martin-Lopez R., Lenoir B., Dauscher A. and Scherrer S., Proc. 20th Int. Conf. on Thermoelectrics, ICT'01, 13, (2001).

Scherrer H., S. Scherrer , dans CRC Handbook of Thermoelectrics, Ed. D. M. Rowe , CRC Press, New York, 27-3 (2005).

Seebeck T.J., Abhand. Deut. Akad. Wiss, Berlin, (1822).

Shen Q., Chen L., Goto T., Hirai T., Yang J., Meisner G.P., Uher C., Appl. Phys. Lett., 79, 4165, (2001).

Shi X., Chen L., Yang J., Meisner G.P., Appl. Phys. Lett., 84, 2301, (2004).

Simakin A.V., Obraztsova E.D., Shafeev G.A. Chem Phys Lett 332, 231, (2000).

Simakin A.V., Voronov V.V., Kirichenko N.A. Shafeev. G.A., Appl. Phys. A, 79, 1127, (2004).

Simard J.M., Vasilevskiy D., Belanger F., L'Ecuyer J., Turenne S., Proc. 20nd Intern. Conf. Thermoelectrics, 132, (2001).

Simard J.M., Vasilevskiy D., Turenne S., Proc. 22nd Intern. Conf. Thermoelectrics, p. 13, (2003).

Slack G.A., Thermoelectric Handbook, Ed. D.M. Rowe, Chemical Ruber, Boca Raton, FL, 407, (1995).

Smith H.M., Turner A.F., Appl. Opt., 4 147, (1965).

Snyder G.S., Toberer E.S., Nature Materials, 7, 105, (2008).

Sollier A., Berthe L., Fabbro R., Eur Phys J Appl Phys, 16, 131, (2001).

Sylvestre J.P., Kabashin A.V., Sacher E., Meunier M., Appl. Phys. A, 80(4), 753, (2005).

Terasaki I., Sasago Y., Uchinokura K., Phys. Rev. B, 56, R12685, (1997).

Thomson W., Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 91, (1851).

Tokita M., J. Japan Soc. Powder & Powder Metal., 30, 790, (1993).

Tokita M., Mater. Sci. Forum, 83, 308, (1999).

Tritt T.M., Mahan G., Lyon H.B., Kanatzidis M.G., dans Thermoelectric Materials - New Directions & Approaches, (1997).

Tritt T.M., Semiconductors and Semimetals 69-71, Academic Press, (2001).

Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'Quinn B., Nature 413, 597, (2001).

Von Allmen M., dans "Laser Beam Interactions with Materials", Springer Series in Materials Science, 2 (1987).

Wood C., Rep. Prog. Phys., 51, 459, (1988).

Yanagisawa O., Hatayama T., Matsugi K., Matter. Japan, 33, 1489, (1994).

Yang G.W., Prog. Mater. Sci. 52 648, (2007).

Yang B., Chen G., dans Chemistry, Physics and Materials Science of Thermoelectric Materials: Beyond Bismuth Telluride, Eds : Kanatzidis M.G., Mahanti S.D., Hogan T.P., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, (2003).

Yang G.W., Wang J.B. Appl. Phys A, 71, 343, (2000).

Yao T., Appl. Phys. Lett. 51, 1798, (1987).

Yim W.M., Rosi F.D., Rev. Solid State Elect., 15, 1121, (1972).

Yu S.H., Yang J., Wu Y.S., Han Z.H., Lu J., Xie Y., Qian Y.T., J. Mater. Chem., 8, 1949, (1998).

Zeng G.H., Shakouri A., Bounty La C., Robinson G., Croke E., Abraham P., Fan X.F., Reese H., Bowers J.E., Electron. Lett. 35, 2146, (1999).

Zhang H.T., Luo X.G., Wang C.H., Xiong Y.M., Li S.Y., Chen X.H., J. Cryst. Growth, 265, 558, (2004).

Zhang Y., Li G., Zhang B., Zhang L., Mater. Lett. 58, 2279, (2004).

Zhao X.B., Ji X.H., Zhang Y.H., Cao G.S., Tu J.P., Appl. Phys. A, 80(7), 1567 – 1571, (2005).

Zhao X.B., Zhu T.J., Ji X.H., dans Thermoelectrics Handbook – Macro to Nano, Ed..
Rowe D.M, Taylor and Francis, Boca Raton, Chapitre 25, (2006).

Zhao X.Y., Shi X., Chen L.D., Zhang W.Q., Bai S.Q., Pei Y.Z., Li X.Y., Appl. Phys.
Lett. 89, 092121, (2006).

Annexe A1

Logiciel et programme pour contrôler le laser par ordinateur : utilisation de la liaison RS232

Quand on tourne la clé alimentant l'unité de contrôle CU601C, celle-ci va rechercher la connexion active. Si l'ordinateur est allumé, c'est la liaison via une RS 232 qui prendra le pas sur la liaison via le boîtier de contrôle du laser. Pour des raisons de sécurité, il faut toujours qu'au moins l'une des deux connections soit active, sinon la CU601C se met en arrêt. Celle-ci reconnaît une activité si un signal lui est renvoyé toutes les 5 s, soit de l'ordinateur, soit du boîtier de commande.

Le boîtier de commande du laser permet de contrôler de nombreux paramètres comme l'ouverture et la fermeture du shutter interne, le taux de répétition des tirs, l'alignement des phases, l'ouverture du Q-switch, ... Nous pouvons récupérer toutes ces fonctionnalités avec la liaison RS232. Nous avons d'abord établi un programme de contrôle en langage Quick Basic (donné par le constructeur mais présentant des failles que nous avons corrigées) puis en langage Visual Basic. Ces programmes sont détaillés ci-dessous. Une vue du panneau de contrôle sous Visual Basic est donnée dans la figure A1.1.

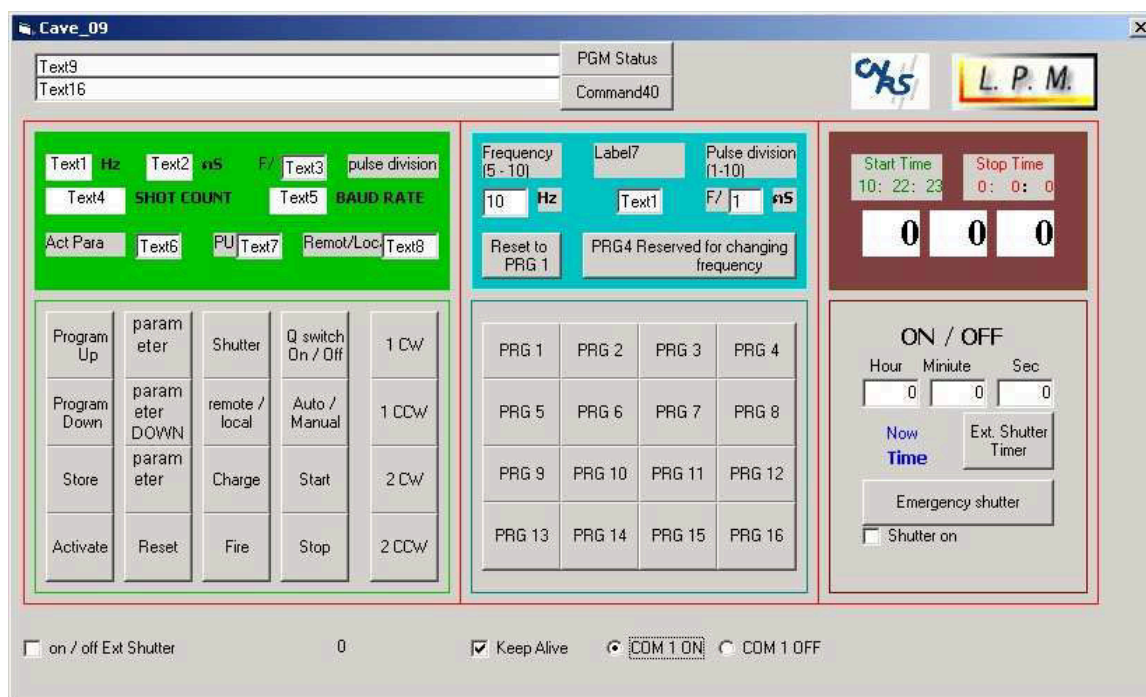


Figure A1.1 Copie d'écran du panneau de contrôle des commandes laser sous Visual Basic.

Version Quick basic

```
100 !*****
110 !* SOFTWARE RS232 COMMUNICATION FROM IBM-PC*
120 !* TO CU601 LASER COMPUTER. *
135 !* LANGUAGE:MICROSOFT QUICK BASIC 4.5 *
137 !* Corrected version ;3/30/2005 Kosalathip Voravit *
140 !*****
1000 CLS
1010 OPEN "COM2:19200,N,8,1" FOR RANDOM AS #1
1020 GOSUB 2000 'DISPLAY MENU
1021 GOSUB 3100
1022 GOSUB 3180
1023 GOSUB 3500
1024 GOSUB 3520
'GET STATUS/CU STATUS

1027 LOCATE 11, 1: PRINT " ";
1030 LOCATE 11, 1: COLOR (15)
1031 PRINT "ENTER COMMAND";
1032 COLOR (15 + 16): PRINT ">"
1041 COLOR 15: LOCATE 11, 15: PRINT CMD$;
1042 IF CMD$ <> "" THEN IF ASC(CMD$) > 90 THEN CMD$ = CHR$(ASC(CMD$) - 32)
'CONVERT TO UPPER CASE

1045 LOCATE 25, 15: COLOR 0, 7
1050 IF CMD$ = "S" THEN PRINT "TOGGLE SHUTTER "; : CMD = 83: SOUND 1200, .2: GOSUB 3000
1060 IF CMD$ = "C" THEN PRINT "CHARGE LASER "; : CMD = 67: SOUND 1200, .2: GOSUB 3000
1070 IF CMD$ = "F" THEN PRINT "FIRE LASER "; : CMD = 70: SOUND 1200, .2: GOSUB 3000
1080 IF CMD$ = "B" THEN PRINT "BEGIN AUTO FIRE "; : CMD = 66: SOUND 1200, .2: GOSUB 3000
1090 IF CMD$ = "E" THEN PRINT "END AUTO FIRE "; : CMD = 69: SOUND 1200, .2: GOSUB 3000
1100 IF CMD$ = "M" THEN PRINT "AUTO/MANUAL MODE "; : CMD = 77: SOUND 1200, .2: GOSUB 3000
1110 IF CMD$ = "G" THEN PRINT "Q-SWITCH ON/OFF "; : CMD = 71: SOUND 1200, .2: GOSUB 3000
1120 IF CMD$ = "R" THEN PRINT "RESET "; : CMD = 82: SOUND 500, .5: GOSUB 3000
1130 IF CMD$ = "W" THEN PRINT "ROTATE HGEN 1 CW "; : CMD = 87: GOSUB 3000

1135 IF CMD$ = "Y" THEN PRINT "ROTATE HGEN 2 CW "; : CMD = 89: GOSUB 3000
1140 IF CMD$ = "V" THEN PRINT "ROTATE HGEN 1 CCW "; : CMD = 86: GOSUB 3000
1145 IF CMD$ = "K" THEN PRINT "ROTATE HGEN 2 CCW "; : CMD = 77: GOSUB 3000
1150 IF CMD$ = "P" THEN PRINT "PROGRAM STATUS "; : SOUND 1000, .5: GOSUB 3000: GOSUB 3180
1160 IF CMD$ = "U" THEN PRINT "CU 601 STATUS "; : SOUND 1000, .5: GOSUB 3000: GOSUB 3520
1170 IF CMD$ = "J" THEN PRINT "PARM SELECT "; : CMD = 74: SOUND 1200, .2: GOSUB 3000
1180 IF CMD$ = "I" THEN PRINT "INC PARAMETER "; : CMD = 73: GOSUB 3000
1190 IF CMD$ = "D" THEN PRINT "DEC PARAMETER "; : CMD = 68: GOSUB 3000
1191 IF CMD$ = "A" THEN PRINT "INC PROGRAM "; : CMD = 65: GOSUB 3000
1192 IF CMD$ = "Z" THEN PRINT "DEC PROGRAM"; : CMD = 90: GOSUB 3000
1193 IF CMD$ = "K" THEN PRINT "STORE "; : CMD = 77: GOSUB 3000
```

```

1194 IF CMD$ = "L" THEN PRINT "ACTIVATE "; : CMD = 76: GOSUB 3000
1200 IF CMD$ = "Q" THEN STOP
1300 GOSUB 3900      'KEEP ALIVE DELAY
1999 GOTO 1030

2000 *****DISPLAY MENU*****
2005 CLS : COLOR 15, 0
2010 PRINT "CONTINUUM - CU601 HOST INTERFACE COMMAND" + STRING$(26, 32);
2015 COLOR 15, 0
2020 PRINT STRING$(80, 205)
2025 COLOR (7)
2030 PRINT "<C>CHARGE   <W> ROTATE HGEN 1 CW <J> PARM SELECT<G>Q-SWITCH TOGGLE"
2040 PRINT "<F>FIRE    <V> ROTATE HGEN 1 CCW <I> INC PARM  <S>SHUTTER TOGGLE"
2050 PRINT "<B>START AUTO MODE   <Y> ROTATE HGEN 2 CW <D> DEC PARM  <A>INC PROGRAM"
2060 PRINT "<E>STOP AUTO MODE   <K> ROTATE HGEN 2 CCW <K> STORE  <Z>DEC PROGRAM"
2070 PRINT "<M>MANUAL/AUTO <R>RESET   <L> ACTIVATE"
2085 COLOR (15)
2090 PRINT STRING$(80, 205)
2091 COLOR (7)
2095 PRINT "<Q>QUIT   <P> PROGRAM STATUS   <U> CU601 STATUS"
2097 COLOR 0, 7: LOCATE 25, 1: PRINT "LAST COMMAND:" + STRING$(67, 32);
2098 COLOR 7, 0
2099 LOCATE 11, 1: COLOR 31: PRINT "PRESS REM/LOC KEY!";
2100 RETURN

3000 ***** SEND BYTE RS-232 *****
3005 PRINT CHR$(CMD)
3010 PRINT #1, CHR$(CMD);
3030 RETURN
3100 ***** RECEIVE PROGRAM STATUS *****
3110 CMD = 3: GOSUB 3000'send progstat cmd
3111 IF LOC(1) = 0 THEN GOTO 3110
3120 REPRATE$ = INPUT$(12, #1)
3130 TRIGDELAY$ = INPUT$(12, #1)
3140 PULSEDIV$ = INPUT$(12, #1)
3150 SHOTCOUNT$ = INPUT$(12, #1)
3160 BAUDRATE$ = INPUT$(12, #1)
3170 ACTPARM$ = INPUT$(12, #1)

3173 LASTPUS$ = INPUT$(12, #1)
3174 CUSTAT$ = INPUT$(12, #1)
3176 RETURN

3180 ***** DISPLAY PROGRAM STATUS ***
3190 LOCATE 13, 1: COLOR (15)
3195 PRINT "PROGRAM STATUS"
3196 PRINT STRING$(30, 196)

```

```

3197 COLOR (15)
3200 PRINT "REP RATE  :"; LEFT$(REPRATE$, 10); "Hz"
3210 PRINT "Q-SW DELAY :"; LEFT$(TRIGDELAY$, 10) + " uS"
3220 PRINT "PULSE DIV  :";
3226 PRINT LEFT$(PULSEDIV$, 10); " "
3230 PRINT "SHOT COUNTER:"; LEFT$(SHOTCOUNT$, 10); "shots"
3240 PRINT "BAUD RATE  :"; LEFT$(BAUDRATE$, 10); " baud"
3245 PRINT "ACTIVE PARM:"; "[" + MID$(ACTPARM$, 10, 1) + "];"
3251 A$ = MID$(ACTPARM$, 10, 1)
3252 IF VAL(A$) < 1 THEN PRINT " "
3253 IF A$ = "1" THEN PRINT "REP RATE "
3254 IF A$ = "2" THEN PRINT "Q-SWITCH "
3255 IF A$ = "3" THEN PRINT "PULSE DIV "
3256 IF A$ = "4" THEN PRINT "SHOT COUNT "
3257 IF A$ = "5" THEN PRINT "BAUD RATE "
3258 IF A$ = "6" THEN PRINT "Q-SWITCH2 "
3259 COLOR (15)
3260 PRINT "CU MODE  :"; LEFT$(CUSTAT$, 10)
3261 PRINT "LAST PU  :"; LEFT$(LASTPUS$, 10)
3265 PRINT STRING$(30, 196)
3270 COLOR (7)
3300 RETURN

3500 ***** RECEIVE CU STATUS *****
3510 CMD = 4: GOSUB 3000
3511 IF LOC(1) = 0 THEN GOTO 3510
3515 BUF$ = INPUT$(12, #1)
3517 RETURN

3520 ***** DISPLAY CU STATUS *****
3530 OS = -4: COLOR (15)
3540 LOCATE 14 + OS, 41: PRINT "CU601 STATUS"
3542 LOCATE 15 + OS, 41: PRINT STRING$(30, 196)
3543 COLOR (15)
3545 LOCATE 16 + OS, 41: PRINT "STATUS BYTE  :"; BUF$;
3550 LOCATE 17 + OS, 41
3560 IF MID$(BUF$, 10, 1) = "0" THEN PRINT "SHUTTER  :CLOSED" ELSE PRINT "SHUTTER  :OPEN "
3565 LOCATE 18 + OS, 41
3566 IF MID$(BUF$, 1, 1) = "1" THEN PRINT "Q-SWITCH:ACTIVE" ELSE PRINT "Q-SWITCH: NOT ACTIVE"
3567 LOCATE 19 + OS, 41
3570 IF MID$(BUF$, 2, 1) = "1" THEN PRINT "HGEN 1 CW LIMIT:YES" ELSE PRINT "HGEN 1 CW LIMIT:NO "
3575 LOCATE 20 + OS, 41
3580 IF MID$(BUF$, 3, 1) = "1" THEN PRINT "HGEN 1 CCW LIMIT:YES" ELSE PRINT "HGEN 1 CCW LIMIT:NO "
3585 LOCATE 21 + OS, 41
3586 IF MID$(BUF$, 4, 1) = "1" THEN PRINT "HGEN 2 CW LIMIT:YES" ELSE PRINT "HGEN 2 CW LIMIT:NO "
3587 LOCATE 22 + OS, 41
3588 IF MID$(BUF$, 5, 1) = "1" THEN PRINT "HGEN 2 CCW LIMIT:YES" ELSE PRINT "HGEN 2 CCW LIMIT:NO "

```

```

3589 LOCATE 23 + OS, 41

3590 IF MID$(BUF$, 6, 1) = "1" THEN PRINT "EOC 1 :YES " ELSE PRINT "EOC 1 :NO "
3595 LOCATE 24 + OS, 41
3600 IF MID$(BUF$, 7, 1) = "1" THEN PRINT "EOC 2 :YES " ELSE PRINT "EOC 2 :NO "
3605 LOCATE 25 + OS, 41
3610 IF MID$(BUF$, 8, 1) = "1" THEN PRINT "EOC 3 :YES " ELSE PRINT "EOC 3 :NO "
3615 LOCATE 26 + OS, 41
3620 IF MID$(BUF$, 9, 1) = "1" THEN PRINT "EOC 4 :YES " ELSE PRINT "EOC 4 :NO "
3695 LOCATE 27 + OS, 41: COLOR (15)
3700 PRINT STRING$(30, 196);
3705 COLOR (15)
3799 RETURN

3900 '***** KEEP ALIVE DELAY *****
3910 FOR DELAY = 1 TO 1500000 '1SEC DELAY
3915 LOCATE 16, 4: PRINT DELAY
3920 CMD$ = INKEY$
3930 IF CMD$ <> "" THEN RETURN
3940 NEXT DELAY
3950 CMD = 6: GOSUB 3000'SEND KEEP ALIVE
3960 RETURN

```

Version Visual Basic

```

Private Declare Sub Sleep Lib "kernel32" (ByVal
dwMilliseconds As Long)

Private Sub Check1_Click()
If Check1 = 1 Then
    MSComm1.Output = Chr$(6)
End If
End Sub

Private Sub Check2_Click()
If Check2 = 1 Then Out &H378, 1
If Check2 = 0 Then Out &H378, 0
End Sub

Private Sub Command1_Click()
MSComm1.Output = Chr$(17)
End Sub

Private Sub Command2_Click()
MSComm1.Output = Chr$(18)
End Sub

Private Sub Command22_Click()
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(65)
End Sub

Private Sub Command23_Click()
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(65)
End Sub

Private Sub Command24_Click()
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)

```

```
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(65)
End Sub
```

```
Private Sub Command25_Click()
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(65)
End Sub
```

```
Private Sub Command28_Click()
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(65)
End Sub
```

```
Private Sub Command29_Click()
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
```

```
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(65)
End Sub
```

```
Private Sub Command30_Click()
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(65)
End Sub
```

```
Private Sub Command31_Click()
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
```



```

Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(65)
End Sub

Private Sub Command32_Click()
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(65)
End Sub

Private Sub Command33_Click()
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900

```

```

MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(65)
End Sub

Private Sub Command34_Click()
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(65)
End Sub

Private Sub Command35_Click()
MSComm1.Output = Chr$(17)

```

```

Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 100
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(65)
End Sub

Private Sub Command36_Click()
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900

```

```

MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(65)
End Sub

Private Sub Command37_Click()
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)

```

```
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(65)
End Sub

Private Sub Command38_Click()
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
```

```
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(65)
End Sub

Private Sub Command39_Click()
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
```

```

Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(6)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep 900
MSComm1.Output = Chr$(65)
End Sub

```

```

Private Sub Command42_Click()
'PRG 1

```

```

s = 900

```

```

MSComm1.Output = Chr$(36)
Sleep s

```

```

MSComm1.Output = Chr$(33)
Sleep s
MSComm1.Output = Chr$(33)
Sleep s
MSComm1.Output = Chr$(33)
Sleep s
MSComm1.Output = Chr$(33)
Sleep s
MSComm1.Output = Chr$(33)
Sleep s
MSComm1.Output = Chr$(33)
Sleep s

```

```

MSComm1.Output = Chr$(33)
Sleep s
MSComm1.Output = Chr$(33)
Sleep s
MSComm1.Output = Chr$(33)
Sleep s
MSComm1.Output = Chr$(33)
Sleep s
MSComm1.Output = Chr$(33)
Sleep s
MSComm1.Output = Chr$(33)
Sleep s

```

```

MSComm1.Output = Chr$(33)
Sleep s
MSComm1.Output = Chr$(33)
Sleep s
MSComm1.Output = Chr$(33)
Sleep s
MSComm1.Output = Chr$(33)
Sleep s
MSComm1.Output = Chr$(33)

```

```

Sleep s
MSComm1.Output = Chr$(33)
Sleep s
MSComm1.Output = Chr$(33)
Sleep s
MSComm1.Output = Chr$(65)
Sleep s
MSComm1.Output = Chr$(65)

```

```

End Sub

```

```

Private Sub Command41_Click()

```

```

t = 900
freq = Text18.Text

```

```

Sleep t
Sleep t
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep t
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep t
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep t
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep t
MSComm1.Output = Chr$(17)
Sleep t

```

```

MSComm1.Output = Chr$(50)
Sleep t

```

```

freqset = 10 - freq
For i = 1 To freqset
MSComm1.Output = Chr$(34)
Sleep t
Next i

```

```

pd = Text17.Text

```

```

If pd > 0 Then
Sleep t
MSComm1.Output = Chr$(50)
Sleep t
MSComm1.Output = Chr$(50)

```

```

For ii = 1 To 10
Sleep t
MSComm1.Output = Chr$(34)
Next ii
End If

For jj = 1 To pd
Sleep t
MSComm1.Output = Chr$(18)
Next jj

Sleep t
MSComm1.Output = Chr$(65)

End Sub

Private Sub Command3_Click()
MSComm1.Output = Chr$(19)
End Sub
Private Sub Command4_Click()
MSComm1.Output = Chr$(20)
End Sub

Private Sub Command5_Click()
MSComm1.Output = Chr$(33)
End Sub
Private Sub Command6_Click()
MSComm1.Output = Chr$(34)
End Sub
Private Sub Command7_Click()
MSComm1.Output = Chr$(35)
End Sub
Private Sub Command8_Click()
MSComm1.Output = Chr$(36)
End Sub
Private Sub Command9_Click()
MSComm1.Output = Chr$(49)
End Sub
Private Sub Command10_Click()
MSComm1.Output = Chr$(50)
End Sub
Private Sub Command11_Click()
MSComm1.Output = Chr$(51)
End Sub
Private Sub Command12_Click()

```

```

MSComm1.Output = Chr$(52)
End Sub
Private Sub Command13_Click()
MSComm1.Output = Chr$(65)
End Sub
Private Sub Command14_Click()
MSComm1.Output = Chr$(66)
End Sub
Private Sub Command15_Click()
MSComm1.Output = Chr$(67)
End Sub
Private Sub Command16_Click()
MSComm1.Output = Chr$(68)
End Sub
Private Sub Command17_Click()
MSComm1.Output = Chr$(21)
End Sub
Private Sub Command18_Click()
MSComm1.Output = Chr$(37)
End Sub
Private Sub Command19_Click()
MSComm1.Output = Chr$(53)
End Sub
Private Sub Command20_Click()
MSComm1.Output = Chr$(69)
End Sub

Private Sub Command21_Click()
Check1.Value = 0
End Sub

Private Sub Form_Load()

MSComm1.PortOpen = True
MSComm1.RThreshold = 96
MSComm1.InputLen = 0

Label30.Caption = 0
Text15.Text = 0
Text14.Text = 0
Text13.Text = 0
Text12.Text = 0
Text11.Text = 0
Text10.Text = 0
txthour = 0
txtmin = 0
txtsec = 0

```

```

Timer2.Enabled = False

End Sub
Private Sub Command26_Click()
Dim abc As String
Dim sLeft1 As String
Dim sLeft5 As String
Dim sMidText1 As String
Dim sMidText2 As String
Dim sRight1 As String
Dim sRight2 As String
MSComm1.Output = Chr$(3)
Do
dummy = DoEvents()
Loop Until MSComm1.InBufferCount >= 96
Text9.Text = MSComm1.Input
abc = Text9.Text

'If MSComm1.CommEvent = comEvReceive Then

Text1.Text = Val(Mid$(abc, 2, 12))
Text2.Text = Val(Mid$(abc, 14, 12))
Text3.Text = Val(Mid$(abc, 26, 12))
Text4.Text = Val(Mid$(abc, 38, 12))
Text5.Text = Val(Mid$(abc, 50, 12))
Text6.Text = Val(Mid$(abc, 62, 12))
Text7.Text = Val(Mid$(abc, 74, 12))
Text8.Text = Val(Mid$(abc, 86, 12))

'End If

End Sub
Private Sub Command40_Click()

MSComm1.Output = Chr$(4)
Do
dummy = DoEvents()
Loop Until MSComm1.InBufferCount >= 12
Text16.Text = MSComm1.Input
End Sub

Private Sub OpenPort1_Click()
'MSComm1.PortOpen = True
End Sub
Private Sub ClosePort1_Click()

MSComm1.PortOpen = False
End Sub

Private Sub Timer1_Timer()
If Check3.Value = 1 Then MSComm1.Output = Chr$(6)
End Sub
Private Sub Command27_Click()

adsecond = Val(Text12)
adminiute = Val(Text11)
adhour = Val(Text10)
If Format(Now, "ss") + adsecond > 59 Then
Text15 = Format(Now, "ss") + adsecond - 60
addone = 1
Else
Text15 = Format(Now, "ss") + adsecond
End If

If Format(Now, "nn") + adminiute + addone > 59 Then
Text14 = Format(Now, "nn") + adminiute - 60 + addone
addonehour = 1
Else
Text14 = Format(Now, "nn") + adminiute + addone
End If

If Format(Now, "hh") + adhour + addonehour > 23 Then
Text13 = Format(Now, "hh") + adhour - 24 + addonehour
Else
Text13 = Format(Now, "hh") + adhour + addonehour
End If
Label23.Caption = Format(Now, "s")
Label22.Caption = Format(Now, "n")
Label10.Caption = Format(Now, "h")
Label30.Caption = 10000 * Text13 + 100 * Text14 + Text15

'Text15 = Text15
'Text14 = Text14
'Text13 = Text13

Timer2.Enabled = True
End Sub
Private Sub Timer2_Timer()
borrowmin = 0
borrowhour = 0
mytime = Val(Format(Now, "hhnnss"))
Label24.Caption = Format(Now, "hh:nn:ss")

```

```

'If mytime < Label30.Caption Then Out &H378, 1           End Sub
'If mytime >= Label30.Caption Then Out &H378, 0
If mytime < Label30.Caption And Check1.Value = 1 Then
Out &H378, 1
If mytime < Label30.Caption And Check1.Value = 0 Then
Out &H378, 0
If mytime > Label30.Caption Then Out &H378, 0

'Label29 = mytime
If mytime < Label30.Caption And Check1.Value = 1 Then
Label6.Caption = "Laser ON"
If mytime < Label30.Caption And Check1.Value = 0 Then
Label6.Caption = "Laser off"
If mytime > Label30.Caption Then Label6.Caption = "Laser
off"
If mytime > Label30.Caption Then Timer2.Enabled = False

If Text15 - Format(Now, "s") >= 0 Then txtsec = Text15 -
Format(Now, "s")
If Text15 - Format(Now, "s") < 0 Then
    txtsec = Text15 - Format(Now, "s") + 60
    borrowmin = 1
End If

If Text14 - Format(Now, "n") > 0 Then txtmin = Text14 -
Format(Now, "n") - borrowmin
If Text14 - Format(Now, "n") < 0 Then
    txtmin = Text14 - Format(Now, "n") + 60 - borrowmin
    borrowhour = 1
End If
If Text10 = 1 And Text11 = 0 And Text12 = 0 Then txtmin =
59

If Text13 - Format(Now, "h") >= 0 Then txthour = Text13 -
Format(Now, "h") - borrowhour
If Text13 - Format(Now, "h") < 0 Then
    txthour = Text13 - Format(Now, "h") + 24 - borrowhour
    borrowday = 1
End If
If Text10 = 1 And Text11 = 0 And Text12 = 0 Then txthour
= 0

'If Timer2.Enabled = False Then txthour = 0
'If Timer2.Enabled = False Then txtmin = 0
If Timer2.Enabled = False Then txtsec = 0

```


Annexe A2

Contrôle du shutter externe

Le shutter externe du laser est commandé en utilisant une pîne de l'un des ports parallèles. Le port parallèle de l'ordinateur possède 12 sorties digitales et 5 entrées digitales accessibles via 3 ports consécutifs à 8 bits dans l'espace du processeur I/O :

- 8 pines de sortie accessible via un port de données,
- 5 pines d'entrée (une inversée) accessible via le port de statut,
- 4 pines de sortie (trois inversées) accessible via le port de contrôle,
- Les 8 pines restantes sont mises à la terre.

Le schéma des ports est donné dans la figure A2.1. Le signal zéro/un (0 et 5 Volt) constitue le premier bit de sortie du port parallèle et est utilisé pour alimenter en courant un petit relais (D32A2100). Une petite diode est ajoutée pour protéger la fem de retour du solénoïde du relais. Le courant passe au travers de l'interrupteur de contact pour des courants de 300 mA. Le courant maximum de l'interrupteur de contact est de 500 mA, ce qui est suffisant pour le shutter externe. Nous présentons ci-dessous le programme permettant de contrôler l'ouverture et la fermeture du shutter externe, écrit en langage Quick Basic. La version en Visual Basic est donnée dans le programme général donné dans l'annexe 1.

```
10 CLS
20 PRINT "Press ENTER to Toggle ON/OFF shutter"
30 INPUT a
40 IF a = 1 THEN GOTO 150
50 OUT &H378, 0
60 COLOR 7: PRINT "Press 1 to quit"
70 LOCATE 10, 1: COLOR 7: PRINT "Now the shutter is closed -)      "

80 INPUT a
90 IF a = 1 THEN GOTO 150
100 OUT &H378, 1
110 PRINT "Press 1 to quit"
120 LOCATE 10, 1: COLOR 15: PRINT "Now the shutter is opened -"
130 LOCATE 10, 28: COLOR 31: PRINT " Laser ==>>>> * "

140 GOTO 30
150 OUT &H378, 0
160 END
```

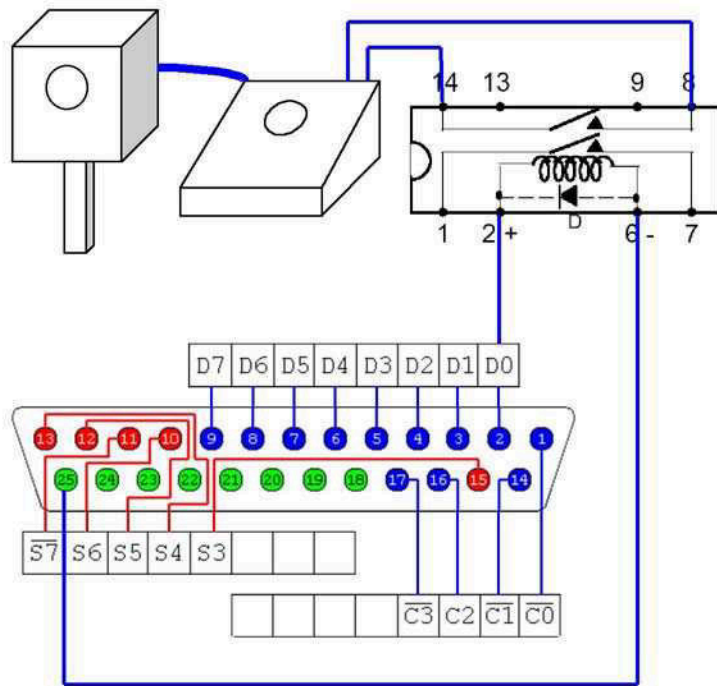


Figure A2.1 Schéma des ports pour le contrôle du shutter externe du laser

Annexe A3

Programme de mesure pour les caractéristiques $I-V$ de diodes

La vérification de toute la connectique des fils et de l'hétéro-jonction pn se font en utilisant une interface USB Interface Experimental Board K8055. La mesure est réalisée à l'aide d'un convertisseur digital vers analogue (D/A) et de deux convertisseurs analogue vers digital (A/D). Le D/A va produire la tension à la jonction pn via le circuit de courant amplificateur. Un amplificateur opérationnel LM385 permet de produire plus de courant à la jonction pn. Pour la mesure des caractéristiques $I-V$, nous avons utilisé un A/D pour la mesure de la tension et un A/D pour la mesure du courant. Les commandes de contrôle de la carte K8055 (envoi du courant, mesure de la tension et mesure du courant à la jonction pn) se font par ordinateur avec un programme que nous avons développé sous Visual Basic. Le schéma du montage et une prise d'écran sont montrés dans les figures A3.1 et A3.2.

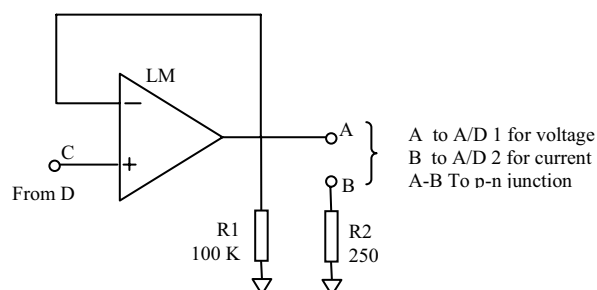


Figure A3.1 Schéma électrique pour la mesure des caractéristiques $I-V$.

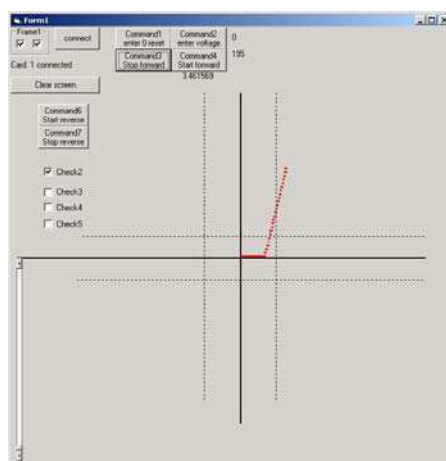


Figure A3.2 Copie d'écran des caractéristiques mesurées.

Programme de commande

Option Explicit
Dim DoNothing As Boolean
Dim n As Integer
Dim Y_value As Long
Dim x_out As Long

```

Dim Volts As Single
Dim x_axis As Long
Dim y_axis As Long
Dim X_value As Long
Dim G_color As String
Dim Data1 As Long
Dim Data2 As Long
Private Declare Function OpenDevice Lib "k8055d.dll" (ByVal CardAddress As Long) As Long
Private Declare Sub CloseDevice Lib "k8055d.dll" ()
Private Declare Function ReadAnalogChannel Lib "k8055d.dll" (ByVal Channel As Long) As Long
Private Declare Sub ReadAllAnalog Lib "k8055d.dll" (Data1 As Long, Data2 As Long)
Private Declare Sub OutputAnalogChannel Lib "k8055d.dll" (ByVal Channel As Long, ByVal Data As Long)
Private Declare Sub OutputAllAnalog Lib "k8055d.dll" (ByVal Data1 As Long, ByVal Data2 As Long)
Private Declare Sub ClearAnalogChannel Lib "k8055d.dll" (ByVal Channel As Long)
Private Declare Sub SetAllAnalog Lib "k8055d.dll" ()
Private Declare Sub ClearAllAnalog Lib "k8055d.dll" ()
Private Declare Sub SetAnalogChannel Lib "k8055d.dll" (ByVal Channel As Long)
Private Declare Sub WriteAllDigital Lib "k8055d.dll" (ByVal Data As Long)
Private Declare Sub ClearDigitalChannel Lib "k8055d.dll" (ByVal Channel As Long)
Private Declare Sub ClearAllDigital Lib "k8055d.dll" ()
Private Declare Sub SetDigitalChannel Lib "k8055d.dll" (ByVal Channel As Long)
Private Declare Sub SetAllDigital Lib "k8055d.dll" ()
Private Declare Function ReadDigitalChannel Lib "k8055d.dll" (ByVal Channel As Long) As Boolean
Private Declare Function ReadAllDigital Lib "k8055d.dll" () As Long
Private Declare Function ReadCounter Lib "k8055d.dll" (ByVal CounterNr As Long) As Long
Private Declare Sub ResetCounter Lib "k8055d.dll" (ByVal CounterNr As Long)
Private Declare Sub SetCounterDebounceTime Lib "k8055d.dll" (ByVal CounterNr As Long, ByVal DebounceTime As Long)
Private Sub Check2_Click()
G_color = vbRed
End Sub
Private Sub Check3_Click()
G_color = vbBlue
End Sub
Private Sub Check4_Click()
G_color = vbGreen
End Sub
Private Sub Check5_Click()
G_color = vbBlack
End Sub
Private Sub Command3_Click()
Timer2.Enabled = False
End Sub
Private Sub Command4_Click()
Timer2.Enabled = True
End Sub
Private Sub Command5_Click()
Cls
End Sub
Private Sub Command6_Click()
Timer3.Enabled = True
End Sub
Private Sub Command7_Click()
Timer3.Enabled = False
End Sub
Private Sub Timer1_Timer()
Timer1.Enabled = False
ReadAllAnalog Data1, Data2
VScroll1.Value = Data2
Label2.Caption = Data2
Timer1.Enabled = True
End Sub
Private Sub Timer2_Timer()
If x_out = 200 Then x_out = 0
Label5.Caption = Volts
Label4.Caption = x_out
OutputAnalogChannel 1, x_out
Volts = 4.55 * x_out / 255
For y_axis = 1 To 5000000

```

```

Next y_axis
y_axis = 1
X_value = Data1
Y_value = 15 * Data2 + 1000
x_axis = x_axis + 1
y_axis = y_axis + 1
If x_axis = 235 Then Timer2.Enabled = False
Me.Circle (5000 + 5 * x_out, 5000 - 80 * X_value), 15, G_color
x_out = x_out + 1
End Sub
Private Sub Timer3_Timer()
If x_out = 256 Then x_out = 0
Label5.Caption = Volts
Label4.Caption = x_out
OutputAnalogChannel 1, x_out
Volts = 4.55 * x_out / 255
X_value = Data1
Y_value = 15 * Data2 + 1000
x_axis = x_axis + 1
If x_axis = 235 Then Timer2.Enabled = False
Me.Circle (5000 - 10 * X_value, 5000 + 5 * x_out), 20, G_color
x_out = x_out + 1
End Sub
Private Sub VScroll1_Scroll()
Label2.Caption = VScroll1.Value
End Sub
Private Sub Command1_Click()
x_axis = 0
x_out = 0
OutputAnalogChannel 1, 0
End Sub
Private Sub Connect_Click()
Dim CardAddress As Long
Dim h As Long
Cls
CardAddress = 0
CardAddress = 3 - (Check1(0).Value + Check1(1).Value * 2)
h = OpenDevice(CardAddress)
Select Case h
Case 0, 1, 2, 3
Label1.Caption = "Card " + Str(h + 1) + " connected"
Case -1
Label1.Caption = "Card " + Str(CardAddress) + " not found"
End Select
If h >= 0 Then Timer1.Enabled = True
OutputAnalogChannel 1, 0
End Sub
Private Sub Form_Terminate()
OutputAnalogChannel 1, 0
CloseDevice
End Sub

```

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Madame Maria DINESCU, Directeur de Recherche, Institute of Atomic Physics, Romania

Monsieur David SMITH, Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, Limoges

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur KOSALATHIP Voravit

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Synthèse et caractérisation microstructurale de poudres nanométriques à base de
 Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 : contribution à l'état de l'art des nanocomposites thermoélectriques"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **"Science et ingénierie des matériaux »**

Fait à Vandoeuvre, le 07 juillet 2008

Le Président de l'IN.P.L.

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX