



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de matériaux à base de SnTe pour la conversion d'énergie par effets thermoélectriques

Dorra Ibrahim

► To cite this version:

Dorra Ibrahim. Synthèse et caractérisation de matériaux à base de SnTe pour la conversion d'énergie par effets thermoélectriques. Matériaux. Université de Lorraine, 2018. Français. NNT : 2018LORR0137 . tel-01921248

HAL Id: tel-01921248

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01921248>

Submitted on 2 Oct 2019

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>

THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Sciences des Matériaux

Présentée par

Dorra IBRAHIM

Synthèse et caractérisation de matériaux à base de SnTe pour la conversion d'énergie par effets thermoélectriques

Soutenue le 27 septembre 2018 à Nancy devant le jury composé de :

Gaëlle DELAIZIR	Rapporteur	Maitre de conférences, SPCTS, Limoges
Emmanuel GUILMEAU	Rapporteur	Directeur de recherche, CRISMAT, Caen
Nicole FRÉTY	Examineur	Professeur, ICGM, Montpellier
Christelle NAVONE	Examineur	Ingénieur de recherche, CEA, Grenoble
Christophe CANDOLFI	Co-directeur de thèse	Maître de Conférences, IJL, Nancy
Bertrand LENOIR	Directeur de thèse	Professeur, IJL, Nancy
Anne DAUSCHER	Invitée	Chargée de recherche, IJL, Nancy
Christopher SEMPRIMOSCHNIG	Invité	Responsable Département Matériaux, ESA-ESTEC, Noordwijk

*Institut Jean Lamour, UMR 7198, ARTEM - CS 50840 54011 Nancy Cedex
Université de Lorraine – Ecole doctorale N°409 : Energie, Mécanique et Matériaux (EMMA)
European Space Research and Technology Center, Keplerlaan 1, 2201 AZ Noordwijk, Netherlands*

*“la chose la plus belle qui soit est le mystère de l’Univers,
berceau de l’art et de la science”*

Albert Einstein

*A l'âme de mon grand père
A ma famille*

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été effectué au sein de l'équipe 204 à l'Institut Jean Lamour de Nancy, dirigé par Monsieur Thierry BELMONTE. Je tiens à le remercier vivement pour son support et ses encouragements. Au terme de ce parcours si particulier, ardu mais ô combien enrichissant, je tiens tout particulièrement à témoigner toute ma gratitude à l'Agence Spatiale Européenne et à la Région Lorraine qui ont financé ces travaux de thèse. Cette collaboration m'a offert l'opportunité de passer 6 mois au centre technique de l'Agence Spatiale Européenne situé à Noordwijk, aux Pays-Bas.

Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme.

Je suis très honorée par l'intérêt porté à ce travail par la présidente et les membres du jury qui ont accepté de l'évaluer. Je tiens à remercier :

Madame Gaëlle DELAIZIR, maître de conférences à l'Université de Limoges et Monsieur Emmanuel GUILMEAU, directeur de recherche au CRISMAT-Caen, m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ma thèse, ils ont pris le temps de m'écouter et de discuter avec moi. Leurs remarques m'ont permis d'envisager mon travail sous un autre angle. Pour tout cela je les remercie.

Je tiens à remercier Madame Christelle NAVONE, ingénieure de recherche au CEA-Grenoble pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse et pour sa participation scientifique ainsi que le temps qu'elle a consacré à ma recherche.

Je remercie également Madame Nicole FRÉTY, professeure à l'Université de Montpellier, pour l'honneur qu'elle me fait d'être la présidente de mon jury de thèse. Je tiens à l'assurer de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'elle porte à ce travail.

Je tiens à remercier vivement mon encadrant Bertrand LENOIR, professeur à l'Université de Lorraine, pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant la direction scientifique de mes travaux. Je lui suis reconnaissante de m'avoir fait bénéficier tout au long de ce travail de sa grande

compétence, de sa rigueur intellectuelle, de son dynamisme, et de son efficacité certaine que je n'oublierai jamais. Je suis ravie d'avoir travaillé en sa compagnie car outre son appui scientifique, il a toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse. Soyez assuré de mon attachement et de ma profonde gratitude.

Je tiens aussi à remercier mon co-directeur de thèse Monsieur Christophe CANDOLFI, maître de conférence à l'Université de Lorraine, pour l'aide et les conseils concernant les missions évoquées dans ce rapport, qu'il m'a apporté lors des différents suivis, aussi pour sa patience, son assistance, ses directives, ses conseils précieux, pour le temps qu'il m'a consacré tout au long de cette période, sachant répondre à toutes mes interrogations ; sans oublier sa participation au cheminement de ce rapport.

Mes remerciements vont également à Madame Anne DAUSCHER, chargée de recherche à l'Institut Jean Lamour pour toutes les heures passées ensemble à étudier les échantillons au microscope, pour la gentillesse et la patience qu'elle a manifestées à mon égard durant cette thèse, pour tous les conseils qu'elle a bien voulu m'envoyer, pour l'hospitalité dont elle a fait preuve lors de nos repas d'équipe à Ventron, et aussi pour m'avoir fait l'honneur de participer au Jury de soutenance.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous les membres de l'équipe 204. Je remercie tout d'abord Philippe MASSCHELEIN pour sa disponibilité et son aide précieuse qui m'ont permis d'effectuer mon travail dans les meilleures conditions. Salamon, Viki, Petr, Yohan et Souf, merci mes amis (avant d'être mes collègues) pour votre accueil sympathique, votre coopération professionnelle et votre bonne humeur. Merci pour vos encouragements, sans faille, avec lesquels vous m'avez accompagné durant cette thèse. Merci pour votre patience sans laquelle toute créativité et réflexivité ne sauraient être constructives. Dear Shantanu, thank you not only for all your help and support but most of all, thank you for all your good humor !

My sincere thanks also goes to Dr. Christopher SEMPRIMOSCHNIG, the head of the section TEQ-QEE, Dr. Ugo LAFONT, space materials and technology engineer and Dr. Sarah RODRIGUEZ CASTILLO, material and process engineer at European Space Agency-Netherlands, who provided me an opportunity to join their team as an intern, and who gave access to

the laboratory and research facilities in order to study the thermal stability of our materials. Without their precious support it would not be possible to conduct this part of my research. Sarah and Ugo, thank you for your help, support and for the precious moment we spend together.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au Dr. Jaafar GHANBAJA sans qui nous n'aurions pas eu d'aussi belles images au MET. Merci d'avoir été si patient avec moi et de m'avoir aidé dans les traitements des résultats. J'espère avoir été à la hauteur des plus complexes devoirs que vous m'avez donnés : me surpasser, croire en moi et ne jamais baisser les bras. Merci pour votre travail acharné à mes côtés et pour ton aide précieuse. Un grand merci également à Madame Sylvie Migot-Choux pour la qualité des lames minces qu'elle a pu réaliser et à Madame Sandrine MATHIEU pour sa gentillesse, sympathie et son aide portant sur l'étude microstructurale de nos échantillons.

Je remercie sincèrement Monsieur Lionel ARANDA, Ingénieur de recherche à l'Institut Jean Lamour pour sa collaboration portant sur l'étude de la stabilité thermique de nos matériaux.

Un énorme MERCI pour une personne tout simplement géniale, Hubert CHAPUIS, qui très souvent m'encourageait. Je t'écris ce petit message afin de te remercier d'être toujours là pour moi durant ces cinq dernières années. Quand j'ai besoin d'un avis, tu es toujours là pour me conseiller et pour m'écouter. Je suis fière de notre fidélité en amitié.

There is no way to express how much it meant to me to have been a member of ESA Laboratories. These brilliant friends and colleagues inspired me over the 6 months: Emilie, Mircea, Leonardo, Simone, Joel, Andrea, Andreas, Taavi, Arthur, Bruno, David, Erwan and all the other current and former ESA staff, and visitors that I know. From the moment we met, I knew that we were going to be fast friends. I'm so glad I was right. I still remember our times together in the office, main restaurant, escape, beach, Leiden...and I never forget our moments of craziness. It was so refreshing intellectually and physically. Each one of you have such a special personality that lights up the entire room. You have helped me a lot in more ways than you know. I am forever in your debt (and happy to be there!) May it never be paid off. Thank you my dear friends for all that you are and for all that you do.

Henry Ward disait ‘‘ la reconnaissance est la plus belle fleur qui jaillit de l’âme’’. C’est de tout mon cœur que je vous remercie : « la généreuse » Mas3ouda, « la crazy » Nana, « la douce » Sofi, Koko « le fort », Fahad « le cute », le « plus aimable » Joujou, le « funny » Hamzus, the « boss » Dali, le « sage » Borri et la « plus belle » Mimi. Il paraît que l’on reconnaît la sincérité d’une amitié, les vrais amis, un véritable ami quand on est dans le besoin. Je sais, aujourd’hui, je l’ai d’ailleurs toujours su, que vous êtes des grands amis. C’est avec un immense plaisir que je vous écris ces quelques mots. Les efforts que vous avez fait pour moi, le temps que vous m’avez donné, les conseils avisés qui éclaireront mon chemin...Je ne pourrais jamais vous remercier à la hauteur de ce que vous m’avez donné. Une chose est sûre, je n’aurais rien pu faire sans vous ! tout ce que vous avez fait signifie beaucoup pour moi ! Si les amis avaient des étiquettes de prix, je serais millionnaire ! vous êtes précieux dans mon cœur et votre amitié est inestimable. Merci...

Je dédie ce travail à ma merveilleuse famille. Maman, la source inépuisable de tendresse, de patience et de sacrifice, à qui je dois la réussite pour l’éducation qu’elle m’a prodigué, pour le sens du devoir qu’elle m’a enseigné depuis mon enfance. Tes prières et ta bénédiction m’ont été d’un grand secours tout au long de ma vie. Quoique je puisse dire et écrire, je ne pourrais exprimer ma grande affection et ma profonde reconnaissance. Je n’espère ne jamais te décevoir, ni trahir ta confiance et tes sacrifices. Papa, de tous les pères, tu es le meilleur. Tu as été et tu seras toujours mon idole. En ce jour, j’espère réaliser l’un de tes rêves. Aucune dédicace ne saurait exprimer mes respects, ma reconnaissance et mon profond amour. Puisse Dieu vous préserver et vous procurer santé et bonheur. A ma sœur Sarah et mes frères Hédi, Ahmed et Youcef, merci pour votre soutien au quotidien. Vous m’avez remonté le moral lorsque ma détermination flanchait, j’espère que vous appréciez le fruit de tant d’effort. Ma famille, parfois, j’oublie de vous dire combien j’aime que vous soyez une partie importante de ma vie. Aujourd’hui est un jour où j’aimerais vous dire une chose : Vous êtes tout pour moi.

J’adresse, enfin, mes sincères remerciements à la personne qui a cru en moi, qui m’a soutenu et qui a été là pour moi chaque jour durant les huit dernières années. Comme tu le sais, j’ai traversé des moments si difficiles que plus d’une fois j’ai pensé que je ne verrais jamais le bout du tunnel. A chacun de ces moments, tu étais là pour me reconforter et m’aider à avancer. Je ne te remercierais jamais assez pour tout ce que tu as fait pour moi. Dans les pires moments de ma vie, j’ai toujours pu compter sur toi. Je voulais que tu saches à quel point ton soutien a été d’une grande aide pour

moi. Alors du fond du cœur...merci for everything my dearest. Quand le monde entier était contre moi tu as été le seul à m'ouvrir les bras.

Tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à l'élaboration de ce travail et dont les noms ne figurent malheureusement pas sur ces pages. Qu'ils trouvent ici le témoignage de mon estime et de ma gratitude.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
------------------------------------	----------

CHAPITRE I

INTRODUCTION GÉNÉRALE SUR LA THERMOÉLECTRICITÉ

I. Introduction	9
II. Effets thermoélectriques	9
II.1. Aspects historiques.....	9
II.2. Thermodynamique des processus irréversibles	12
II.3. Effet Peltier	14
II.4. Effet Seebeck.....	15
II.5. Effet Thomson	16
III. Machines thermoélectriques	17
III.1. Couple thermoélectrique	17
III.2. Module thermoélectrique	18
III.3. Facteur de mérite adimensionnel	19
III.4. Optimisation des propriétés thermoélectriques	22
III.4.1. Optimisation de la conductivité thermique	22
III.4.2. Optimisation des propriétés électriques.....	25
III.4.3. Critères de sélection des matériaux.....	27
IV. Etat de l'art des matériaux thermoélectriques	28
IV.1. Matériaux conventionnels	29
IV.2. Matériaux avancés	31
V. Applications	34

V.1. La réfrigération thermoélectrique	34
V.2. La génération d'électricité	35
VI. Conclusion	39
VII. Références	41

CHAPITRE II

PROPRIETES STRUCTURALES, PHYSICO- CHIMIQUES ET PHYSIQUES DE COMPOSES A BASE DE SnTe

I. Introduction	51
II. Propriétés générales de SnTe.....	52
II.1. Diagramme de phase du système Sn-Te.....	52
II.2. Défauts ponctuels majoritaires dans le composé SnTe.....	54
II.3. Cristallographie du composé SnTe	57
II.3.1. Structure cristalline	57
II.3.2. Structure cristalline à basse température	59
II.3.3. Structure cristalline à haute pression	61
II.3.4. Transition ferroélectrique.....	61
II.4. Structure de bandes électroniques	65
II.5. SnTe : un isolant topologique cristallin	67
II.6. Propriétés supraconductrices	70
III. SnTe : un matériau prometteur pour la thermoélectricité.....	71
III.1. Propriétés de transport du composé binaire SnTe	74
III.2. Propriétés de transport de composés SnTe substitués	78
III.2.1. Convergence des bandes de valence	78
III.2.2. Création de niveaux résonants	79
III.2.3. Elargissement de la bande interdite	81
III.3. Réduction de la conductivité thermique de réseau	82
III.3.1. Diminution de κ_l par les défauts ponctuels.....	83
III.3.2. Nanostructuration	85
III.4. Effets combinés	86
IV. Conclusion.....	88

V. Références 90

CHAPITRE III

SYNTHESE ET CARACTÉRISATIONS MICROSTRUCTURALES DES COMPOSÉS A BASE DE SNTE

I. Introduction	113
II. Elaboration des matériaux.....	114
II.1. Aperçu des échantillons synthétisés	114
II.2. Préparation des échantillons	116
II.3. Densification des échantillons par la technique spark plasma sintering	122
II.3.1. Etat de l'art	122
II.3.2. Principe du frittage flash.....	123
II.3.3. Protocole expérimental	125
II.4. Recuit de saturation	128
II.4.1. Principe de la méthode expérimentale	128
II.4.2. Préparation des échantillons	128
II.4.3. Préparation de la source.....	129
II.4.4. Conduite des traitements de saturation.....	130
II. 5. Nanostructuration par trempe sur roue	133
II.5.1. Introduction.....	133
II.5.2. Principe du melt-spinning.....	133
II.5.3. Préparation des échantillons	134
III. Techniques de caractérisation structurale et physico-chimique	136
III.1. Diffraction des rayons X sur poudre (DRXP)	136
III.1.1. Principe	136
III.1.2. Protocole expérimental	139
III.2. Diffraction des rayons X en incidence rasante.....	140
III.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	142

III.3.1. Principe	142
III.3.1.1. Emission des électrons secondaires.....	143
III.3.1.2. Emission des électrons rétrodiffusés	144
III.3.1.3. Emission des rayons X.....	144
III.3.2. Protocole expérimental	145
III.4. Microscopie électronique à transmission (MET).....	146
III.4.1. Principe	146
III.4.1.1. Mode image	146
III.4.1.2. Mode haute résolution (HRTEM)	147
III.4.1.3. Mode balayage en transmission (STEM).....	147
III.4.2. Microscopes.....	148
III.4.3. Préparation des échantillons.....	148
IV. Techniques de caractérisation thermique : analyse thermogravimétrique (ATG)	151
V. Caractérisations physico-chimiques des composés binaires SnTe	152
V.1. Propriétés structurales et physico-chimiques	153
V.2. Homogénéité chimique	155
V.2.1. Microscopie électronique à balayage.....	155
V.2.1.1. Les composés SnTe.....	155
V.2.1.2. Les composés Sn _{1,03} Te	157
V.2.1.3. SnTe melt-spinning	159
V.2.2. Microscopie électronique en transmission (TEM) et à balayage en transmission (STEM)	
.....	162
V.2.2.1. SnTe trempé	163
V.2.2.2. Sn _{1,03} Te trempé.....	167
V.2.2.3. SnTe recuit	174
VI. Caractérisations physico-chimiques des composés SnTe substitués	174
VI.1. Substitution sur le site de l'étain	175
VI.2. Substitution sur le site du tellure.....	178
VII. Conclusion.....	180
VII. Références	182

CHAPITRE IV

TECHNIQUES DE MESURE DES PROPRIÉTÉS THERMOÉLECTRIQUES, THERMODYNAMIQUES ET GALVANO- MAGNETIQUES

I. Introduction	189
II. Mesures thermoélectriques à basse température.....	190
II.1. Principe des mesures.....	190
II.1.1. Résistivité électrique	190
II.1.2. Conductivité thermique et pouvoir thermoélectrique	191
II.2. Equipements et protocoles expérimentaux	192
II.3. Mesure de la chaleur spécifique	196
III. Mesures galvano-magnétiques à basse température	199
III.1. Théorie de l'effet Hall	199
III.2. Protocole expérimental	200
IV. Mesures thermoélectriques à haute température	202
IV.1. Mesure de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique.....	202
IV.1.1. Principe des mesures.....	202
IV.1.2. Protocole expérimental.....	202
IV.2. Conductivité thermique par la technique laser flash	204
IV.2.1. Principe des mesures.....	204
IV.2.2. Protocole expérimental.....	207
IV.2.3. Mesure de la chaleur spécifique	209
V. Calibration des mesures et incertitudes.....	210
VI. Conclusion.....	211
VII. Références	212

CHAPITRE V

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

I. Introduction	215
II. Propriétés de transport des composés SnTe	216
II.1. Influence de la stœchiométrie chimique sur les propriétés de transport de Sn_{1+x}Te avec x = 0 ; 0,01 et 0,03.....	216
II.1.1. Propriétés électriques et galvanomagnétiques	216
II.1.2. Propriétés thermiques.....	224
II.1.3. Facteur de mérite ZT.....	225
II.2. Influence de la technique de synthèse sur les propriétés de transport de SnTe.....	226
II.2.1. Introduction	226
II.2.2. Vitesse de refroidissement	227
II.2.2.1 Propriétés électriques et galvano-magnétiques	227
II.2.2.2. Propriétés thermiques	233
II.2.2.3. Facteur de mérite ZT	233
II.2.3. Recuits de saturation	234
II.3. Discussion	238
II.3.1. Propriétés électroniques	238
II.3.2. Modèle à deux bandes de valence	242
II.3.3. Propriétés thermiques à basses température	256
III. Composés SnTe substitués.....	262
III.1. Composés substitués à l'erbium	262
III.1.1. Propriétés électriques et galvanomagnétiques	262
III.1.2. Propriétés thermiques.....	266
III.1.3. Facteur de mérite ZT.....	266
III.2. Composés substitués à l'iode et à l'antimoine	267
III.2.1. Propriétés électriques et galvanomagnétiques	267
III.2.2. Propriétés thermiques.....	271
III.2.3. Facteur de mérite ZT.....	272
IV. Conclusion.....	273

V. Référence.....	275
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	277
Annexes.....	283

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Au regard du réchauffement climatique et de l'utilisation des matières fossiles qui ne cesse d'augmenter, il est nécessaire de développer de nouvelles sources d'énergie renouvelables permettant de suppléer à une partie de ces énergies fossiles. Ainsi, par exemple, dans son nouveau paquet "énergie et changement climatique" de janvier 2007, la Commission Européenne a proposé de fixer, à l'échelle européenne, la part des énergies renouvelables à 20 % de la consommation globale de l'Union Européenne d'ici 2020. Par conséquent, de nombreuses pistes sont actuellement étudiées ou en voie de développement comme par exemple l'énergie solaire, éolienne, marémotrice, géothermique...

La thermoélectricité fait partie de ces dernières tendances pour sa manière élégante de produire de l'électricité, notamment à partir de chaleur perdue. L'utilisation de modules thermoélectriques a déjà fait ses preuves, plus particulièrement pour la production d'énergie électrique dans les sondes spatiales. La thermoélectricité pourrait jouer un certain rôle dans les années futures en permettant de valoriser les énormes quantités d'énergie perdue dans notre environnement (automobile, chaudières, incinérateurs...) ou en s'intégrant à d'autres technologies émergentes telles que le photovoltaïque ou la géothermie.

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été menés dans le cadre d'une thèse au sein de l'Institut Jean Lamour (IJL) de l'Université de Lorraine. Ces travaux sont le fruit d'une collaboration avec le Centre Européen de Technologie Spatiale (ESTEC) aux Pays-Bas qui fait partie de l'Agence Spatiale Européenne (ESA). Les travaux de recherches proposés dans le cadre de cette thèse portent sur la synthèse et la caractérisation de matériaux à base de SnTe pour la conversion d'énergie par effets thermoélectriques.

Les alliages PbTe et ses dérivés sont connus pour être d'excellents matériaux thermoélectriques pour des applications en génération d'électricité à des températures moyennes où les solutions solides traditionnelles à base de tellure de bismuth (Bi_2Te_3) ne peuvent plus être utilisées. Ces matériaux ne sont cependant ni biocompatibles (matériaux toxiques), ni intégrables à petite échelle (sous leur forme solide). Ces deux points sont des freins à une utilisation à grande échelle de ce type de dispositifs, rendant les coûts de fabrication relativement élevés à cause notamment de volumes de production trop bas.

Depuis longtemps, le tellure d'étain (SnTe) a été considéré comme un possible substitut à PbTe. SnTe a déjà fait l'objet de nombreuses caractérisations et donné lieu à une littérature abondante. Toutefois, depuis une quarantaine d'années, toute recherche de grande envergure avait été mise en suspens du fait de la présence d'une concentration élevée en lacunes de Sn, synonyme d'une déviation par rapport à la stœchiométrie idéale 1:1. Le facteur de mérite ZT maximal atteint dans ce matériau, caractéristique de la performance thermoélectrique du matériau considéré, avoisine 0,4 à 800 K. Cette valeur est malheureusement insuffisante par rapport aux valeurs obtenues dans PbTe qui sont proches de l'unité. Cependant, la dernière décennie a vu une recrudescence des recherches sur ce composé visant à revisiter ses propriétés de transport et notamment à améliorer ses performances thermoélectriques à hautes températures par le biais de divers éléments en substitution. Nos travaux de recherche s'inscrivent dans cette voie.

Le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à des rappels succincts de thermoélectricité afin de permettre au lecteur de mieux appréhender les défis à relever dans ce domaine. Les effets thermoélectriques et les principes de base seront notamment présentés, de même que la démarche générale visant à identifier un bon matériau thermoélectrique. De plus, le choix des matériaux utilisés au cours de ces travaux sera justifié au regard de la littérature mondiale sur les nouveaux matériaux thermoélectriques. Enfin, un succinct état de l'art sur les dispositifs thermoélectriques actuellement répertoriés sera donné.

Dans le chapitre II, nous présenterons dans un premier temps une revue bibliographique exhaustive sur les propriétés générales du composé SnTe (diagramme de phase, structure cristalline, propriétés topologiques et supraconductrices). Cette revue présentera également sa structure électronique indispensable à une compréhension fine des propriétés de transport complexes de ce matériau. Un aperçu général des travaux effectués au cours de la dernière décennie mettant en lumière le potentiel de ce matériau et de ses dérivés pour la génération d'électricité sera décrit ensuite, avant de terminer par une présentation des différentes voies d'amélioration possibles du facteur de mérite de ce composé.

Les propriétés de transport électriques et thermiques de SnTe et de ses alliages sont particulièrement sensibles à tous les défauts de structure affectant son réseau cristallin (impuretés, lacunes d'étain et dislocations) ainsi qu'à sa structure électronique complexe.

D'autre part, de légères modifications dans les conditions d'élaboration conduisent à une mauvaise reproductibilité des propriétés thermoélectriques laissant penser que certains paramètres doivent être finement contrôlés lors de l'étape de synthèse. Ainsi, le contrôle des écarts à la stœchiométrie responsables d'une conductivité électrique de type p constitue une condition *sine qua non* pour la compréhension des propriétés de transport de ce matériau. L'utilisation de différentes techniques d'élaboration sera en particulier mise en avant. Pour atteindre ces objectifs, des techniques de synthèse conventionnelles par métallurgie de poudres ont été mises en œuvre avec l'étude de l'influence de divers paramètres. La technique du melt-spinning basée sur une trempe ultra-rapide permettant d'obtenir une nanostructuration a été également utilisée avec succès.

Dans ce contexte, nous exposerons dans le troisième chapitre les techniques expérimentales mises en œuvre au cours de ces travaux. Les dispositifs expérimentaux utilisés pour le melt-spinning et les recuits de saturation seront notamment présentés en détail. Nous avons également effectué plusieurs substitutions sur les sites d'étain et / ou du tellure afin de tenter d'optimiser leurs propriétés de transport. La méthode adoptée pour la synthèse des composés substitués sera également décrite dans ce chapitre. Une description détaillée des techniques utilisées pour l'étude structurale, chimique et thermique (diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et en transmission, thermogravimétrie) ainsi que de leurs principes seront donnés. Les résultats et les analyses de ces études physico-chimiques et microstructurales seront présentés et constitueront une base de discussion pour les propriétés de transport.

Les techniques de mesure des propriétés de transport seront détaillées dans le quatrième chapitre. Ce dernier rassemble les différentes techniques employées pour caractériser nos échantillons que ce soit à basse température (5 – 300 K) ou à haute température (300 – 800 K). Le principe de ces mesures, le montage des échantillons et les appareils utilisés seront décrits pour chaque technique employée.

Les données obtenues sur les propriétés de transport des composés binaires, ternaires et quaternaires à base de SnTe feront quant à elles l'objet du dernier chapitre. L'étude de la structure de bandes électroniques et de son influence sur les propriétés électriques sera abordée et fera l'objet d'une discussion détaillée. Pour ce faire, une approche théorique basée sur la méthode KKR-CPA a été utilisée en collaboration avec le Pr. J. Tobola de l'Université de

Cracovie. Les résultats de ces calculs théoriques nous ont également permis de choisir les éléments dopants (donneurs et accepteurs d'électrons) dans le but d'améliorer les propriétés thermoélectriques du composé SnTe. D'un point de vue expérimental, nous présenterons dans un premier temps l'impact des écarts à la stœchiométrie idéale et des différentes techniques de synthèse sur les propriétés de transport électrique et thermique des composés binaires Sn_{1+x}Te (avec $0 \leq x \leq 0,03$). Nous verrons notamment que les propriétés électriques de ces composés peuvent être analysées à partir d'un modèle à deux bandes prenant en compte une bande de valence légère non-parabolique et une bande de valence lourde parabolique. L'influence de la concentration de lacunes sur les propriétés thermiques sera quant à elle analysée à partir du modèle de Callaway qui permet de rendre compte de la diminution du maximum diélectrique à basse température. Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à une présentation des données expérimentales obtenues sur les composés substitués avec de l'erbium, de l'iode ou de l'antimoine.

Dans la conclusion générale, les principaux résultats seront passés en revue et quelques perspectives sur une suite possible de nos travaux seront dégagées.

CHAPITRE I

INTRODUCTION GÉNÉRALE SUR LA THERMOÉLECTRICITÉ

I. Introduction	9
II. Effets thermoélectriques	9
II.1. Aspects historiques	9
II.2. Thermodynamique des processus irréversibles	12
II.3. Effet Peltier	14
II.4. Effet Seebeck	15
II.5. Effet Thomson	16
III. Machines thermoélectriques	17
III.1. Couple thermoélectrique	17
III.2. Module thermoélectrique	18
III.3. Facteur de mérite adimensionnel	19
III.4. Optimisation des propriétés thermoélectriques	22
III.4.1. Optimisation de la conductivité thermique	22
III.4.2. Optimisation des propriétés électriques	25
III.4.3. Critères de sélection des matériaux	27
IV. Etat de l'art des matériaux thermoélectriques	28
IV.1. Matériaux conventionnels	29
IV.2. Matériaux avancés	31
V. Applications	34
V.1. La réfrigération thermoélectrique	34
V.2. La génération d'électricité	35
VI. Conclusion	39
VII. Références	41

LISTE DE FIGURES

Figure I. 1. Expérience de la grenouille de Volta [1].	10
Figure I. 2. Schéma illustratif de l'effet Peltier.	14
Figure I. 3. Schéma illustrant l'effet Seebeck.	16
Figure I. 4. Schéma illustrant l'effet Thomson.	17
Figure I. 6. Schéma d'un module thermoélectrique.	19
Figure I. 7. Graphes illustrant les performances d'un réfrigérateur et d'un générateur thermoélectrique déduites du modèle idéal. La température $T_f = 300$ K pour le générateur.	21
Figure I. 8. Dépendance à 300 K de la résistivité électrique ρ , de la conductivité thermique κ , du coefficient Seebeck S et du facteur de mérite adimensionnel ZT en fonction de la concentration des porteurs de charge.	25
Figure I. 9. Dépendance en température du facteur ZT des matériaux conventionnels de type n et p . Pour BiSb, le type n peut être amélioré en appliquant un champ magnétique (B). 30	
Figure I. 10. Dépendance en température du facteur ZT des matériaux émergents de type (a) p et (b) n	32
Figure I. 11. Dépendance en température du facteur ZT des matériaux conventionnels nanostructurés de type p et n (lignes en continue) comparée à l'état de l'art (lignes pointillées).	33
Figure I. 12. Mini modules Peltier pour le refroidissement localisé.	35
Figure I. 13. Photographies d'une glacière thermoélectrique portable de quelques litres (à gauche), appareil portable climatiseur (à droite).	35
Figure I. 14. Schéma d'un RTG (à gauche). Photographie d'un générateur thermoélectrique SNAP-27 RTG déployé sur la lune par les astronautes de la mission Apollo 14 (à droite).	36
Figure I. 15. Photographies de la sonde spatiale Ulysses (à gauche), le Rover Curiosity sur Mars (à droite).	36
Figure I. 16. Conception d'un générateur thermoélectrique produisant de l'électricité à partir de la chaleur perdue au niveau du pot d'échappement d'un véhicule (source BMW)...	37
Figure I. 17. Photographie d'une montre Seiko Thermic.	38

I. Introduction

La thermoélectricité est un phénomène physique qui permet de transformer directement de la chaleur en électricité (génération d'électricité) ou inversement par l'application d'un courant électrique (réfrigération, climatisation).

Les modules thermoélectriques permettent par conséquent la récupération des énergies perdues (cheminées d'incinérateurs ; poêles domestiques ; pots d'échappement de voitures, ...) ou le refroidissement de petits volumes (composants électroniques ou électro-optiques, glacières, ...). La technologie thermoélectrique présente de nombreux avantages : préservation de l'environnement (aucune émission de gaz nocifs), robustesse (peu ou pas de maintenance) fiabilité car il n'y a pas de partie mobile (donc pas de vibration) dans un dispositif thermoélectrique.

Ce chapitre a pour principal objectif d'identifier les éléments nécessaires à la compréhension des principes physiques de la thermoélectricité. Certains de ces éléments seront par la suite utilisés dans les chapitres suivants. Un bref historique sur la découverte des phénomènes thermoélectriques ainsi que la présentation des principaux effets seront décrits dans une première partie. Ensuite, nous présenterons les principes de base et les machines thermoélectriques ainsi que les critères de sélection des matériaux. La troisième partie sera consacré à un état de l'art des dispositifs thermoélectriques conventionnels et mentionnera les nouvelles pistes de recherche pour améliorer les performances des matériaux qui constituent ces dispositifs. Finalement, les principales applications thermoélectriques dans le domaine de la génération d'électricité et de la réfrigération seront présentées de manière succincte.

II. Effets thermoélectriques

II.1. Aspects historiques

En 1794, Alessandro Volta met en évidence le tressaillement d'une grenouille lorsque ses pattes sont plongées dans deux tasses remplies d'eau et que ce circuit est fermé en reliant les deux tasses par un arc de fer dont une extrémité a été préalablement chauffée par immersion dans de l'eau bouillante (cf. Figure I. 1) [1]. Les scientifiques ne se sont malheureusement pas attardés sur cette observation alors que la découverte de Volta n'est plus ni plus ni moins qu'une des manifestations des effets thermoélectriques.



Figure I. 1. Expérience de la grenouille de Volta [1].

L'histoire a plutôt retenu les observations de Thomas Johann Seebeck en 1822. Seebeck montre qu'une aiguille métallique dévie lorsque celle-ci est positionnée entre deux conducteurs de nature différente liés à leurs extrémités par des jonctions portées à des températures différentes. Il explique ce phénomène par l'apparition d'un champ magnétique et croit ainsi fournir une explication à l'existence du champ magnétique terrestre. En réalité, une différence de température ($\Delta T = T_C - T_F$, avec T_C et T_F les températures des côtés chaud et froid, respectivement) entre les jonctions de deux matériaux a et b implique l'apparition d'une différence de potentiel électrique (ΔV). Le coefficient reliant ces deux grandeurs est appelé pouvoir thermoélectrique de la jonction ab ou coefficient Seebeck S_{ab} (exprimé en $V.K^{-1}$) :

Equation I. 1 :

$$S_{ab} = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

Douze ans plus tard, en 1834, le physicien français Jean-Charles Athanase Peltier découvre un effet complémentaire : une différence de température apparaît aux jonctions de deux matériaux de nature différente soumis à un courant électrique [2]. En 1838, Heinrich Lenz explique la nature de l'effet Peltier et montre que, suivant le sens du courant, de la chaleur est absorbée ou générée au niveau de la jonction entre deux conducteurs et en fit la démonstration en gelant de l'eau au niveau d'une jonction en bismuth-antimoine puis en la faisant fondre en

inversant la direction du courant. Cet effet est l'effet thermoélectrique réciproque à l'effet Seebeck. La quantité de chaleur échangée par unité de temps, Q , est proportionnelle au courant qui traverse la jonction ab :

Equation I. 2 :

$$\pi_{ab} = \frac{Q}{I}$$

où π_{ab} s'appelle le coefficient Peltier (exprimé en V) de la jonction ab .

Il fallut attendre le physicien anglais William Thomson (Lord Kelvin) pour montrer en 1851 que les effets Seebeck et Peltier sont liés [3] : un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un courant électrique échange de la chaleur avec le milieu extérieur. Réciproquement, un courant électrique est généré par un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un flux de chaleur. Il en conclut donc qu'une puissance thermique volumique q [$\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^3$], absorbée ou émise, est liée au courant électrique et au gradient thermique par la relation suivante :

Equation I. 3 :

$$q = \rho J^2 - \mu_T J \frac{dT}{dx}$$

où ρ est la résistivité électrique [$\Omega\cdot\text{m}$], J est la densité du courant [$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$], $\frac{dT}{dx}$ est le gradient thermique le long du matériau et μ_T est le coefficient Thomson [$\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$].

La possibilité d'utiliser les effets thermoélectriques pour générer de l'électricité est envisagée par Rayleigh en 1885 qui calcule pour la première fois l'efficacité d'un générateur thermoélectrique. En 1909 et 1911, Altenkirch annonce une théorie sur la génération et la réfrigération thermoélectrique et montre que les meilleurs matériaux thermoélectriques doivent avoir de bons coefficients Seebeck S combinés à une conductivité thermique κ faible pour maintenir un gradient de température suffisant, ainsi qu'une faible résistivité électrique ρ pour diminuer la chaleur perdue par effet Joule. Toutes ces propriétés sont alors regroupées dans un terme appelé facteur de mérite ZT :

Equation I. 4 :

$$ZT = \frac{S^2}{\kappa \rho} T$$

Suite au développement de semi-conducteurs ayant un coefficient Seebeck proche de 100 $\mu\text{V/K}$, vers les années 1960, la thermoélectricité a été revisitée et de nombreuses recherches sur les matériaux ont été entreprises et ont permis d'obtenir des semi-conducteurs dont les ZT avoisinent l'unité. Ces découvertes ont permis le développement de la technologie thermoélectrique mais les applications sont restées cantonnées à des niches technologiques (domaine spatial par exemple) où les avantages des dispositifs (fiabilité) compensent leur coût et leur performance. Un regain d'intérêt pour cette technologie a vu le jour à la fin des années 1990 suite aux problèmes environnementaux et aux risques encourus (protocole de Kyoto, 1997).

Une description rigoureuse des effets thermoélectriques nécessite l'emploi de la thermodynamique des processus irréversibles que nous allons décrire dans la suite de ce chapitre et qui permet d'aboutir aux relations fondamentales de la thermoélectricité. Le lecteur souhaitant approfondir ces notions pourra se référer à des ouvrages plus spécialisés [4] [5].

II.2. Thermodynamique des processus irréversibles

La conduction électrique, la conduction thermique et la diffusion sont des phénomènes de transport irréversibles. Dans un système thermodynamique, ces phénomènes interagissent entre eux lorsqu'ils sont présents simultanément. La thermodynamique des processus irréversibles (TPI) décrit en détail les écarts à l'équilibre qui se produisent dans de tels systèmes [6].

La thermodynamique des processus irréversibles est une théorie macroscopique qui s'intéresse aux processus hors équilibre thermodynamiques généralement induits par un apport extérieur d'énergie ou de matière. Dans cette approche, les flux \vec{J}_i et les forces généralisées ou affinités \vec{X}_i sont des quantités fondamentales qui permettent de traiter de façon unifiée les processus de transport dans les milieux continus et les phénomènes de relaxation lors de l'approche de l'équilibre.

Physiquement, lorsqu'un système s'écarte de l'équilibre, des variations à l'échelle macroscopique de variables thermodynamiques intensives (température, potentiel

électrochimique...) se manifestent. Celles-ci aboutissent à des gradients auxquels sont associées des forces généralisées \vec{X}_i . Ces dernières génèrent les flux \vec{J}_i (de chaleur, de charges, de particules...) qui décrivent la réponse du système à ces variations.

Dans les systèmes complexes, plusieurs forces peuvent simultanément être présentes et l'expérience montre que, dans ce cas, les flux dépendent aussi bien des variables intensives locales que de leurs gradients. Par conséquent, chaque flux doit être relié à l'ensemble de ces forces. Non loin de l'équilibre thermodynamique, il existe une dépendance linéaire entre les forces généralisées et les flux associés :

Equation I. 5 :

$$\vec{J}_i = \sum_j L_{ij} \vec{X}_j$$

où les coefficients L_{ij} sont les coefficients cinétiques du système. Ils sont reliés aux coefficients de transport qui sont accessibles expérimentalement. Ainsi, les coefficients diagonaux ($i = j$) caractérisent les effets directs et les coefficients non diagonaux ($i \neq j$) les effets croisés.

Dans le cas particulier de la thermoélectricité, il existe deux forces : une force reliée au gradient de potentiel électrique notée $\vec{X}_1 = \frac{\vec{E}}{T}$ (\vec{E} est le champ électrique généré par le gradient de potentiel $\vec{\nabla}V$ tel que $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$) et une force reliée au gradient de température ($\vec{\nabla}T$) notée $\vec{X}_2 = \frac{\vec{\nabla}T}{T^2}$ et deux flux, \vec{q} (flux de chaleur) et \vec{j} (flux de particules chargées ou densité de courant). Ceci conduit aux deux relations suivantes :

Equation I. 6 :

$$\vec{j} = L_{11} \vec{X}_1 + L_{12} \vec{X}_2 \leftrightarrow \vec{j} = L_{11} \frac{1}{T} \vec{E} + L_{12} \frac{1}{T^2} \vec{\nabla}T$$

Equation I. 7 :

$$\vec{q} = L_{21} \vec{X}_1 + L_{22} \vec{X}_2 \leftrightarrow \vec{q} = L_{21} \frac{1}{T} \vec{E} + L_{22} \frac{1}{T^2} \vec{\nabla}T$$

Les coefficients L_{11} , L_{12} , L_{22} et L_{21} sont reliés aux propriétés de transport du matériau thermoélectrique : la conductivité thermique κ , la conductivité électrique σ , le coefficient Seebeck S et le coefficient Peltier π .

II.3. Effet Peltier

Si les conditions expérimentales sont telles que le matériau est isotherme ($\vec{\nabla}T = 0$) et parcouru par un courant ($\vec{j} \neq 0$), les équations I. 6 et I. 7 se réduisent respectivement à :

Equation I. 8 :

$$\vec{j} = L_{11} \frac{1}{T} \vec{E} = \sigma \vec{E} \leftrightarrow \sigma = \frac{L_{11}}{T}$$

Equation I. 9 :

$$\vec{q} = L_{21} \frac{1}{T} \vec{E} = \frac{L_{22}}{L_{11}} \vec{j} = \pi \vec{j} \leftrightarrow \pi = \frac{L_{22}}{L_{11}}$$

L'équation I. 8 exprime la loi d'Ohm sous sa forme locale. L'équation I. 9 permet de rendre compte de l'effet Peltier : un flux de chaleur accompagne un courant électrique même en l'absence de gradient de température.

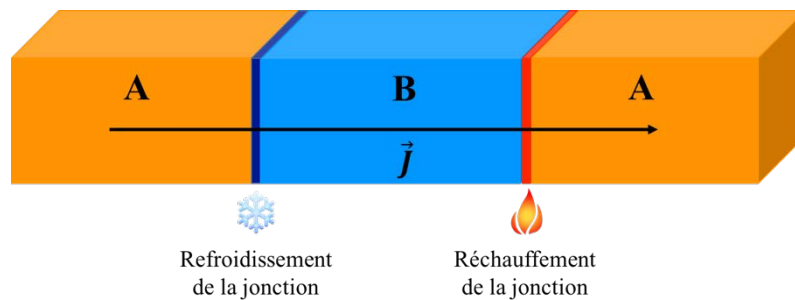


Figure I. 2. Schéma illustratif de l'effet Peltier.

Si l'on considère deux matériaux différents A et B mis en contact (Figure I. 2), l'effet Peltier montre qu'un gradient de potentiel n'engendre pas seulement un flux de charge \vec{j} mais aussi un flux de chaleur \vec{q} . Le coefficient Peltier π peut être positif ou négatif. Si un courant imposé dans le sens $A \rightarrow B$ entraîne une libération de chaleur en B et une absorption en A alors le coefficient Peltier de la jonction π_{ab} est positif. Dans le cas contraire, π_{ab} est négatif.

II.4. Effet Seebeck

Lorsque l'on applique un gradient de température ($\vec{\nabla}T \neq 0$) à l'échantillon en circuit ouvert ($\vec{j} = \vec{0}$), les équations I. 6 et I. 7 deviennent respectivement :

Equation I. 10 :

$$\vec{E} = \frac{1}{T^2} \left(\frac{L_{11}^2}{L_{11}} - L_{22} \right) \vec{\nabla}T = -\kappa \vec{\nabla}T \leftrightarrow \kappa = \frac{1}{T^2} \left(L_{22} - \frac{L_{11}^2}{L_{11}} \right)$$

Equation I. 11 :

$$\vec{q} = \frac{L_{12}}{TL_{11}} \vec{\nabla}T = S \vec{\nabla}T \leftrightarrow S = \frac{L_{12}}{TL_{11}}$$

L'équation I. 11 représente la loi de Fourier. L'équation I. 10 traduit l'effet Seebeck : un gradient de température engendre un flux de charges électriques même en l'absence de courant électrique. Pour chaque matériau, le coefficient Seebeck S caractérise la tension résultant d'une différence de température de 1 K. Les métaux présentent généralement des pouvoirs thermoélectriques de seulement quelques $\mu\text{V.K}^{-1}$. Les semi-conducteurs, quant à eux, présentent des valeurs plus élevées.

L'effet Seebeck est généralement dominé par la contribution de la diffusion de porteurs de charge qui tend à les pousser vers le côté froid du matériau jusqu'à ce qu'une tension de compensation se soit accumulée. En conséquence, dans les semi-conducteurs de type p (transport dominé par les trous), S est positif et dans les semi-conducteurs de type n (transport dominé par les électrons), S est négatif. Lorsque les deux types de porteurs sont présents, le signe du pouvoir thermoélectrique est plus délicat à prédire et une analyse plus poussée doit être menée.

Il est important de noter que le coefficient Seebeck, tout comme les autres coefficients de transport, varie sensiblement avec la température.

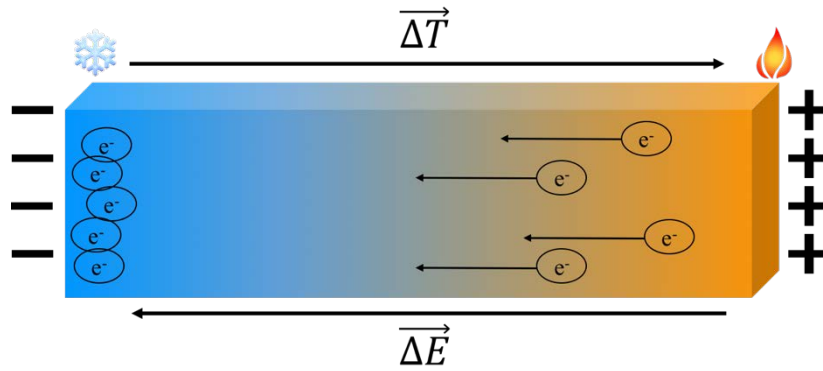


Figure I. 3. Schéma illustrant l'effet Seebeck.

L'origine physique de l'effet Seebeck peut se comprendre de la manière suivante. Lorsque l'extrémité d'un métal est chauffée tandis que l'autre extrémité est maintenue à une température plus froide, les électrons se situant du côté de la source chaude possèdent une plus grande énergie qu'à l'équilibre thermodynamique. Comme ils sont libres de se déplacer, les électrons excités diffusent vers le côté froid du matériau, laissant derrière les charges positives (Figure I. 3). Il se crée alors une accumulation d'électrons (charge négative) du côté froid du métal, engendrant ainsi un déficit du côté chaud. Un champ électrique se crée.

II.5. Effet Thomson

Le troisième effet thermoélectrique (l'effet Thomson) est mis en évidence lorsque sont présents simultanément un gradient de température et un courant électrique. En effet, un matériau soumis à un gradient de température et à un courant électrique échange de la chaleur avec le milieu extérieur : soit une absorption de chaleur du milieu extérieur quand le courant circule dans le sens inverse de la différence de température, soit un dégagement de chaleur quand le courant circule dans le sens de la différence de température (Figure I. 4). Par ailleurs, les relations de réciprocity d'Onsager $L_{12} = L_{21}$ [6] et la définition des coefficients Seebeck et Peltier S et π permettent d'obtenir la première relation de Kelvin :

Equation I. 12 :

$$\pi = ST$$

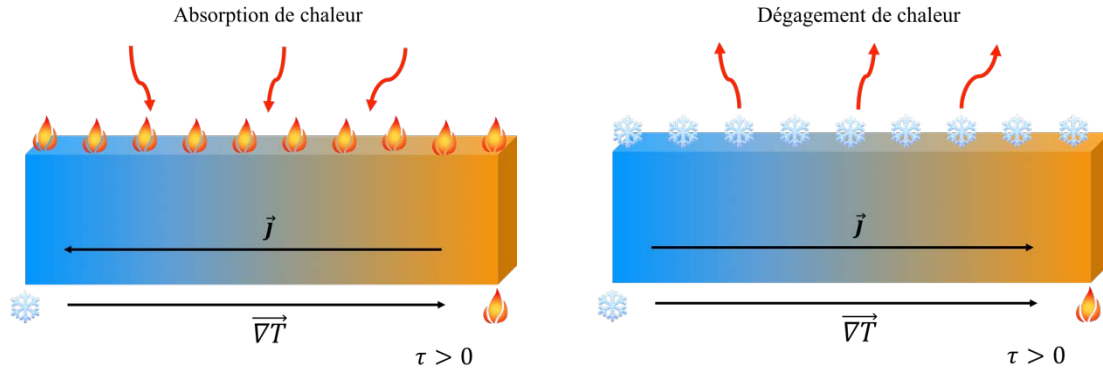


Figure I. 4. Schéma illustrant l'effet Thomson.

En prenant en compte les expressions des coefficients de transport du matériau, les équations I. 6 et I. 7 deviennent respectivement :

Equation I. 13 :

$$\vec{E} = \rho \vec{j} + S \vec{\nabla} T$$

Equation I. 14 :

$$\vec{q} = \pi \vec{j} + \kappa \vec{\nabla} T$$

Les équations I. 13 et I. 14 représentent les relations fondamentales de la thermoélectricité. Elles rassemblent les effets directs (loi d'Ohm et loi de Fourier) et les effets croisés thermoélectriques (effet Seebeck et effet Peltier).

Finalement, la conservation de l'énergie implique que le coefficient Thomson τ est relié au coefficient Seebeck selon la deuxième relation de Kelvin :

Equation I. 15 :

$$\tau = T \frac{\partial S}{\partial T}$$

III. Machines thermoélectriques

III.1. Couple thermoélectrique

En couplant par le biais d'une électrode métallique deux semi-conducteurs (l'un dopé n et l'autre dopé p - nous verrons dans ce chapitre pourquoi ce sont des semi-conducteurs)

thermiquement en parallèle et électriquement en série, on crée un couple thermoélectrique ou thermocouple [7]. La Figure I. 5 schématise un thermocouple qui représente la structure élémentaire d'un dispositif thermoélectrique. L'effet Peltier permet d'envisager l'utilisation de ce type de dispositif en tant que pompe à chaleur ou réfrigérateur et l'effet Seebeck offre la possibilité de générer du courant électrique.

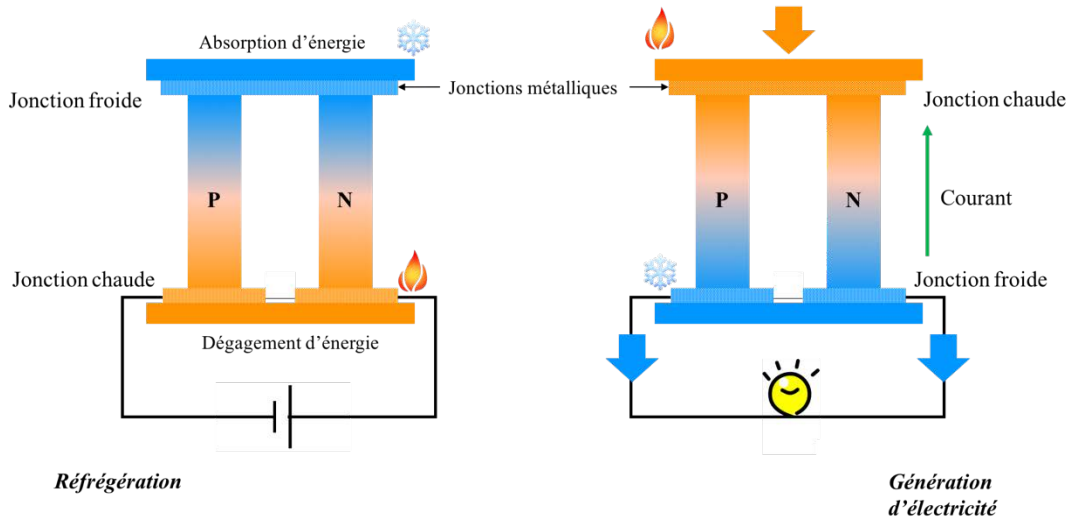


Figure I. 5. Effets Peltier (réfrigération) et Seebeck (génération d'électricité). Le thermocouple est composé de deux branches semi-conductrices n et p . Un module thermoélectrique est constitué d'un certain nombre de ces thermocouples connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle.

III.2. Module thermoélectrique

La compatibilité des deux matériaux n et p qui forme le couple est l'une des nombreuses contraintes technologiques qui existe lors du passage des caractéristiques locales des couples thermoélectriques à l'utilisation par l'ingénieur de convertisseurs thermoélectriques. Les deux matériaux doivent avoir des propriétés physiques proches de façon à ce que la géométrie des branches soit similaire. L'ensemble de ces éléments est monté entre deux substrats céramiques (le plus souvent en Al_2O_3), métallisés qui procurent une intégrité structurelle, isolent électriquement les éléments des surfaces de montage extérieur tout en conduisant bien la chaleur et offrent des surfaces de contact planes.

La deuxième contrainte est l'augmentation du nombre de couples dans le but de faire transiter des flux thermiques et des puissances électriques plus importantes. Par conséquent, plusieurs couples thermoélectriques sont associés en série électriquement et en parallèle thermiquement comme le montre la Figure I. 6. L'ensemble s'appelle un module

thermoélectrique. Celui-ci est composé d'une dizaine à une centaine de couples qui fonctionnent de la même façon parce qu'ils sont soumis au même gradient de température et au même courant électrique.

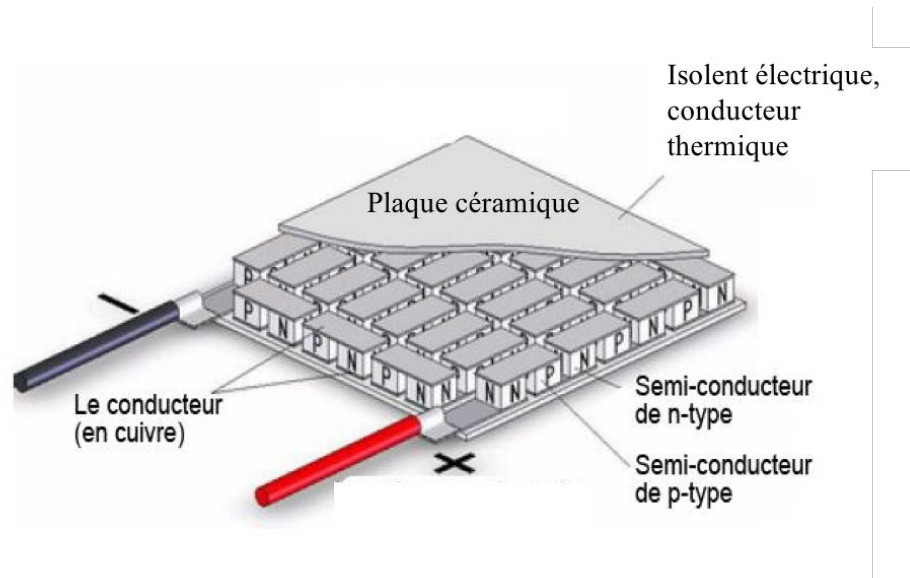


Figure I. 6. Schéma d'un module thermoélectrique.

III.3. Facteur de mérite adimensionnel

Les performances d'une machine thermoélectrique sont définies de manière identique aux systèmes thermodynamiques conventionnels fonctionnant entre une source « chaude » et une source « froide ». Le calcul peut se faire en considérant un seul thermocouple.

L'efficacité ou coefficient de performance (C.O.P) d'un thermocouple dans le cas d'un fonctionnement en mode réfrigération thermoélectrique correspond au rapport entre la puissance ϕ_F extraite de la source froide et la puissance P dissipée électriquement [8] [9] par la source de courant externe :

Equation I. 16 :

$$C.O.P = \frac{\phi_F}{P}$$

De la même manière, on peut déterminer le rendement de conversion énergétique η du même thermocouple en mode génération d'électricité. Celui-ci est donné par le rapport de la puissance électrique utile P_U délivrée dans une résistance de charge à la puissance thermique ϕ_C extraite de la source chaude :

Equation I. 17 :

$$\eta = \frac{P_U}{\phi_C}$$

La maximisation de ces deux rapports montre qu'ils dépendent uniquement des températures T_c (T chaude) et T_f (T froide) de chacune des sources et d'un nombre adimensionnel $Z_{pn}T_m$ où T_m est la température moyenne du module définie par $T_m = \frac{T_f+T_c}{2}$ et Z_{pn} est le facteur de mérite du couple (p, n) exprimé en K^{-1} .

Equation I. 18 :

$$\eta_{max} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \times \frac{\sqrt{1 + Z_{pn}T_m} - 1}{\sqrt{1 + Z_{pn}T_m} + \frac{T_f}{T_c}}$$

Equation I. 19 :

$$C.O.P_{max} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \times \frac{\sqrt{1 + Z_{pn}T_m} - \frac{T_c}{T_f}}{\sqrt{1 + Z_{pn}T_m} + 1}$$

avec

Equation I. 20 :

$$Z_{pn} = \frac{(S_p - S_n)^2}{\left[(\rho_p \kappa_p)^{1/2} + (\rho_n \kappa_n)^{1/2} \right]^2}$$

où κ_p et κ_n sont les conductivités thermiques des matériaux thermoélectriques dopés p et n , respectivement, ρ_p et ρ_n les résistivités électriques, et S_p et S_n les coefficients Seebeck de ces mêmes matériaux.

L'influence du facteur de mérite $Z_{pn}T_m$ sur $C.O.P_{max}(\frac{T_f}{T_c})$ et $\eta_{max}(T_c)C.O.P_{max}$ est représentée Figure I. 7.

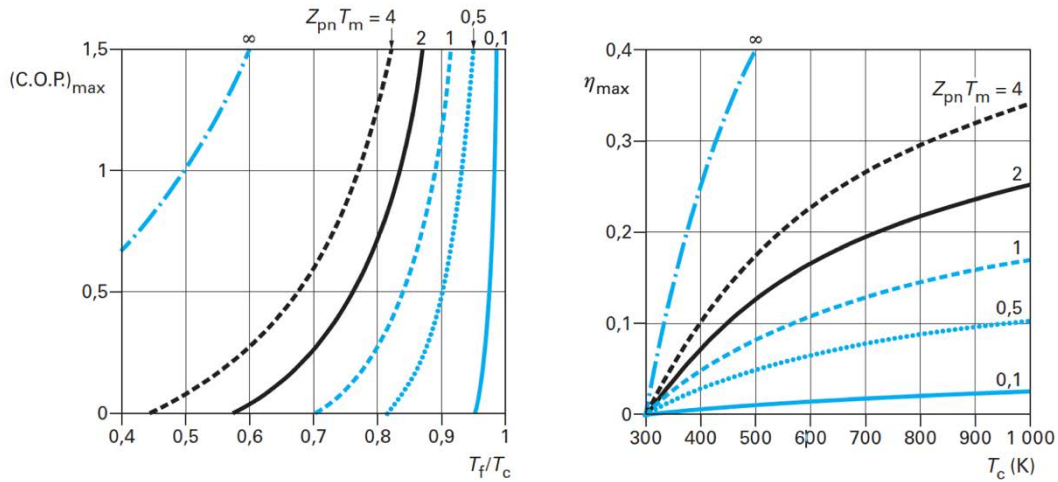


Figure I. 7. Graphes illustrant les performances d'un réfrigérateur et d'un générateur thermoélectrique déduites du modèle idéal. La température $T_f = 300$ K pour le générateur.

D'après ces graphes, on remarque que les performances maximales en mode réfrigération et mode génération d'électricité sont toujours inférieures aux performances d'une machine idéale de Carnot. La condition idéale pour atteindre ces performances est équivalente à $Z_{pn}T_m \rightarrow \infty$. Le facteur de mérite adimensionnel $Z_{pn}T_m$ est par conséquent le paramètre clé qu'il faut optimiser, que ce soit dans le cas de la génération ou la réfrigération [10]. Un bon thermocouple doit donc être constitué de matériaux qui possèdent un fort coefficient Seebeck afin d'obtenir un effet thermoélectrique important, une faible résistivité électrique afin de limiter l'effet Joule et une faible conductivité thermique pour maintenir une différence de température appréciable aux bornes du dispositif. Lorsque l'on s'intéresse à une seule branche du dispositif, il est d'usage de travailler avec le facteur de mérite adimensionnel ZT défini par analogie à (équation I. 21) selon la relation :

Equation I. 21 :

$$ZT = \frac{S^2}{\rho\kappa} \times T = \frac{P}{\kappa} \times T$$

où $P = S^2/\rho$ est appelé le facteur de puissance.

III.4. Optimisation des propriétés thermoélectriques

L'amélioration du facteur de mérite adimensionnel représente la condition clé pour optimiser les matériaux thermoélectriques. Les différentes propriétés de transport intervenant dans la définition du facteur ZT ne varient malheureusement pas de manière indépendante. Il est en effet évident que l'alliance, dans un même matériau, d'une conductivité thermique faible (comme dans le cas d'un verre) et d'une conductivité électrique élevée (comme pour un métal) est un challenge redoutable car ces deux propriétés de transport apparaissent antagonistes. Ces observations ont été reprises dans les critères proposés par Slack [11], qui sous-entendent qu'un bon matériau thermoélectrique aura un comportement de PGEC (*Phonon-Glass and Electron-Crystal*). De plus, il est important d'ajouter qu'un bon matériau thermoélectrique doit également avoir une bonne tenue mécanique et une bonne stabilité thermique, afin qu'aucune dégradation ne s'opère pendant son utilisation dans un module.

III.4.1. Optimisation de la conductivité thermique

Dans les semi-conducteurs non magnétiques, la conductivité thermique κ représente la chaleur transférée par les porteurs de charge et les vibrations du réseau (phonons) à travers un matériau. Elle représente donc la somme de ces deux contributions :

Equation I. 22 :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_l$$

où κ_e est la conductivité thermique électronique due aux porteurs de charge et κ_l la contribution due aux vibrations thermiques du réseau.

La loi de Wiedemann-Franz [12] met en évidence la dépendance entre κ_e et la conductivité électrique σ via la relation suivante :

Equation I. 23 :

$$\kappa_e = LT\sigma$$

où T [K] est la température et L [$V^2 \cdot K^{-2}$] est le nombre de Lorenz qui varie non seulement avec la température au travers des mécanismes de diffusion des porteurs mais également avec leur concentration. Pour un gaz d'électrons libres dégénéré, ce facteur est égal à :

Equation I. 24 :

$$L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 = 2,44 \cdot 10^{-8} V^2 \cdot K$$

Dans le cas des semi-conducteurs fortement dopés plus favorables d'un point de vue thermoélectrique, L_0 dépend des processus de diffusion des porteurs de charge ainsi que de la position du potentiel chimique [13]:

Equation I. 25 :

$$L = \frac{k_B^2}{e^2} \left(\frac{\int E^2 \sigma(E) \partial E \times \int \sigma(E) \partial E - (\int E^2 \sigma(E) \partial E)^2}{(\int \sigma(E) \partial E)^2} \right)$$

où E est l'énergie des porteurs et $\sigma(E)$ la conductivité électrique partielle.

La conductivité thermique de réseau κ_l est usuellement traitée à partir de l'approximation de Debye. Dans ce modèle, κ_l s'exprime selon la relation :

Equation I. 26 :

$$\kappa_l = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^3 T^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{\tau^{-1}(e^x - 1)^2} dx$$

où \hbar est la constante de Planck réduite, x est la fréquence normalisée ($\hbar\omega/k_B T$), ω est la pulsation des phonons, k_B est la constante de Boltzmann, θ_D est la température de Debye, v est la vitesse du son, T est la température absolue et τ est le temps de relaxation des phonons.

L'équation I. 26 peut être réécrite de manière plus simple pour mettre en évidence les grandeurs essentielles qui permettent d'étudier ses variations. Ainsi, dans un cristal diélectrique parfait, si l'on suppose que la vitesse du son et le temps de relaxation sont indépendants de la pulsation ω , la conductivité thermique de réseau peut alors s'exprimer en fonction de la chaleur spécifique volumique C_v , du libre parcours moyen des phonons l et de la vitesse du son v :

Equation I. 27 :

$$\kappa_l = \frac{1}{3} C_v l v$$

D'après l'équation I. 27, plusieurs pistes peuvent être envisagées pour réduire cette contribution. Tout d'abord, les résultats de Goldsmid *et coll.* [14] permettent d'orienter les recherches vers des matériaux constitués d'atomes de masse atomique élevée, car ceux-ci conduisent à des vitesses du son plus faibles et par conséquent à de faibles valeurs de κ_l . L'expérience montre également que travailler avec des composés possédant une maille cristalline complexe constituée d'un grand nombre d'atomes ou avec des structures où le nombre de coordination des atomes est élevé conduisant à la formation de polyèdres complexes, permet d'atteindre de très faibles valeurs de conductivité thermique κ_l en limitant le libre parcours moyen des phonons.

La découverte de nouvelles familles de matériaux a permis de valider ces différents critères et les plus intéressantes d'entre elles feront l'objet d'une description détaillée dans la suite de ce chapitre. De plus, il est souhaitable de travailler avec des matériaux présentant une température de Debye θ_D faible. En effet, ce paramètre, qui intervient dans les processus résistifs Umklapp que sont les processus de diffusion phonon-phonon, est directement proportionnel à la vitesse du son, ce qui permet de diminuer la conductivité thermique de réseau. Enfin, agir sur le libre parcours moyen des phonons via les processus de diffusion est également une stratégie pour diminuer κ_l . Pour cela, les fluctuations de masse dans une structure cristalline qui sont réalisées par le biais de la formation de solutions solides entre différents matériaux de même type ou par des substitutions iso-électroniques sur un ou plusieurs sites cristallographiques, constituent une stratégie souvent employée dans le domaine de la thermoélectricité. Cette approche se base essentiellement sur le fait que la longueur d'onde des phonons responsables de la conduction de la chaleur (phonons acoustiques) est bien plus courte que celle des électrons. Par conséquent, ces derniers sont susceptibles d'être moins affectés que les phonons par l'augmentation du désordre de la structure cristalline.

III.4.2. Optimisation des propriétés électriques

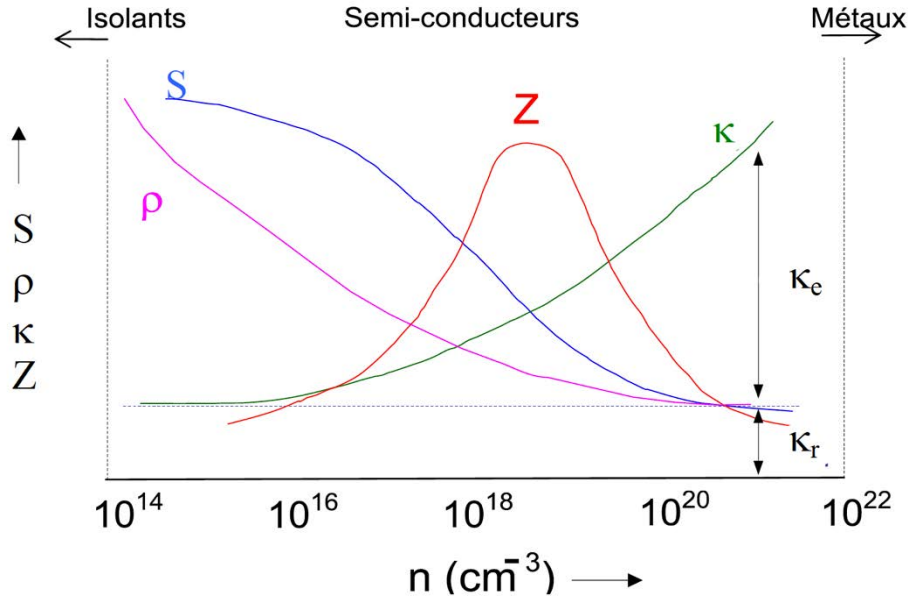


Figure I. 8. Dépendance à 300 K de la résistivité électrique ρ , de la conductivité thermique κ , du coefficient Seebeck S et du facteur de mérite adimensionnel ZT en fonction de la concentration des porteurs de charge.

L'optimisation du facteur de mérite adimensionnel ZT d'un matériau thermoélectrique passe également par l'augmentation du facteur de puissance $P = S^2/\rho$. Toutefois, le pouvoir thermoélectrique et la résistivité électrique ne sont pas indépendants puisqu'ils varient de la même manière avec la concentration des porteurs de charge. En effet, l'augmentation de la concentration des porteurs de charges permet d'atteindre des résistivités électriques faibles tandis que les meilleurs pouvoirs thermoélectriques sont obtenus pour des matériaux possédant une faible concentration (Figure I. 8). On remarque sur cette Figure que les facteurs de mérite les plus intéressants sont atteints dans la région où la concentration de porteurs se situe entre 10^{18} et 10^{19} porteurs / cm^{-3} à 300 K. Cette région correspond à des semi-conducteurs fortement dopés [15].

L'expression du coefficient Seebeck, donnée par Mott dans l'équation I. 28, indique qu'il est proportionnel à la dérivée logarithmique de la conductivité électrique σ calculée au niveau de Fermi $E = E_F$ [16].

Equation I. 28 :

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \times \left. \frac{d \ln \sigma (E)}{dE} \right|_{E = E_F}$$

où e est la charge élémentaire d'un électron et E son énergie.

D'après l'équation I. 28, le coefficient Seebeck est proportionnel à la dérivée première de la densité d'état (DOS) au voisinage du niveau de Fermi [17].

Equation I. 29 :

$$S \propto \frac{1}{DOS (E)} \times \left. \frac{dDOS (E)}{dE} \right|_{E = E_F}$$

Un coefficient Seebeck élevé, à une concentration de porteurs de charges donnée, est obtenu lorsque la dérivée de la densité d'état, c'est-à-dire la pente au voisinage du niveau de Fermi, est importante. Une forte densité d'état peut être la conséquence d'un grand nombre de bandes présentes au niveau de Fermi ou à des bandes plates ayant une forte masse effective m^* [18]. La conductivité électrique σ est déterminée par la mobilité des porteurs de charge, μ , qui est influencée elle-même par leur masse effective.

Equation I. 30 :

$$\sigma = ne\mu$$

Equation I. 31 :

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*}$$

où n est la concentration des porteurs de charge et e leur charge. Plus la mobilité des porteurs de charge est importante, plus la conductivité électrique est élevée.

Une analyse théorique précise de la variation du facteur ZT avec la température et la concentration de porteurs est particulièrement complexe car elle nécessite de connaître précisément les spectres d'énergie des phonons et des porteurs de charges mais aussi leurs mécanismes de diffusion.

Les travaux de Ioffe [19] ont montré que des informations qualitatives peuvent être tirées de la résolution de l'équation de transport de Boltzmann en supposant un modèle à une bande

parabolique et en prenant en compte l'approximation du temps de relaxation. Les calculs confirment que les propriétés les plus intéressantes sont obtenues pour des semi-conducteurs ayant leur niveau de Fermi, E_F , situé à quelques $k_B T$ d'un bord de bande (de conduction ou de valence). Ils suggèrent également qu'un ZT élevé peut-être obtenu via l'optimisation du paramètre β , défini par la relation :

Equation I. 32 :

$$Z \propto \beta \propto \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\mu}{\kappa_l}$$

où m^* est la masse effective réduite des électrons ou des trous, m_0 la masse de l'électron dans le vide, μ la mobilité intrinsèque des porteurs de charge et κ_l la conductivité thermique de réseau. Ainsi, de fortes valeurs du paramètre β peuvent potentiellement conduire à des facteurs de mérite élevés. La relation I. 32 montre qu'il est également important d'un point de vue thermoélectrique d'optimiser la mobilité des porteurs de charge et leur masse effective. Cette relation indique que les semi-conducteurs ayant une grande masse effective, une mobilité élevée et une faible conductivité thermique de réseau représentent les meilleurs candidats. Toutefois, ces exigences ont tendance à être mutuellement incompatibles (une mobilité élevée est habituellement liée à une masse effective faible par exemple, comme le souligne l'équation I. 31) et il devient alors délicat de tirer de ce modèle des informations supplémentaires pour l'optimisation d'un matériau thermoélectrique.

III.4.3. Critères de sélection des matériaux

Comme nous l'avons montré précédemment, les facteurs macroscopiques ou microscopiques intervenant dans l'optimisation de matériaux thermoélectriques sont antagonistes. Plusieurs critères de sélection ont été établis de façon empirique en examinant les performances de plusieurs classes de matériaux. Ainsi, les études de Goodman [20], Slack [11], Ioffe [19], Mahan [21], Goldsmid et Douglas [14], ont abouti à une liste de caractéristiques qui servent de guide pour la recherche de nouveaux matériaux :

- obtenir d'une concentration de porteurs de charges comprise entre 10^{18} et 10^{21} cm^{-3} ;

- avoir une largeur de bande interdite comprise entre 5 et $10 k_B T$, pour une température de travail T ;
- optimiser μ/κ_l en réalisant des solutions solides, pour lesquelles l'augmentation du désordre induit une diffusion importante des phonons par le phénomène de fluctuation de masse ou de charge dans le réseau ;
- diminuer la conductivité thermique de réseau avec l'utilisation de composés multiéléments de masse atomique élevée, à grande maille et ayant une faible température de Debye ;
- favoriser une masse effective des porteurs de charge élevée et une forte variation de la densité d'états au niveau de Fermi pour maximiser le pouvoir thermoélectrique ;
- maximiser $\left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{\frac{3}{2}} \mu$ avec des composés à structure de bandes multi-vallées sans affecter la mobilité des porteurs de charge. Une mobilité élevée peut être obtenue dans des composés constitués d'atomes ayant une faible différence d'électronégativité. En effet, de grandes différences impliquent un caractère ionique très marqué des liaisons atomiques et conduisent généralement à une forte diffusion des porteurs par les phonons optiques ;

Les différents critères qui viennent d'être énoncés permettent de construire une base théorique sur laquelle s'appuyer pour la recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques. Derrière le constat simple qu'obtenir un bon matériau thermoélectrique équivaut à optimiser le facteur ZT , ces différents critères montrent que le challenge réside dans l'interdépendance des propriétés qui définissent ce facteur : une concentration de porteurs élevée permettra d'obtenir une résistivité électrique faible mais aura tendance à diminuer le pouvoir thermoélectrique et augmentera la conductivité thermique électronique et, par conséquent, la conductivité thermique totale.

Au cours des dernières décennies, de nombreuses familles de matériaux ont été étudiées pour leurs propriétés thermoélectriques, avec comme objectif commun de trouver le meilleur compromis possible entre les trois grandeurs qui définissent le facteur de mérite.

IV. Etat de l'art des matériaux thermoélectriques

Depuis les années 1950, de nombreux matériaux thermoélectriques présentant des facteurs ZT importants ont été découverts et étudiés. Ces matériaux qualifiés de « conventionnels » ont pu être implémentés avec succès dans des générateurs ou des réfrigérateurs thermoélectriques et sont encore utilisés de nos jours. En effet, la plupart des matériaux thermoélectriques présentant de faibles performances (ZT inférieur ou égal à l'unité) et ayant connus un développement industriel furent développés avant 1975. Très peu de composés avec un ZT supérieur à l'unité étaient alors connus et il fallut attendre le début des années 1990 pour que de nouveaux concepts théoriques et de nouvelles familles de matériaux soient découverts. Dans la suite de ce paragraphe, nous allons nous focaliser sur la présentation des résultats les plus marquants concernant les matériaux conventionnels et les nouvelles familles de matériaux qui, pour certaines, présentent des valeurs de ZT qui excèdent l'unité à haute température. Le lecteur souhaitant approfondir ses connaissances concernant les propriétés électriques et thermiques de ces différentes familles est invité à consulter quelques revues [22] [23].

IV.1. Matériaux conventionnels

Les matériaux dits conventionnels sont encore utilisés dans les dispositifs actuels, que ce soit en réfrigération ou en génération d'électricité. Bien que découverts il y a plusieurs décennies (1950-1960), les matériaux qui vont être évoqués dans cette partie font toujours l'objet de recherches actives, dans le but d'optimiser davantage leurs propriétés thermoélectriques à l'aide de nouvelles techniques de synthèse ou d'éléments en substitution qui n'avaient pas encore été envisagés. Ces matériaux regroupent principalement les alliages bismuth-antimoine, les composés dérivés du tellure de bismuth et de plomb ainsi que les alliages à base de silicium-germanium. Ils peuvent être classés selon leur gamme de température de fonctionnement optimale. La Figure I. 9 présente l'évolution en température du facteur ZT des matériaux conventionnels de type n et p les plus performants.

Tous ces matériaux sont des semi-conducteurs possédant un faible gap ($0 < E_g < 1 \text{ eV}$) et répondent, pour une grande majorité d'entre eux, aux critères requis présentés au paragraphe précédent. Plusieurs gammes de température se distinguent. Ainsi, au voisinage de la température de l'azote liquide, les solutions solides Bi-Sb de type n possèdent les meilleures propriétés thermoélectriques.

Il est important de remarquer qu'à basse température, seules les solutions solides Bi-Sb de type n pourraient être utilisées dans l'élaboration d'un dispositif thermoélectrique. En effet, jusqu'à présent, aucun échantillon Bi-Sb ou d'une autre famille de matériau de type p n'est parvenu à atteindre des propriétés thermoélectriques similaires dans la même gamme de température. Le meilleur composé de type p opérant dans cette même gamme thermique n'atteint qu'un ZT de 0,2 rendant inenvisageable une éventuelle application cryogénique [24].

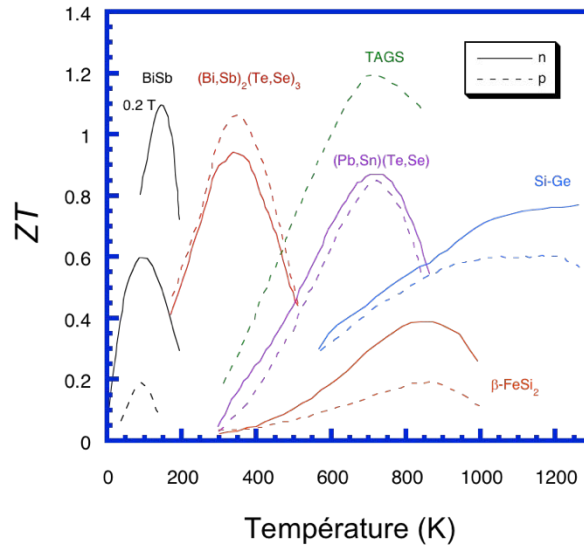


Figure I. 9. Dépendance en température du facteur ZT des matériaux conventionnels de type n et p . Pour BiSb, le type n peut être amélioré en appliquant un champ magnétique (B).

Pour des applications autour de la température ambiante, les composés à base de tellure de bismuth Bi_2Te_3 et leurs isomorphes à base de sélénium et d'antimoine (Sb_2Te_3 et Bi_2Se_3) sont les matériaux les plus adaptés pour la réfrigération et la génération d'électricité et constituent toujours, et plus de soixante ans après leur découverte, les branches actives des dispositifs thermoélectriques commerciaux. Ces matériaux sont les seuls composés connus jusqu'à présent qui permettent d'atteindre un $ZT \sim 1$ à des températures proches de la température ambiante. Au-delà de 450 K, les composés à base de Bi_2Te_3 n'étant plus stables chimiquement, il est nécessaire de se tourner vers les alliages à base de tellure de plomb PbTe. Ces alliages fonctionnent dans la gamme de température allant de 450 à 800 K. Entre 1961 et 1975, ces matériaux ont été utilisés pour fabriquer des générateurs thermoélectriques pour le domaine spatial aux Etats-Unis ou dans les pays de l'ex-Union Soviétique [25]. Ce type de dispositif appelé RTG (*Radioisotope Thermoelectric Generator*, la source chaude étant un radio-isotope, généralement de l'oxyde de plutonium PuO_2), est toujours utilisé dans les sondes

spatiales pour des missions au-delà de Mars afin de générer la puissance électrique nécessaire pour le fonctionnement des systèmes de contrôle et de mesure. Dans la même gamme de température que PbTe, on trouve les composés TAGS (*Tellurium Antimony Germanium Silver*). Ces alliages de type p ont été étudiés pour pallier les problèmes de stabilité chimique et de brasage révélés dans les matériaux PbTe de type p . Les matériaux les plus performants possèdent une composition chimique $(\text{AgSbTe})_{1-x}(\text{GeTe})_x$ où $x = 0,8$ et $0,85$. Très récemment, le PbTe de type p est revenu sur le devant de la scène du fait de la stabilité insatisfaisante des composés TAGS. Un ZT de 1,5 à 750 K a été annoncé avec des composés à base de PbTe [26]. Ce résultat, bien que spectaculaire, n'augure probablement d'aucune possibilité d'intégration au sein d'un dispositif puisque l'amélioration des propriétés thermoélectrique est attribuée à des impuretés de thallium extrêmement toxiques. Les composés PbTe ont été remplacés ultérieurement pour des applications spatiales par d'autres alliages à base de Si-Ge. Ces composés, dopés au bore (type p) ou au phosphore (type n), peuvent fonctionner à des hautes températures allant jusqu'à 1300 K sans aucune dégradation notable [27].

Bien que relativement élevées, les valeurs de ZT obtenues avec ces matériaux conventionnels demeurent trop faibles pour permettre à la thermoélectricité de rentrer en concurrence avec les systèmes de refroidissement ou de génération d'électricité traditionnels. Pour concurrencer les systèmes traditionnels, il faudrait atteindre des ZT de l'ordre de 2 à 3.

IV.2. Matériaux avancés

A partir des années 1995, un engouement pour la thermoélectricité a vu le jour suite aux problèmes environnementaux et énergétiques. De nouvelles idées et de nouveaux concepts ont été proposés avec l'espoir de trouver des matériaux ayant un facteur $ZT > 1$. Deux axes de recherche ont été explorés : l'identification de nouveaux matériaux et l'étude de systèmes de faibles dimensions incluant les matériaux nano-structurés. Le premier axe s'est intéressé aux structures cristallines ouvertes ou complexes avec des propriétés de *Phonon Glass Electron Cristal* [11] (PGEC). Ce concept a été proposé par G. A Slack en 1997 [28]. L'idée est de découvrir un matériau dans lequel la conductivité thermique est similaire à celle d'un verre tandis que les propriétés électriques sont celles d'un matériau semi-conducteur possédant une forte mobilité. Dans ce contexte, plusieurs familles de matériaux ont été étudiées et il est difficile de toutes les décrire. Pour plus de détails, des très bons articles de revue sont disponibles [29] [30] [31]. Parmi les plus importantes, nous pouvons citer les matériaux cages comme les skutterudites [32] [33] et les clathrates [34] pour lesquels des matériaux de type p et

n ont été identifiés avec des $ZT \geq 1$ à des températures modérées (cf. Figures I. 10a et b). Un développement potentiel peut être envisagé pour les skutterudites mais il sera plus délicat avec les clathrates en raison de leurs faibles propriétés mécaniques.

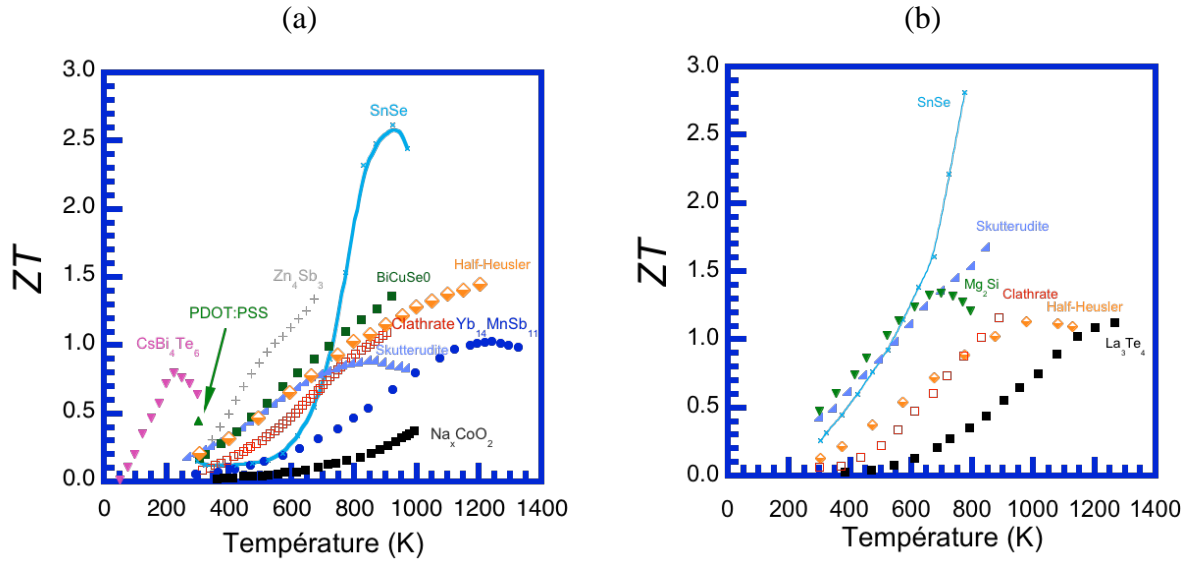


Figure I. 10. Dépendance en température du facteur ZT des matériaux émergents de type (a) p et (b) n .

Beaucoup de travaux ont également été réalisés sur des structures cristallines complexes et plus particulièrement sur les phases de Zintl où plusieurs composés de cette famille ont démontré de bonnes propriétés de type p comme par exemple Zn_4Sb_3 [35] ou $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ [36]. Les composés semi-Heusler ont aussi montré de bonnes performances pour les types n et p , suggérant un possible développement pour des applications à des températures intermédiaires [37]. Les siliciures ont également fait l'objet de nombreux travaux et des résultats intéressants ont été obtenus dans Mg_2Si de type n .

Plus récemment, d'autres familles de matériaux ont été étudiées ou revisitées (n - $\text{La}_{3-x}\text{Te}_4$ [38]). Des résultats prometteurs ont été obtenus dans des oxychalcogénures (p - BiCuSeCo [39]) ou dans des conducteurs organiques polymères (PDOT/PSS) [40]. Les sulfures ont également fait l'objet de travaux récents intenses et des propriétés thermoélectriques intéressantes ont été observées dans les tétraédrites ou les colusites [41] [42]. Les chalcogénures d'étain (par exemple SnTe et SnSe) ont également suscité beaucoup d'intérêt même si des controverses existent sur les performances thermoélectriques exceptionnelles ($ZT > 2,5$ au voisinage de 800 K) de SnSe [43] [44] [45] [46].

Le second axe concerne les systèmes de basses dimensions comme les super-réseaux, les fils ou les boîtes quantiques. Ces structures sont intéressantes car leur densité d'états (DOS) est

plus favorable que celle d'une structure 3D. En effet, les fortes variations en énergie de leurs DOS peuvent être exploitées pour augmenter le pouvoir thermoélectrique. Par ailleurs, ces structures possèdent davantage de degrés de liberté pour moduler les propriétés électroniques puisque la taille des objets peut être manipulée. On peut aussi espérer réduire la conductivité thermique à travers une diffusion additionnelle des phonons aux interfaces. En conclusion, la théorie prédit que si un matériau est intéressant sous forme 3D, ses performances thermoélectriques seront encore meilleures quand il sera préparé sous forme d'un puits quantique 2D, de nanofils 1D et de nanoplots 0D. Des résultats spectaculaires ont été observés dans des super-réseaux de matériaux conventionnels (ZT de l'ordre de 2 à 3,5) grâce à une réduction prononcée de la conductivité thermique de réseau. Il faut cependant noter que ces résultats n'ont jamais été reproduits. Cependant, ces excellents résultats ont stimulé des recherches ultérieures sur les matériaux massifs. L'idée était de voir s'il est possible d'obtenir une réduction de conductivité thermique de réseau dans un matériau massif constitué de particules de taille nanométrique ou incluant la présence de nano-objets au sein de la matrice. Des recherches intensives ont été conduites sur ce sujet et des résultats prometteurs ont été obtenus sur plusieurs familles de matériaux (conventionnels ou avancés) grâce à une dégradation des propriétés thermiques. A titre d'exemple, la Figure I. 11 montre les progrès réalisés sur les matériaux conventionnels en utilisant la nanostructuration.

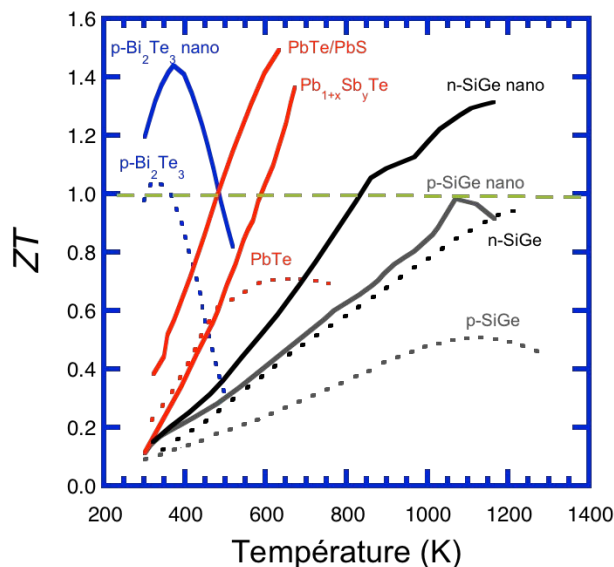


Figure I. 11. Dépendance en température du facteur ZT des matériaux conventionnels nanostructurés de type p et n (lignes en continue) comparée à l'état de l'art (lignes pointillées).

V. Applications

L'effet thermoélectrique découvert par Volta au XVIII^e siècle, puis par Seebeck quelques décennies plus tard, est surtout connu pour son application en thermométrie. Avec l'apparition des semi-conducteurs, le champ d'applications s'est élargi à la réfrigération contrôlée et à la production d'électricité.

V.1. La réfrigération thermoélectrique

De nombreux systèmes de réfrigération portables exploitant l'effet Peltier utilisent d'ores et déjà des modules thermoélectriques dans plusieurs domaines, utilisant une faible puissance ($\leq 100 W$) [12], tels que :

- Electronique : refroidissement de transistors de puissance ou de détecteurs optoélectroniques,
- Instrumentation : ajustement de la température des cellules détectrices infrarouge ou des lasers de télécommunication,
- Secteur médical : entretien du refroidissement des enceintes servant au transport du plasma sanguin, ou pour des platines de microscopes,
- Dispositifs portatifs : des glacières commerciales de 12 V qui peuvent être branchés dans les automobiles (Figure I. 13a),
- Climatisation à des fins domestiques ou dans le domaine de l'automobile (Figure I. 13b).

Les modules thermoélectriques Peltier sont aussi utilisés dans le but de réduire le bruit dû aux dispositifs employés pour refroidir des composants électriques ainsi que le courant de fuite des appareils électroniques. Ceci augmente la précision des instruments électroniques [47].

Récemment, la technologie Peltier a réussi à capter le domaine automobile haut de gamme aux Etats-Unis avec le refroidissement/chauffage localisé du siège du conducteur.

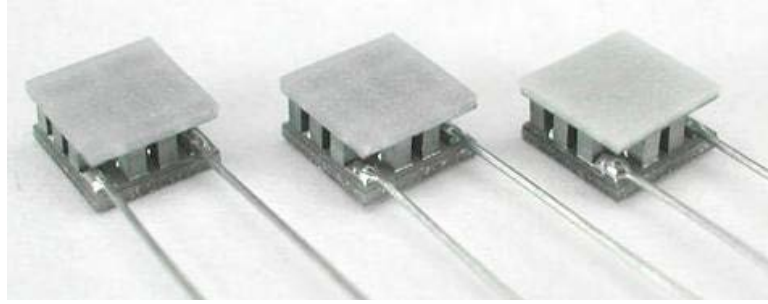


Figure I. 12. Mini modules Peltier pour le refroidissement localisé.



Figure I. 13. Photographies d'une glacière thermoélectrique portable de quelques litres (à gauche), appareil portable climatiseur (à droite).

V.2. La génération d'électricité

L'utilisation de la thermoélectricité pour convertir un flux de chaleur en courant électrique permet d'envisager de nombreuses applications prometteuses d'un point de vue économique et environnementale. Depuis 1961, c'est grâce à l'effet Seebeck que des générateurs thermoélectriques ont été développés avec succès pour alimenter notamment sur de longues périodes les sondes spatiales de la NASA (*Voyager I et II, Cassini, Galileo...*) [48], ou plus récemment le *Rover Curiosity* sur Mars. Ces générateurs (RTG) ont comme source de chaleur des radio-isotopes (Figure I. 14) et peuvent atteindre une puissance électrique d'environ 300 Watts. Le dioxyde de plutonium (PuO_2) est un combustible nucléaire utilisé comme étant la source chaude qui, par désintégration, fournit la chaleur nécessaire aux modules thermoélectriques.

Les RTGs ont également été utilisés pour la sonde spatiale *Ulysses* (Figure I. 15) qui avait pour objectif l'étude in situ des régions voisines du soleil (l'héliosphère), de son équateur à ses pôles sur la durée d'un cycle solaire. Cette sonde a été développée conjointement par l'ESA (*European Space Agency*) et la NASA [49] [50]. Les RTGs sont extrêmement robustes et fiables comme en témoigne les sondes *Voyager I* et *II* qui fonctionnent toujours (au-delà du système solaire à présent) plus de 41 ans après leur lancement.

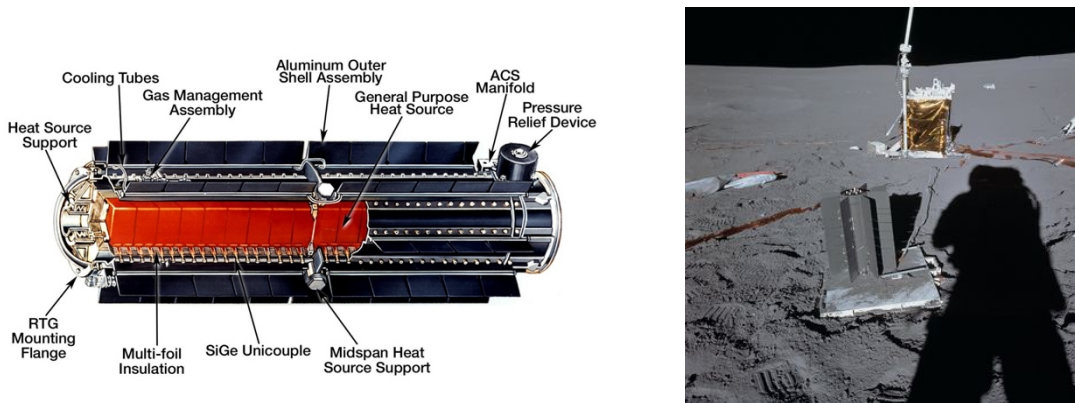


Figure I. 14. Schéma d'un RTG (à gauche). Photographie d'un générateur thermoélectrique SNAP-27 RTG déployé sur la lune par les astronautes de la mission Apollo 14 (à droite).



Figure I. 15. Photographies de la sonde spatiale Ulysses (à gauche), le Rover Curiosity sur Mars (à droite).

Il est possible d'utiliser de la chaleur perdue par de nombreux systèmes en tant que source d'énergie. En effet, dans le domaine de l'automobile, plusieurs études à travers le monde ont réussi à rendre possible la récupération de l'énergie thermique perdue dans les véhicules. Par exemple, la conversion de la chaleur perdue au niveau du moteur, d'autres points chauds de la voiture et en sortie de pots d'échappement permettrait de soulager partiellement l'alternateur,

fournir une puissance électrique supplémentaire pour recharger la batterie et alimenter divers composants électroniques de l'automobile. Ceci permettrait de réduire sensiblement la consommation en carburant [51]. Dans ce contexte, plusieurs projets de constructeurs automobiles (BMW, Ford, General Motors, FIAT...) se sont intéressés cette dernière décennie à la technologie thermoélectrique [52]. En effet, le constructeur BMW, dans le cadre du programme 'Efficient Dynamics', a réussi à équiper la ligne d'échappement de la série 535i avec un ensemble de 24 modules Bi_2Te_3 (Figure I. 16). Ce dispositif est capable de générer suffisamment d'électricité à 130 km/h pour entraîner le véhicule sans recourir à l'alternateur [53]. Cependant pour des raisons de coût et de gain, il est peu probable que des générateurs Seebeck voient le jour dans les automobiles.



Figure I. 16. Conception d'un générateur thermoélectrique produisant de l'électricité à partir de la chaleur perdue au niveau du pot d'échappement d'un véhicule (source BMW).

Outre les automobiles, les industries rejettent elles aussi d'énormes quantités de chaleur nocives pour l'environnement. Les centrales nucléaires, par exemple, possèdent un système d'évacuation de la chaleur qui peut être comparé à celui des voitures, mais à une échelle beaucoup plus importante. L'énergie produite à partir des chaleurs rejetées serait alors utilisée sur le site de production pour suppléer en énergie tout en préservant l'environnement des rejets nocifs de carbone.

Des TEGs capables de générer une faible puissance (de l'ordre d'une centaine de μW) ont été pressentis pour alimenter bon nombre d'objets connectés dont l'évolution mondiale est en pleine expansion (micro-ordinateur, capteurs, téléphonie...) mais aussi des systèmes mécaniques miniaturisés (petits robots, robots d'exploration, avions, ...).

La génération d'électricité à partir de la chaleur humaine a fait l'objet de nombreux travaux. Par exemple, le groupe japonais Seiko a développé et commercialisé une montre de

marque *Seiko Thermic* [54], fonctionnant sur ce principe (Figure I. 17). Cette montre utilise un système composé de 10 modules thermoélectriques, en tellure de bismuth (Bi_2Te_3) qui du fait de la différence de température entre le corps humain et l'environnement, produit suffisamment de puissance électrique (environ $22 \mu\text{W}$) pour alimenter la montre avec un gradient de température de seulement 1,5 K dans les modules. La tension en sortie est de 200 à 300 mV et est amplifiée par un convertisseur. Un autre groupe japonais, *Fujitsu*, a développé un bracelet capable de collecter de petites quantités de chaleur humaine et de les transformer en électricité à travers un semi-conducteur. Cependant, ces quantités de chaleur ne sont pas suffisantes pour produire suffisamment d'énergie. La lumière ambiante est utilisée comme source complémentaire pour assurer le fonctionnement de ce bracelet. Ce dernier s'est démarqué dans le domaine médical en permettant d'alimenter un capteur afin de contrôler d'une manière indépendante les conditions physiologiques d'une personne telle que la pression artérielle, le rythme cardiaque ou la température corporelle [55].



Figure I. 17. Photographie d'une montre Seiko Thermic.

Le principal avantage des générateurs thermoélectriques par rapport aux systèmes classiques est l'absence de pièces mobiles, ce qui garantit une plus grande fiabilité des dispositifs. De plus, l'absence de gaz nuisibles contribue à la préservation de l'environnement. Malheureusement, les systèmes de réfrigération ou de génération thermoélectrique présentent des efficacités et des rendements faibles. A cela s'ajoute leur coût, ce qui ne les rend pas attractifs d'un point de vue commercial et les cantonne à des niches technologiques. Un vaste programme de recherche aux nombreux challenges doit donc être engagé afin de trouver des

matériaux thermoélectriques performants, constitués d'éléments non toxiques, abondants sur Terre et peu chers, stables thermiquement et mécaniquement, capables de concurrencer les performances des systèmes thermodynamiques actuels.

VI. Conclusion

Depuis les engagements internationaux (réduction des gaz à effet de serre) signés lors du protocole de Kyoto (1997), la recherche de nouvelles sources d'énergie non polluantes est devenue un enjeu majeur. Dans ce contexte, la génération d'électricité à partir de la chaleur perdue par le biais de dispositifs thermoélectriques apparaît à ce jour comme un réservoir d'énergie propre. Dans ce contexte, nous avons présenté dans une première partie de ce chapitre les bases théoriques nécessaires à la compréhension de la problématique de ce domaine de recherche. Bien que celles-ci puissent se résumer à l'optimisation du facteur de mérite ZT , toutes les considérations théoriques que nous avons développées montrent clairement les difficultés rencontrées dans cette thématique. Ces différents critères montrent que la difficulté réside dans l'interdépendance des propriétés qui définissent ce facteur de mérite : une concentration de porteurs élevée permettra d'obtenir une résistivité électrique faible mais aura tendance à diminuer le pouvoir thermoélectrique et augmentera la conductivité thermique électronique et par conséquent la conductivité thermique totale. Ce constat représente un véritable challenge à relever pour obtenir le meilleur compromis possible entre ces trois grandeurs afin d'optimiser le facteur ZT .

Ensuite, nous avons présenté de manière succincte l'état de l'art de quelques familles de matériaux thermoélectriques, conventionnels ou avancés, connues à ce jour. Ceci a dévoilé que de nouvelles pistes de recherche semblent prometteuses pour espérer pouvoir synthétiser des matériaux présentant des valeurs de ZT supérieures à 1,5 à haute température.

Pendant longtemps, les générateurs thermoélectriques ont connu des domaines d'utilisations limités pour des applications technologiques de niche et notamment dans le domaine spatial. Du fait de leur extrême fiabilité, ces générateurs ont été utilisés pour générer l'électricité nécessaire au fonctionnement de la grande majorité des sondes spatiales développées par la NASA. Cependant, leur coût élevé et leur faible rendement ont freiné leur développement pour des applications terrestres plus courantes.

Dans le Chapitre II suivant, nous allons nous intéresser à la famille des chalcogénures et plus précisément aux composés à base d'étain SnX ($X = \text{S}, \text{Se}$ et Te) dont les propriétés

thermoélectriques ont été étudiés dans les années 60 et revisités très récemment du fait de leurs propriétés thermoélectriques intéressantes.

VII. Références

- [1] A. Volta and A. Galvani, ‘« selected papers on animal electricity » in Nuova memoria Sull’ elettricità a animale. Divisa in tre lettere diretta al signor Abate Anton Maria Vassali, professore di fisica nella R. Università Torino. Ed. by Institute for experimental medicine of Russia’, *OGIZ Publ*, p. 1937, 1794.
- [2] J. C. Peltier, ‘Nouvelles expériences sur la calorificité des courants électriques’, *Ann Chem*, vol. 87, p. 371, 1834.
- [3] W. Thomson, ‘On mechanical theory of thermoelectric currents’, in *Proceeding of the Royal Society of Edinburgh*, 1851, p. 91.
- [4] S. R. De Groot and P. Mazur, ‘Non-Equilibrium Thermodynamics’, *N.-Holl. Publishing Co. Amst.*, vol. 66, no. 10, pp. 883–884, 1962.
- [5] I. Prigogine, *Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles*. Jacques Gabay, 2000.
- [6] L. Onsager, ‘Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I.’, *Phys. Rev.*, vol. 37, no. 4, pp. 405–426, Feb. 1931.
- [7] D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*. CRC Press, 1995.
- [8] G. J. Snyder and T. S. Ursell, ‘Thermoelectric Efficiency and Compatibility’, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, no. 14, Oct. 2003.
- [9] H. J. Goldsmid, ‘Theory of Thermoelectric Refrigeration and Generation’, in *Introduction to Thermoelectricity*, vol. 121, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016, pp. 9–24.
- [10] B. Lenoir, ‘Thermoélectricité : des principes aux applications’, *Transport*, 1990.
- [11] A. G. Slack, ‘New material and performance limits for thermoelectric cooling’, in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, New York USA: D M Rowe, 1995, p. 407.
- [12] H. J. Goldsmid, *Thermoelectric Refrigeration*. Boston, MA: Springer US, 1964.
- [13] L. W. Whitlow and T. Hirano, ‘Superlattice applications to thermoelectricity’, *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 9, pp. 5460–5466, Nov. 1995.
- [14] H. J. Goldsmid and R. W. Douglas, ‘The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration’, *British Journal Appl. Phys.*, vol. 5, no. 12, p. 386, 1954.
- [15] T. Stopa, J. Tobola, S. Kaprzyk, E. K. Hlil, and D. Fruchart, ‘Resistivity and thermopower calculations in half-Heusler $Ti_{1-x}Sc_xNiSn$ alloys from the KKR-CPA method’, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, no. 27, p. 6379, 2006.
- [16] N. F. Mott and H. Jones, ‘The Theory of the Properties of Metals and Alloys’, *J Chem*

Educ, vol. 14, p. 99, 1937.

[17] G. D. Mahan and J. O. Sofo, 'The best thermoelectric', *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 93, no. 15, pp. 7436–7439, 1996.

[18] Y. Pei, A. D. LaLonde, H. Wang, and G. J. Snyder, 'Low effective mass leading to high thermoelectric performance', *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 7, p. 7963, 2012.

[19] A. F. Ioffe, L. S. Stil'bans, E. K. Iordanishvili, T. S. Stavitskaya, A. Gelbtuch, and G. Vineyard, 'Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling', *Phys. Today*, vol. 12, no. 5, pp. 42–42, May 1959.

[20] C. H. L. Goodman, 'The prediction of semiconducting properties in inorganic compounds', *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 6, no. 4, pp. 305–314, 1958.

[21] G. Mahan, B. Sales, and J. Sharp, 'Thermoelectric Materials: New Approaches to an Old Problem', *Phys. Today*, vol. 50, no. 3, pp. 42–47, Mar. 1997.

[22] C. GODART, *Matériaux à effets thermoélectriques*. Ed. Techniques Ingénieur, 2009.

[23] T. M. Tritt, Ed., *Recent trends in thermoelectric materials research. 1*. San Diego, Calif.: Acad. Press, 2001.

[24] B. Lenoir, H. Scherrer, and T. Caillat, 'An overview of recent developments for BiSb alloys', in *Recent Trends in Thermoelectric Materials*, Academic Press., vol. 69, San Diego, 2001, pp. 101–137.

[25] A. Dauscher, B. Lenoir, T. Caillat, and H. Scherrer, 'Thermoelectric materials', in *In Recent Research Developments in Materials Science*, vol. 3, Pandalai: Research Signpost, 2002, p. 181.

[26] J. P. Heremans *et al.*, 'Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States', *Science*, vol. 321, no. 5888, pp. 554–557, Jul. 2008.

[27] C. Wood, 'Materials for thermoelectric energy conversion', *Rep Prog Phys*, vol. 51, pp. 459–539, 1988.

[28] G. A. Slack, 'Design Concepts for Improved Thermoelectric Materials', *MRS Proc.*, vol. 478, Jan. 1997.

[29] A. P. Gonçalves, C. Godart (auth.), V. Zlatic, and A. Hewson (eds.), *New Materials for Thermoelectric Applications: Theory and Experiment*, 1st ed. Springer Netherlands, 2013.

[30] H. J. Goldsmid and G. S. Nolas, 'A review of the new thermoelectric materials', 2001, pp. 1–6.

[31] T. M. Tritt, 'Thermoelectric Phenomena, Materials, and Applications', *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 41, no. 1, pp. 433–448, Aug. 2011.

[32] X. Shi *et al.*, 'Multiple-Filled Skutterudites: High Thermoelectric Figure of Merit

through Separately Optimizing Electrical and Thermal Transports’, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 20, pp. 7837–7846, May 2011.

[33] S. Ballikaya, G. Wang, K. Sun, and C. Uher, ‘Thermoelectric Properties of Triple-Filled $Ba_x Yb_y In_z Co_4Sb_{12}$ Skutterudites’, *J. Electron. Mater.*, vol. 40, no. 5, pp. 570–576, May 2011.

[34] J. Martin, H. Wang, and G. S. Nolas, ‘Optimization of the thermoelectric properties of $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ ’, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 22, p. 222110, Jun. 2008.

[35] G. J. Snyder, M. Christensen, E. Nishibori, T. Caillat, and B. B. Iversen, ‘Disordered zinc in Zn_4Sb_3 with phonon-glass and electron-crystal thermoelectric properties’, *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 7, pp. 458–463, Jul. 2004.

[36] E. S. Toberer *et al.*, ‘Traversing the Metal-Insulator Transition in a Zintl Phase: Rational Enhancement of Thermoelectric Efficiency in $Yb_{14}Mn_{1-x}Al_xSb_{11}$ ’, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 18, pp. 2795–2800, Sep. 2008.

[37] X. Yan *et al.*, ‘Stronger phonon scattering by larger differences in atomic mass and size in p-type half-Heuslers $Hf_{1-x}Ti_xCoSb_{0.8}Sn_{0.2}$ ’, *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, p. 7543, 2012.

[38] A. F. May, J.-P. Fleurial, and G. J. Snyder, ‘Optimizing Thermoelectric Efficiency in $La_{3-x}Te_4$ via Yb Substitution’, *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 9, pp. 2995–2999, May 2010.

[39] L.-D. Zhao *et al.*, ‘BiCuSeO oxyselenides: new promising thermoelectric materials’, *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 9, pp. 2900–2924, Aug. 2014.

[40] G.-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, and K. P. Pipe, ‘Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency’, *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 8, pp. 719–723, Aug. 2013.

[41] K. Suekuni *et al.*, ‘High-performance thermoelectric mineral $Cu_{12-x}Ni_xSb_4S_{13}$ tetrahedrite’, *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 4, p. 043712, Jan. 2013.

[42] P. Vaqueiro *et al.*, ‘The Influence of Mobile Copper Ions on the Glass-Like Thermal Conductivity of Copper-Rich Tetrahedrites’, *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 9, pp. 4080–4090, May 2017.

[43] L.-D. Zhao, C. Chang, G. Tan, and M. G. Kanatzidis, ‘SnSe: a remarkable new thermoelectric material’, *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 10, pp. 3044–3060, Oct. 2016.

[44] C.-L. Chen, H. Wang, Y.-Y. Chen, T. Day, and G. J. Snyder, ‘Thermoelectric properties of p-type polycrystalline SnSe doped with Ag’, *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 29, pp. 11171–11176, Jul. 2014.

[45] T.-R. Wei *et al.*, ‘Distinct Impact of Alkali-Ion Doping on Electrical Transport Properties of Thermoelectric p-Type Polycrystalline SnSe’, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no.

28, pp. 8875–8882, Jul. 2016.

[46] D. Ibrahim *et al.*, ‘Reinvestigation of the thermal properties of single-crystalline SnSe’, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 3, p. 032103, Jan. 2017.

[47] S. . Riffat and X. Ma, ‘Thermoelectrics: a review of present and potential applications’, *Appl. Therm. Eng.*, vol. 23, no. 8, pp. 913–935, Jun. 2003.

[48] R. L. Heacock, ‘The voyager spacecraft’, *Proc. Inst. Mech. Eng.*, vol. 194, no. 1, pp. 211–224, 1980.

[49] ‘Ulysses - Satellite Missions - eoPortal Directory’. [Online]. Available: <https://eoportal.org/web/eoportal/satellite-missions/content/-/article/ulysses>. [Accessed: 12-Jan-2018].

[50] G. L. Bennett *et al.*, ‘Mission of daring: the general-purpose heat source radioisotope thermoelectric generator’, in *4th International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit (IECEC), San Diego, California, AIAA, 2006*, vol. 4096, p. 2006.

[51] K. Matsubara, ‘Development of a high efficient thermoelectric stack for a waste exhaust heat recovery of vehicles’, in *Thermoelectrics, 2002. Proceedings ICT’02. Twenty-First International Conference on*, 2002, pp. 418–423.

[52] O. S and ru, ‘BMW, Ford, GM to Test Thermoelectric Devices on Real Cars This Summer’, *The Green Optimistic*, 25-May-2011. .

[53] S. Kumar, S. D. Heister, X. Xu, J. R. Salvador, and G. P. Meisner, ‘Thermoelectric Generators for Automotive Waste Heat Recovery Systems Part I: Numerical Modeling and Baseline Model Analysis’, *J. Electron. Mater.*, vol. 42, no. 4, pp. 665–674, Apr. 2013.

[54] J. A. Paradiso and T. Starner, ‘Energy scavenging for mobile and wireless electronics’, *IEEE Pervasive Comput.*, vol. 4, no. 1, pp. 18–27, 2005.

[55] ‘Un circuit fonctionnant à la chaleur humaine’, *Tom’s Hardware*, 13-Dec-2010. [Online]. <https://www.tomshardware.fr/articles/photovoltaïque-thermoelectrique,1-597.html>.

CHAPITRE II

PROPRIETES STRUCTURALES, PHYSICO-CHIMIQUES ET PHYSIQUES DE COMPOSES A BASE DE SnTe

I. Introduction	51
II. Propriétés générales de SnTe.....	52
II.1. Diagramme de phase du système Sn-Te.....	52
II.2. Défauts ponctuels majoritaires dans le composé SnTe.....	54
II.3. Cristallographie du composé SnTe	57
II.3.1. Structure cristalline	57
II.3.2. Structure cristalline à basse température	59
II.3.3. Structure cristalline à haute pression	61
II.3.4. Transition ferroélectrique.....	61
II.4. Structure de bandes électroniques	65
II.5. SnTe : un isolant topologique cristallin	67
II.6. Propriétés supraconductrices	70
III. SnTe : un matériau prometteur pour la thermoélectricité.....	71
III.1. Propriétés de transport du composé binaire SnTe	74
III.2. Propriétés de transport de composés SnTe substitués	78
III.2.1. Convergence des bandes de valence.....	78
III.2.2. Création de niveaux résonants	79
III.2.3. Elargissement de la bande interdite	81
III.3. Réduction de la conductivité thermique de réseau	82
III.3.1. Diminution de κ_l par les défauts ponctuels.....	83
III.3.2. Nanostructuration	85
III.4. Effets combinés	86
IV. Conclusion.....	88

V. Références 90

LISTE DES FIGURES

Figure II. 1. Diagramme de phase du système Sn-Te représenté en ligne continue d'après Hsieh et coll. [12] et comparé à d'autres résultats expérimentaux [13].	53
Figure II. 2. Domaine d'homogénéité du composé intermédiaire SnTe [27].	54
Figure II. 3. Diagramme Pression – Température – Composition du composé SnTe d'après Brebrick et Strauss [19].	57
Figure II. 4. (a) Structure cristalline cubique de SnTe [37], les atomes de Sn sont représentés en violet et les atomes de Te en jaune or. Les octaèdres formés par les atomes de Te au centre desquels sont situés les atomes de Sn sont représentés sur la Figure (b).	58
Figure II. 5. Dépendance en température du rapport des résistances électriques R1R2 de SnTe dans le plan 110 pour trois échantillons monocristallins ayant des compositions différentes [50].	60
Figure II. 6. Dépendance en température de la résistivité (a) et de la dérivée de la résistivité électrique (b) en fonction de la température d'après [71].	63
Figure II. 7. Dispersion des phonons du composé SnTe à 300 K au niveau de la zone de Brillouin. Les points marqueurs sont les mesures expérimentales à partir du transfert de l'énergie d'annihilation des phonons. Les lignes sont calculées à partir des courbes de dispersion de phonons pour un SnTe CFC à 300 K [71].	64
Figure II. 8. Courbes de dispersion des phonons du composé SnTe mesurées à $T = 75$ K (points). Les lignes représentent les calculs réalisés pour une structure cristalline rhomboédrique [71].	64
Figure II. 9. (a) Energie des phonons optiques transverses mesurée à 75 et 300 K. (b) Intensité mesurée en fonction de l'énergie des phonons optiques transverses. Les positions des pics dans ces spectres (lignes verticales) donnent les points indiqués par des flèches noires dans (a). Les 3 pics correspondent à la création de phonons (énergie négative) et à l'annihilation de phonons (énergie positive). (c) Energie des phonons optiques transverses mesurés pour des températures supérieures à T_C et (d) inférieures à T_C où l'énergie des phonons augmente à nouveau en dessous de T_C . (e) Energie extrapolée des phonons optiques transverses représentée en fonction de la température. La ligne continue est un ajustement suivant la théorie des transitions de phase du second ordre de Landau. On voit que les phonons sont amollis près de la température de transition T_c [71].	65

- Figure II. 10. (a) Première zone de Brillouin du composé SnTe (lignes rouges) [59]. (b) Structure de bande électronique du composé SnTe calculée sans et avec couplage spin-orbite (le niveau de Fermi a été arbitrairement positionné à 0 eV) [82]. 66
- Figure II. 11. Représentation schématique des structures de bandes électroniques de PbTe et SnTe à température ambiante d'après Li et coll. [86]. 67
- Figure II. 12. Données obtenues par ARPES sur la surface clivée (001) de SnTe. (a) La première zone de Brillouin et la surface (001) correspondante de SnTe où Γ , L, X sont les points de symétrie dans le volume de la zone de Brillouin (3D), alors que Γ , X, M sont sur la surface (2D). Le plan miroir (110) est indiqué par la zone verte. Les deux points L (L_1 et L_2) sont projetés au même point X. (b) Cartographie ARPES mesurée avec une énergie de photons incidents $h\nu = 21,2$ eV à 30 K de la surface de la zone de Brillouin au niveau de Fermi E_F . (c) Intensité ARPES proche de E_F en fonction du vecteur d'onde. L'énergie de liaison mesurée le long de la coupe presque parallèle à la direction X-M traverse le point Λ_2 (une des flèches rouges sur la Figure (b)). (d) Intensité ARPES proche de E_F mesurée dans la direction Γ -X (flèche jaune de la Figure (b)). (e) Dispersions schématiques des bandes 2D près de E_F obtenues à partir des données des Figures (c) et (d) et représentant la structure caractéristique du double cône de Dirac [103]. 69
- Figure II. 13. Performances des matériaux thermoélectriques à base de SnTe récemment élaborés d'après [136]. 72
- Figure II. 14. Dépendance en température du coefficient Seebeck S des composés $Sn_{1+x}Te$ [143]. 75
- Figure II. 15. Coefficient Seebeck (ici appelé ν) en fonction de la concentration de trous apparente p^* de composés SnTe monocristallins d'après [147]. 76
- Figure II. 16. Evolution en température du coefficient de Hall R_H mesurée sur le composé polycristallin $Sn_{1+x}Te$ pour $x = 0,03$ [143]. 77
- Figure II. 17. Largeur de la bande interdite E_g et énergie de séparation $\Delta_{EVBL-\Sigma}$ calculées dans les composés $Sn_{26}ATe_{27}$ ($A = Ca, Sr, Ba, Mg, Mn, Cd, Zn, Hg$) [82] [117] [137] [143] [86] [153] [130]. 79
- Figure II. 18. (a) Schéma de la distorsion de la densité d'états électroniques $g(E)$. La ligne verte correspond à SnTe non dopé et le pic rouge correspond au composé SnTe dopé avec In ($E_F =$ énergie de Fermi). (b) Dépendance en énergie de la densité d'états de SnTe avec et sans In obtenus par calculs de structure de bande électroniques d'après [119]. 81

- Figure II. 19. Contribution de l'effet bipolaire sur la conductivité thermique du réseau en fonction de $1000T$ pour les composés SnTe et $\text{Sn}_{0,91}\text{Mn}_{0,09}\text{Te}$. Les lignes pointillées représentent un ajustement linéaire de $\kappa - \kappa_e$ entre 300 et 900 K. La déviation des points expérimentaux à haute température pour SnTe indique un effet bipolaire important [122]. 82
- Figure II. 20. Comparaison des valeurs les plus basses de la conductivité thermique de réseau κ_l mesurées dans des solutions solides [80] [119] [120] [130] [135] [137] [138] [143] et des composites [117] [119] [121] [123] [124] [142] [143] [145] [187] à base de SnTe. La ligne noire montre la valeur minimale de κ_l estimée pour SnTe par le modèle de Cahill [86] [186]. 83
- Figure II. 21. Représentation schématique de différents types de défauts ponctuels, (a) dopage avec un seul élément, (b) substitution croisée, (c) formation des lacunes dans le réseau, (d) dépendances en températures de κ_l pour chaque type de défaut ponctuel [119] [136] [141] [142]. 84
- Figure II. 22. Images de microscopie électronique à transmission obtenues sur les composés (a) $\text{Sn}_{0,96}\text{Sb}_{0,04}\text{Te}$ et (b) $\text{Sn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{Te}$ [121]. L'image (d) représente la transformée de Fourier rapide permettant de vérifier le caractère cristallin des précipités. 86
- Figure II. 23. (a) Dépendance en température du facteur de mérite ZT du composé $\text{Sn}_{0,86}\text{Mn}_{0,14}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0,05}$ comparée à d'autres compositions présentant un ZT élevé [123] [130] [80] [143] [190] [124] [145]. (b) Comparaison du facteur de mérite ZT avec ceux obtenus dans d'autres matériaux thermoélectriques [191] [192] [193][184] [194] [195]. 88

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau II. 1. Point de fusion congruent de SnTe selon différentes références bibliographiques</i>	54
<i>Tableau II. 2. Les différents types de défauts ponctuels présents dans les composés semi-conducteurs MN et leurs comportements électriques.</i>	55
<i>Tableau II. 3. Groupe d'espace et paramètre de maille du composé SnTe</i>	58
<i>Tableau II. 4. Valeurs des distances interatomiques (d) dans SnTe. N est le nombre de liaisons de l'atome A1 avec A2 [37].</i>	59
<i>Tableau II. 5. Valeurs de la température de transition de phase pour les différentes compositions stœchiométriques déterminées par Valassiades et Econoumou [50].</i>	60
<i>Tableau II. 6. Valeurs de la température de transition de phase en fonction de la concentration de porteurs d'après [53].</i>	60
<i>Tableau II. 7. Structure cristalline des différentes phases de SnTe: (a) α-SnTe, (b) β-SnTe et (c) γ-SnTe d'après [58].</i>	61
<i>Tableau II. 8. Propriétés thermoélectriques obtenues récemment sur des matériaux à base de SnTe.</i>	73

I. Introduction

Les alliages de tellure de plomb (PbTe) sont connus depuis longtemps comme d'excellents matériaux thermoélectriques pour des applications en génération d'électricité à des températures où le tellure de bismuth (Bi_2Te_3) ne peut plus être utilisé. Des études récentes ont indiqué que des valeurs très élevées de ZT pouvaient être atteintes en jouant sur la convergence des bandes de valence (ZT de l'ordre de 2,2 [1]). De plus, le composé PbTe possède une structure cristalline simple et cubique lui conférant des propriétés de transport isotropes [2]. Cependant, la présence de plomb rend problématique une commercialisation à grande échelle de dispositifs thermoélectriques contenant ce composé. La recherche de matériaux alternatifs présentant des propriétés de transport similaires mais ne possédant pas de Pb dans leur formule chimique représente par conséquent un enjeu majeur.

Dans ce contexte, les recherches se sont orientées récemment vers des composés binaires isostructuraux à PbTe tels que GeTe ou encore SnTe. Ce dernier, bien que présentant des similitudes avec PbTe au niveau de sa structure de bande, présente des performances thermoélectriques médiocres du fait de la présence d'une concentration élevée en lacunes de Sn. Pour cette raison, le composé SnTe a été délaissé dans les années 1960 et 1970 au profit de composés dans lesquels la chimie des défauts a pu être mieux maîtrisée.

Toutefois, la dernière décennie a vu une recrudescence importante des recherches sur ce composé et différentes stratégies visant à améliorer ses performances thermoélectriques à hautes températures ont été envisagées et étudiées. Ce composé, revisité également pour ses propriétés de nature topologique, s'est ainsi révélé être une alternative de choix au composé PbTe. Des progrès au niveau de sa synthèse et sur le contrôle de sa concentration de porteurs ont permis d'atteindre des valeurs maximales de ZT qui se situent entre 1,0 et 1,5 dans la gamme 800 – 900 K. Ces résultats ont démontré que ce composé possède une chimie riche qui étend de manière significative le champ d'investigation et ouvre de nombreuses perspectives pour optimiser ses propriétés thermoélectriques.

Ce chapitre a pour but de décrire de manière détaillée les propriétés cristallographiques, chimiques et physiques de ce composé binaire. Dans un premier temps, nous décrirons le diagramme de phase ainsi que la structure cristallographique de SnTe avec notamment son domaine de stabilité chimique et thermique. Puis, nous porterons une attention toute particulière à sa structure de bandes électroniques et aux similitudes/différences qui existent avec celle du composé PbTe. Une présentation succincte de ses propriétés topologiques et supraconductrices sera au cœur du paragraphe suivant avant de terminer avec une présentation des propriétés de

transport de SnTe et des stratégies employées jusqu'à présent pour améliorer ses performances thermoélectriques.

II. Propriétés générales de SnTe

Comme nous l'avons mentionné au Chapitre I, les composés binaires MX où M est un métalloïde (Pb, Sn) et X est un chalcogène (S, Se, Te) sont des composés semi-conducteurs IV-VI qui s'écartent généralement de la composition stœchiométrique par la création de défauts dans le réseau cristallin (lacunes, interstitiels et/ou défauts d'antisite) [3]. Comme nous allons le voir dans cette première partie, le composé SnTe ne fait pas exception à la règle et présente de manière systématique des lacunes sur le sous-réseau d'atomes d'étain.

II.1. Diagramme de phase du système Sn-Te

A la suite de la première étude du diagramme de phase binaire Sn – Te réalisée par Fay en 1907 [4], de nombreux auteurs ont revisité et précisé ce diagramme [5] [6] [7] [8] [9] [10] [11]. La Figure II. 1 représente le diagramme de phase du système Sn – Te déterminé à partir de calculs théoriques réalisés par Hsieh *et coll.* [12] [13]. Ce diagramme montre l'existence d'un seul composé défini autour de 50 at.% de Te (SnTe) et qui possède un domaine d'existence qui évolue avec la température. Le point de fusion congruent de SnTe conduit à deux états d'équilibre invariants. Le premier est un eutectique du côté riche en Te avec une composition de 85 at.% Te à environ 401°C déterminé expérimentalement par Biltz *et coll.* [8], Kobayashi *et coll.* [11], Leboutellier *et coll.* [7], Rakotomavo *et coll.* [9] et Kurosawa *et coll.* [5]. L'eutectique du côté riche en Sn a été calculé par Hsieh *et coll.* [13] et n'a pas été déterminé expérimentalement. Il est situé à une température presque identique à la température de fusion de l'étain pur (231,5 °C) [14]. Les températures de fusion de Sn et de Te sont de 231,96 et 449,57°C, respectivement [15]. Les travaux expérimentaux réalisés par différents auteurs [7] [8] [9] [11] [16] [17] sont en bon accord avec le liquidus du système Sn – Te calculé par Hsieh *et coll.* [13] et Sharma *et Chang* [12].

La partie du diagramme de phase qui nous intéresse plus particulièrement est le domaine d'homogénéité ou d'existence du composé SnTe. Ce domaine ne s'étend que du côté riche en Te par rapport à la composition stœchiométrique 50:50 [6] [18] [19] [20] [21]. Un agrandissement de cette zone (Figure II. 2) met en évidence un domaine d'existence dans lequel

la composition en tellure varie de 50,1 à 51,1 at.%. Le point de fusion congruent apparaît à 806°C pour une composition de 50,4 at. % Te (tableau II. 1). Les écarts à la stœchiométrie idéale « 50-50 » sont dus essentiellement à la présence de défauts chargés dans le réseau cristallin comme nous le verrons dans le paragraphe suivant. La composition chimique de ce matériau devrait par conséquent être décrite rigoureusement par la formule chimique Sn_{1-y}Te . Cependant, il est d'usage dans la littérature de conserver la formule stœchiométrique SnTe. Différentes méthodes ont été utilisées pour sonder le domaine d'existence de SnTe en fonction de la température. Si les résultats obtenus par Krebs et coll. [22], Umeda et coll. [23], Glukhich et coll. [24] et Shelimova et coll. [18] sont basés sur des techniques métallographiques, Brebrick et coll. [6] [19] [25] [26] ont utilisé des mesures de la concentration de porteurs de charge par effet Hall sur des échantillons préparés dans des conditions d'équilibre thermodynamique par une technique de recuit de saturation.

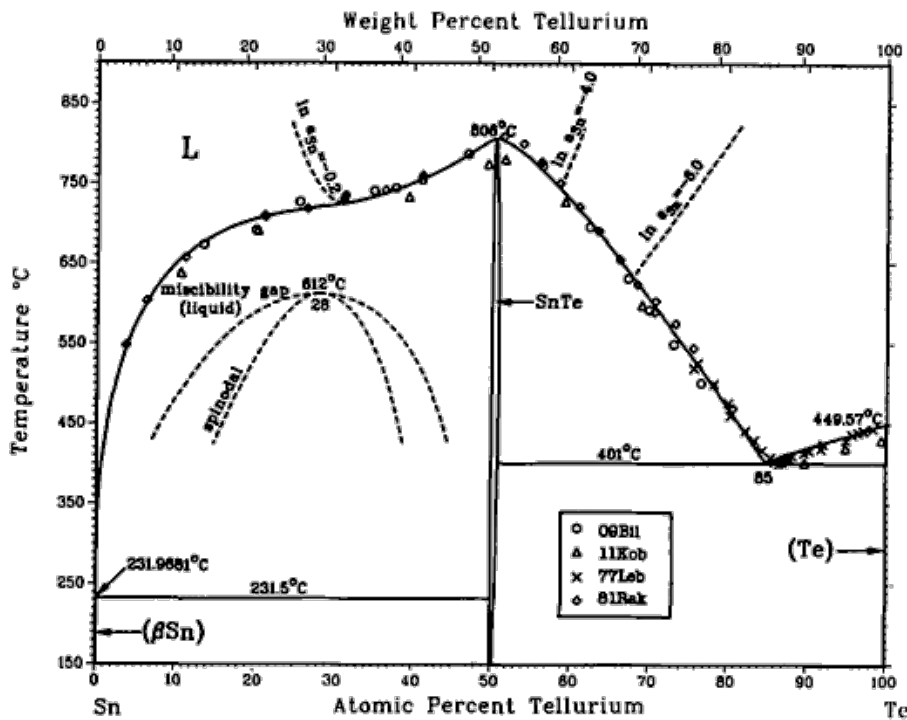


Figure II. 1. Diagramme de phase du système Sn-Te représenté en ligne continue d'après Hsieh et coll. [12] et comparé à d'autres résultats expérimentaux [13].

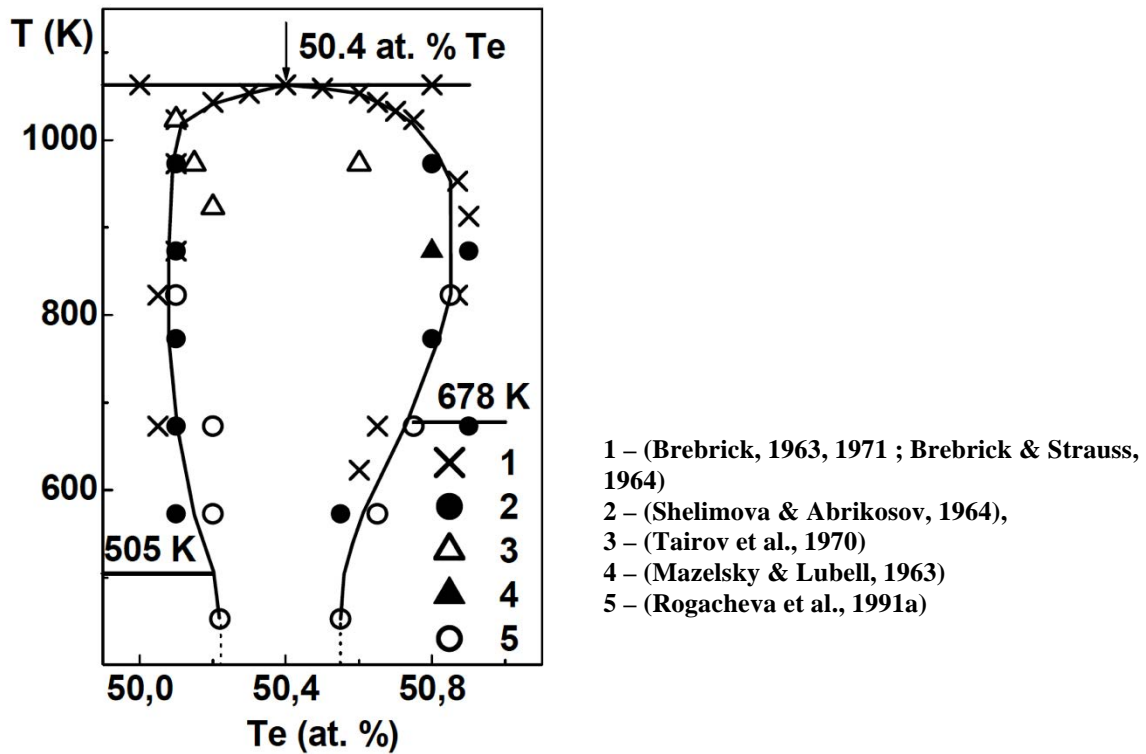


Figure II. 2. Domaine d'homogénéité du composé intermédiaire SnTe [27].

Composition (at. % Te)	Température (°C)	Référence
50,9	804	[23]
50,4	806	[6] [19]
50,44	806	[12]

Tableau II. 1. Point de fusion congruent de SnTe selon différentes références bibliographiques

II.2. Défauts ponctuels majoritaires dans le composé SnTe

Les composés IV-VI MN où M est un élément métalloïde (Sn, Pb) et N un élément chalcogène (Te, Se, S) sont des composés semi-conducteurs qui s'écartent de la composition stœchiométrique par la création de défauts dans le réseau. Ainsi, un excès de métal M se réalisera soit par la présence d'interstitiel de métal M (cf. Tableau II.2), soit par la création de lacunes sur le sous-réseau chalcogène N , un excès de chalcogène créera alors des interstitiels de chalcogène N ou des lacunes sur le sous-réseau métal M .

Ces défauts natifs responsables des écarts à la stœchiométrie agissent comme donneurs ou accepteurs [3] [28]. Expérimentalement, les composés présentant un excès de métal M ont une conductivité électrique de type n , tandis que les composés présentant un excès de chalcogène N présentent une conductivité électrique de type p . Les interstitiels de chalcogène et les lacunes de métal sont alors assimilées à des défauts accepteurs ; les interstitiels de métal et les lacunes de chalcogène sont eux considérés comme des défauts donneurs. De plus, on admet généralement que tous ces défauts sont ionisés. Les deux dernières lignes du tableau II.6 se rapportent à des défauts d'anti-structure, défauts qui n'ont jamais été observés dans les composés MN étant donné la forte ionicité des liaisons atomiques et la différence de taille des ions [29] [30] [31]. Notons que dans les composés chalcogènes V-VI de type Bi_2Te_3 , les défauts d'anti-structure sont les défauts majoritaires en raison de la faible différence d'électronégativité entre les atomes de Bi et de Te.

Type de défaut ponctuel	Comportement électrique	Composition
Lacune N	Donneur	Excès de M
Interstitial M	Donneur	Excès de M
Lacune M	Accepteur	Excès de N
Interstitial N	Accepteur	Excès de N
M sur un site N	Accepteur	Excès de M
N sur un site M	Donneur	Excès de N

Tableau II. 2. Les différents types de défauts ponctuels présents dans les composés semi-conducteurs MN et leurs comportements électriques.

Le composé SnTe présentant toujours un excès de tellure dans tout son domaine d'existence a un comportement électrique accepteur (type p). Les seuls défauts que l'on puisse envisager dans ce cas sont les lacunes de Sn ou des interstitiels de tellure, tous les deux accepteurs. Les travaux de Brebrick [6] et Mazelsky et Lubell [32] ont montré que les défauts lacunaires en Sn (V_{Sn}) permettent de rendre compte de la dépendance du paramètre de maille et de la densité en fonction de la concentration en tellure. Les lacunes d'étain sont donc les défauts majoritaires acceptés dans la littérature pour SnTe. Ces défauts sont en outre chargés. Leur degré d'ionisation a été étudié par Brebrick et Strauss [19] en exploitant le diagramme ternaire ($P - T - x$) de $Sn_{1-x}Te_x$ ($x \sim 0,5$), représenté à la Figure II. 3, qui donne la pression partielle de Te_2 en équilibre avec le solide en fonction de l'inverse de la température pour

différentes teneurs x en Te. En considérant les lacunes d'étain comme les défauts majoritaires et en exploitant l'équation de formation de ces défauts et la loi d'action de masse associée, ils ont mis en évidence que les lacunes d'étain sont doublement ionisées. L'analyse de mesures d'effet Hall faites sur le composé $\text{Sn}_{1-x}\text{Te}_x$ conduit aux mêmes conclusions [6] [19] [25] [33] [34] [35]. Ainsi, les lacunes de Sn, défauts majoritaires, provoquent la modification de la composition de $\text{Sn}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x \sim 0,5$) (tout en maintenant la structure cubique NaCl) ; leur concentration $[V_{\text{Sn}}]$ peut être calculée en fonction de la fraction atomique x de Te par [25] :

Equation II. 1 :

$$[V_{\text{Sn}}] = 2S \frac{x - 1/2}{x} \sim 4S(x - 1/2)$$

où S est le nombre de sites de Sn (ou Te) par cm^3 ; en prenant $S = 1,58 \cdot 10^{22}/\text{cm}^3$ l'équation II. 1 a s'écrit :

Equation II. 2 :

$$[V_{\text{Sn}}] \sim 6,32 \cdot 10^{22}(x - 1/2)$$

La concentration de trou p est directement donnée par :

Equation II. 3 :

$$p = 2[V_{\text{Sn}}]$$

si le degré d'ionisation des lacunes de Sn est deux.

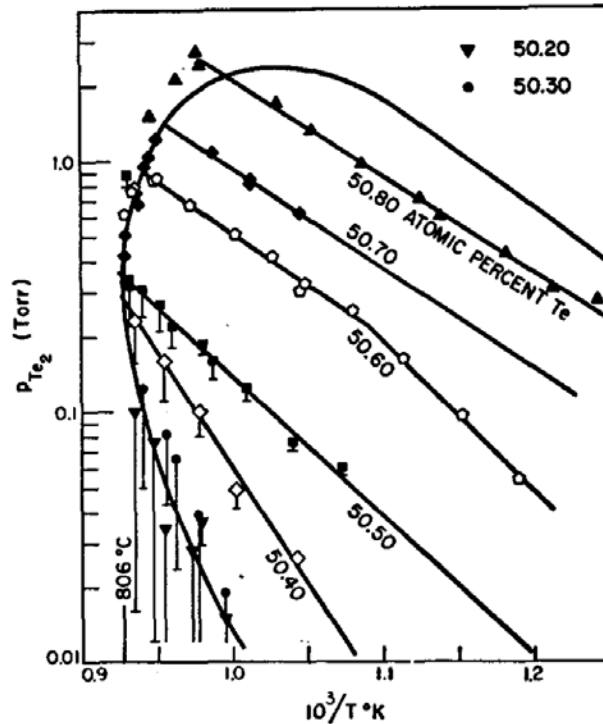


Figure II. 3. Diagramme Pression - Température - Composition du composé SnTe d'après Brebrick et Strauss [19].

II.3. Cristallographie du composé SnTe

II.3.1. Structure cristalline

Le composé SnTe cristallise dans une structure cubique à face centrée (CFC) de type NaCl parfois dénotée β -SnTe. La structure cristalline est formée par deux sous-réseaux CFC interpénétrés. Ces derniers sont composés par des atomes de Sn et de Te qui sont reliés par des liaisons à caractère iono-covalent (Figure II. 4). Chaque atome de Sn présente un environnement octaédrique formé par six voisins de Te [36]. SnTe peut donc être considéré comme un arrangement *close - packed* de SnTe_6 . Le tableau II. 4 regroupe les distances interatomiques de SnTe [37] [38] [39].

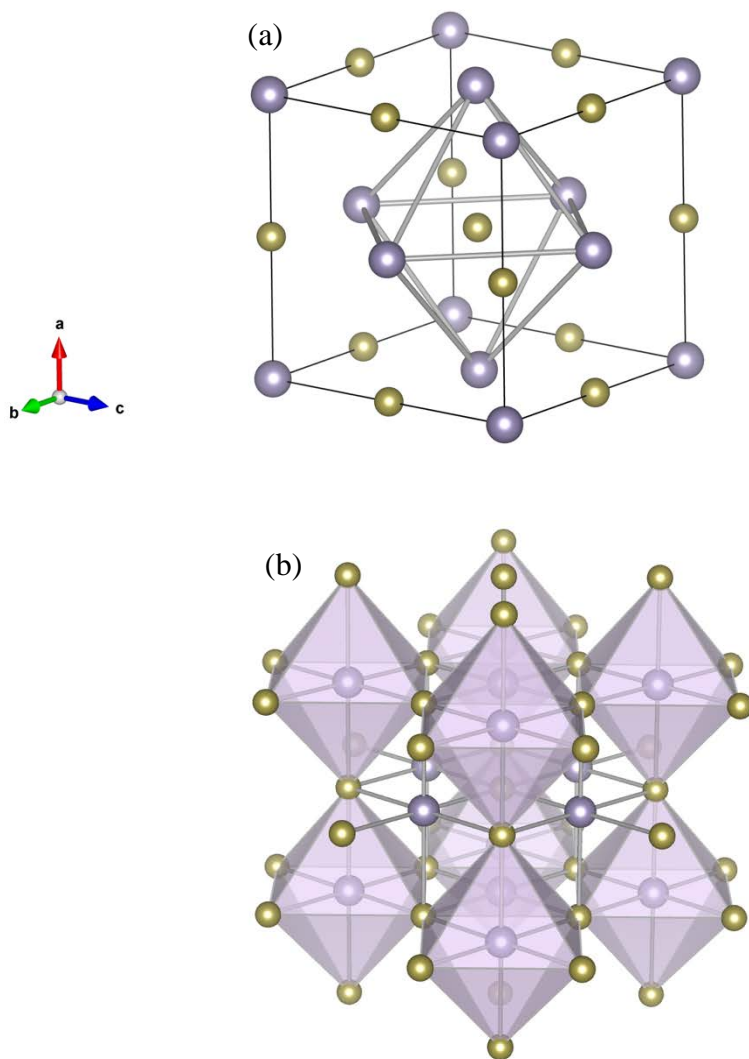


Figure II. 4. (a) Structure cristalline cubique de SnTe [37], les atomes de Sn sont représentés en violet et les atomes de Te en jaune or. Les octaèdres formés par les atomes de Te au centre desquels sont situés les atomes de Sn sont représentés sur la Figure (b).

Système cristallin	Cubique	Référence
Symétrie du groupe d'espace	Fm $\bar{3}$ m	
Paramètre de maille	6,318 Å	[40]
	6,312 Å	[37]
	6,3268 Å	[25]
	6,303 Å	[41]
	6,32 Å	[42]

Tableau II. 3. Groupe d'espace et paramètre de maille du composé SnTe

Composé	A1 – A2	d (Å)	N
SnTe	Sn – Te	3,16	6
	Sn – Sn	4,46	16
	Te – Te	4,46	16

Tableau II. 4. Valeurs des distances interatomiques (d) dans SnTe. N est le nombre de liaisons de l'atome A1 avec A2 [37].

II.3.2. Structure cristalline à basse température

Plusieurs études ont indiqué la présence d'une transition structurale en dessous d'environ 100 K faisant passer la structure d'une symétrie cubique à une symétrie rhomboédrique non centrosymétrique [43] [44] [45]. De manière notable, la température à laquelle cette transition intervient dépend de la teneur en Te ou bien, de manière équivalente, de la concentration en lacunes de Sn, une augmentation de celle-ci se traduisant par une diminution de la température de transition. Cette transition est équivalente à celle observée dans le composé binaire GeTe. Bien que les premières études n'aient pas convergé vers un consensus quant à la température à laquelle la transition se produit [46] [47] [48], plusieurs auteurs ont néanmoins observé des anomalies sur différentes propriétés physiques telles que le coefficient de dilatation thermique par exemple [49].

En 1975, Valassiades et Econoumou [50] ont étudié la transformation de phase de SnTe sur des monocristaux en combinant plusieurs techniques dont des mesures galvanomagnétiques. Cette étude s'est basée sur des mesures similaires antérieures faites sur GeTe [46] [43] [44] [45] [50]. Le principe de l'étude élaborée par Valassiades et Econoumou [50] repose sur une méthode proposée par Van der Pauw et modifiée par Wasscher [51]. Cette dernière consiste à mesurer deux résistances électriques R_1 et R_2 dans deux directions perpendiculaires. A température ambiante, le rapport R_1/R_2 est égal à l'unité pour des échantillons isotropes. Pour la structure cubique de SnTe, $R_1/R_2 = 1,008$ quelle que soient les deux directions perpendiculaires considérées. Cette légère déviation par rapport à 1 a cependant été attribuée aux erreurs expérimentales [51]. La Figure II. 8 montre quelques valeurs expérimentales issues de l'étude de Valassiades et Econoumou [50], obtenues sur trois monocristaux de SnTe présentant des compositions chimiques différentes, c'est-à-dire avec des concentrations de porteurs de charge différentes (Figure II. 5). La concentration de porteurs p , déterminée à partir de mesures d'effet Hall, est de l'ordre de 10^{21} cm^{-3} pour tous les composés,

en accord avec les valeurs obtenues par Brebrick [6]. Les directions cristallographiques $[1\bar{1}\bar{2}] - [1\bar{1}1]$ et $[\bar{1}1\bar{2}] - [1\bar{1}\bar{1}]$ qui devraient être équivalentes pour une symétrie cubique présentent des comportements électriques différents à basse température. Par conséquent, ces résultats mettent en évidence que le composé β -SnTe présente bien un changement de symétrie en dessous d'une certaine température [50] [52] [53]. Des mesures complémentaires par analyse thermique différentielle [50], de diffraction des rayons X selon la direction $[111]$ [54], de diffusion des neutrons [52], de spectroscopie Raman [49] [89] et de chaleur spécifique [56] ont toutes confirmé ce résultat.

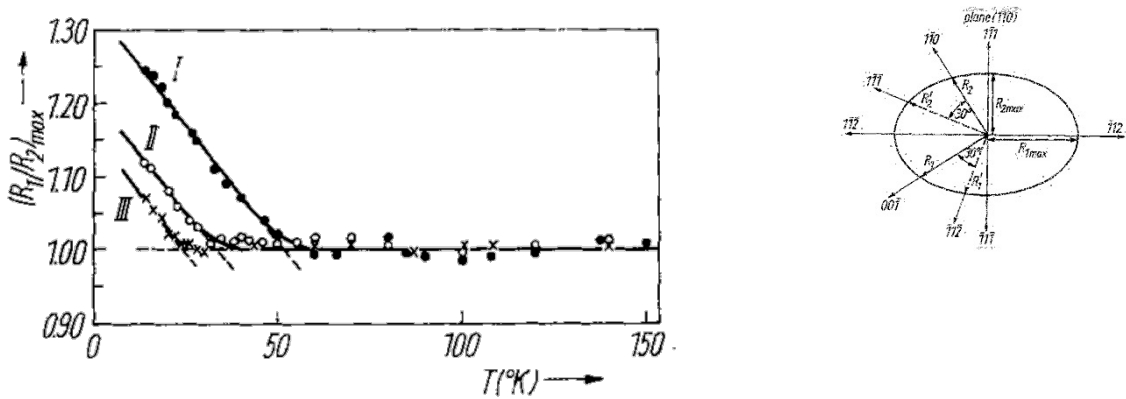


Figure II. 5. Dépendance en température du rapport des résistances électriques R_1/R_2 de SnTe dans le plan $[110]$ pour trois échantillons monocristallins ayant des compositions différentes [50].

Composé	I : $Sn_{49,3}Te_{50,7}$	II : $Sn_{49,6}Te_{50,4}$	III : $Sn_{50,2}Te_{49,8}$
Température de transition T_c	51,8 K	33,0 K	24,4 K

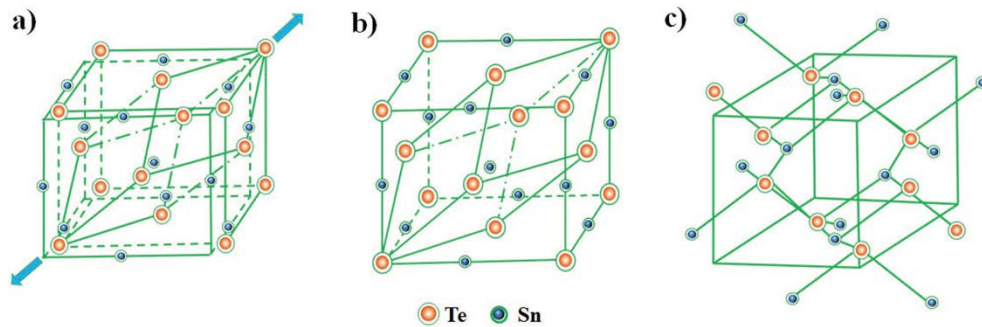
Tableau II. 5. Valeurs de la température de transition de phase pour les différentes compositions stœchiométriques déterminées par Valassiades et Econoumou [50].

Concentration des porteurs (cm^{-3})	$1,3 \times 10^{21}$	5×10^{20}	$1,2 \times 10^{20}$
Température de transition T_c (K)	Pas de transition	50	97,5

Tableau II. 6. Valeurs de la température de transition de phase en fonction de la concentration de porteurs d'après [53].

II.3.3. Structure cristalline à haute pression

A haute pression, Kafalas et Mariano [57] ont montré que la structure cubique β -SnTe se transforme en une structure orthorhombique dénotée γ -SnTe qui présente une structure analogue à celle des composés SnS et SnSe. Le tableau II. 7 regroupe les principales caractéristiques cristallographiques des trois structures possibles de SnTe.



Nom	α -SnTe type As	β -SnTe type NaCl	γ -SnTe type GeS
Structure cristalline	Rhomboédrique	Cubique	Orthorhombique
Groupe d'espace	$R\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Pnma$
Paramètres de maille	$a = 6,325 \text{ \AA}$ $\alpha = 89,895^\circ$	$a = 6,3268 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$	$a = 11,95 \text{ \AA}$ $b = 4,37 \text{ \AA}$ $c = 4,48 \text{ \AA}$
Référence	[50]	[25]	[50] [54]

Tableau II. 7. Structure cristalline des différentes phases de SnTe: (a) α -SnTe, (b) β -SnTe et (c) γ -SnTe d'après [58].

II.3.4. Transition ferroélectrique

L'étude cristallographique plus détaillée réalisée par Littlewood *et coll.* [59] a révélé que le changement de structure cristalline observée à basse température est lié à un déplacement des deux sous-réseaux de Sn et Te les uns par rapport aux autres selon la direction [111]. Ces résultats ont permis de mieux comprendre l'origine de cette transition en utilisant la théorie de

valence [60] [61] [62] et de montrer l'effet de l'ionicté des liaisons chimiques sur la distorsion cubique – rhomboédrique à partir de la théorie du 'mode mou'. Cette théorie s'appuie sur l'existence d'un mode de vibration des phonons optiques transverses (TO) qui s'accompagne d'une oscillation de la polarisation. A mesure que la température diminue, la fréquence des phonons baisse, et la vibration ralentit. On parle de ramollissement du mode de vibration. A la température critique, la fréquence des phonons s'approche de zéro, ce qui signifie que la structure paraélectrique devient instable. Le cristal bascule alors dans une phase ferroélectrique qui s'accompagne d'une distorsion du réseau cristallin [63] [64]. La ferroélectricité correspond à la propriété que présente certains matériaux de posséder une polarisation électrique spontanée. Il est essentiel de noter qu'un cristal ne peut pas être ferroélectrique si sa structure possède un centre de symétrie c'est-à-dire si la structure est centrosymétrique (cas de β -SnTe). La distorsion observée dans SnTe est due aux atomes de Sn qui s'éloignent légèrement du centre des octaèdres formés par les atomes de Te ce qui induit l'apparition de la phase rhomboédrique non centrosymétrique. La température de transition est appelée température de Curie T_C [65]. Suite à des études par diffusion élastique des neutrons, Iizumi *et coll.* [52] et Komatsubara *et coll.* [66] ont relié cette transformation de phase à l'apparition d'une phase ferroélectrique dans le composé SnTe. De même, Clarke *et coll.* [67] ont montré par des mesures de diffraction des rayons X réalisées sur des alliages SnTe – GeTe, qu'il existe une transition du second ordre dans des échantillons riches en Sn.

Des études de dispersion des phonons par diffusion inélastique des neutrons sur monocristal ont été réalisées par Pawley *et coll.* [68] et plus récemment par Li *et coll.* [69]. Ces études ont observé un amollissement de la branche des phonons optiques transverses au centre de la première zone de Brillouin Γ , de manière similaire aux observations réalisées sur les composés $Pb_{1-x}Sn_xTe$ par Dolling *et coll.* [70]. Cependant, bien que l'amollissement dépende fortement de la température, les énergies des phonons ne sont jamais nulles ou proches de zéro même aux plus basses températures. Par conséquent, ces auteurs ont suggéré que les composés SnTe et $Pb_{1-x}Sn_xTe$ s'approchaient bien d'une transition ferroélectrique mais sans jamais la traverser.

Pour déterminer si SnTe possède vraiment un comportement ferroélectrique, O'Neill *et coll.* [71] ont récemment montré, à partir d'un changement de la pente de la résistivité électrique mesurée, que la température de transition structurale est $T_C = 75$ K (Figure II. 6) et qu'elle s'accompagne bien d'une diminution de l'énergie des phonons [71] [72] [73].

La dispersion des phonons calculée à 300 K dans la première zone de Brillouin pour le composé cubique SnTe et comparée aux résultats expérimentaux de O'Neill *et coll.* [71] est

représentée Figure II. 7. Cawly *et coll.* [74] ont obtenu des variations similaires avec des mesures de diffusion inélastique des neutrons au-delà de la température de transition.

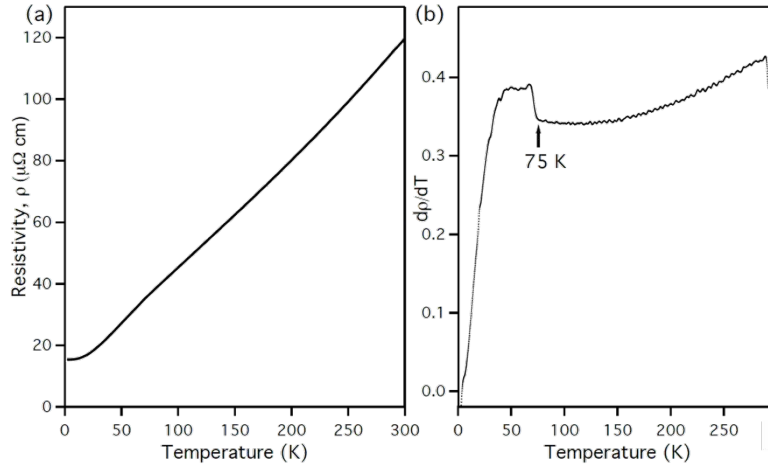


Figure II. 6. Dépendance en température de la résistivité (a) et de la dérivée de la résistivité électrique (b) en fonction de la température d'après [71].

Les calculs obtenus pour la diffusion des phonons dans une structure rhomboédrique à $T = 0$ K ainsi que les mesures expérimentales à 75 K sont schématisés dans la Figure II. 8. O'Neill *et coll.* ont trouvé qu'il n'y a pas de changement des constantes élastiques expérimentales entre 300 K et 75 K [71]. Ceci est en accord avec des mesures précédentes [75] [76]. La seule dépendance en température observable est celle du mode TO au voisinage du centre Γ de la zone de Brillouin (lignes rouges).

Des mesures expérimentales de l'énergie des phonons optiques transverses à $T_c = 75$ K, en dessous et au-dessus de T_c sont représentées dans la Figure II. 9. A $T_c = 75$ K, on voit clairement une diminution de l'énergie des phonons au voisinage du point Γ de la zone de Brillouin. La Figure II. 9c confirme la théorie de l'amollissement qui augmente en refroidissant jusqu'à T_c tandis que la Figure II. 9d montre que les phonons récupèrent leur énergie en refroidissant en dessous de T_c . Comme nous l'avons mentionné précédemment, cette transition continue est du 'second ordre' d'après des mesures de la chaleur spécifique réalisées par Hatta et Kobayashi [56]. Ceci est confirmé par O'Neill *et coll.* dans la Figure II. 9e. Elle montre une diminution linéaire complet de l'énergie des phonons optiques transverses extrapolée $(E_{TO}(\Gamma))^2$ qui devient presque nulle à la température T_c . La ligne de l'énergie tracée $(E_{TO}(\Gamma))^2$ est un ajustement basé sur la théorie de Landau [75] en supposant que le rapport

$\frac{d(E_{TO}(\Gamma))^2}{dT} = -2$ en dessous et en dessus de T_c . Un tel ramollissement est très rare dans le cas des transitions ferroélectriques [71].

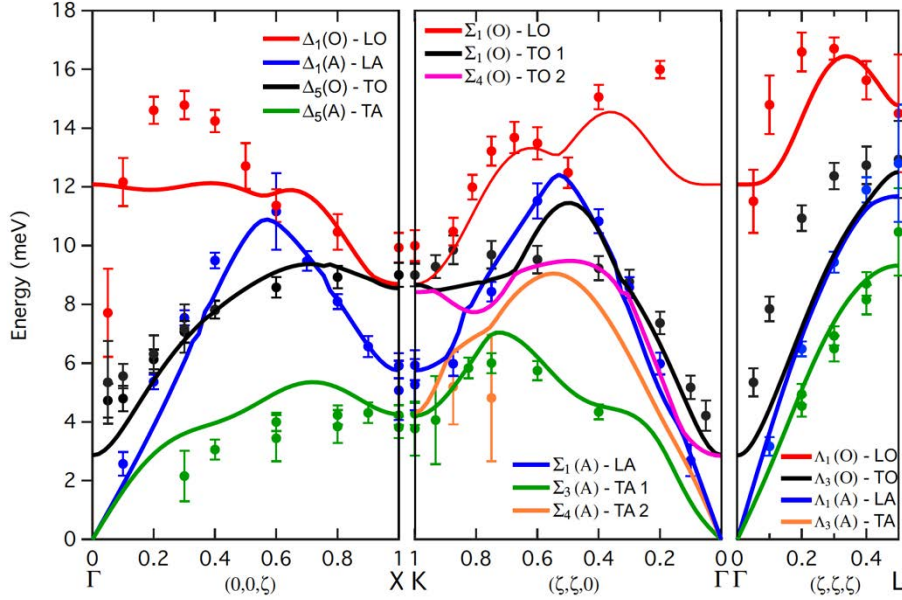


Figure II. 7. Dispersion des phonons du composé SnTe à 300 K au niveau de la zone de Brillouin. Les points marqueurs sont les mesures expérimentales à partir du transfert de l'énergie d'annihilation des phonons. Les lignes sont calculées à partir des courbes de dispersion de phonons pour un SnTe CFC à 300 K [71].

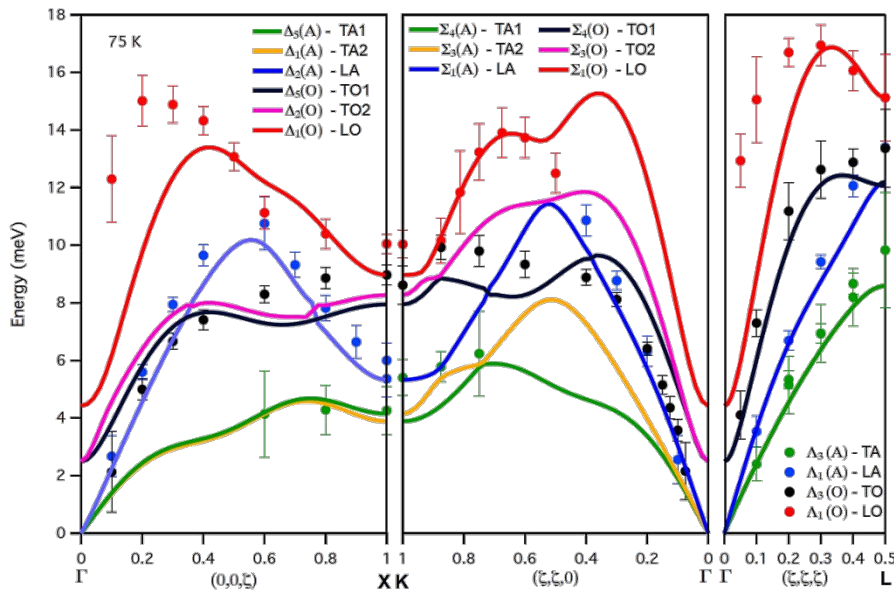


Figure II. 8. Courbes de dispersion des phonons du composé SnTe mesurées à $T = 75$ K (points). Les lignes représentent les calculs réalisés pour une structure cristalline rhomboédrique [71].

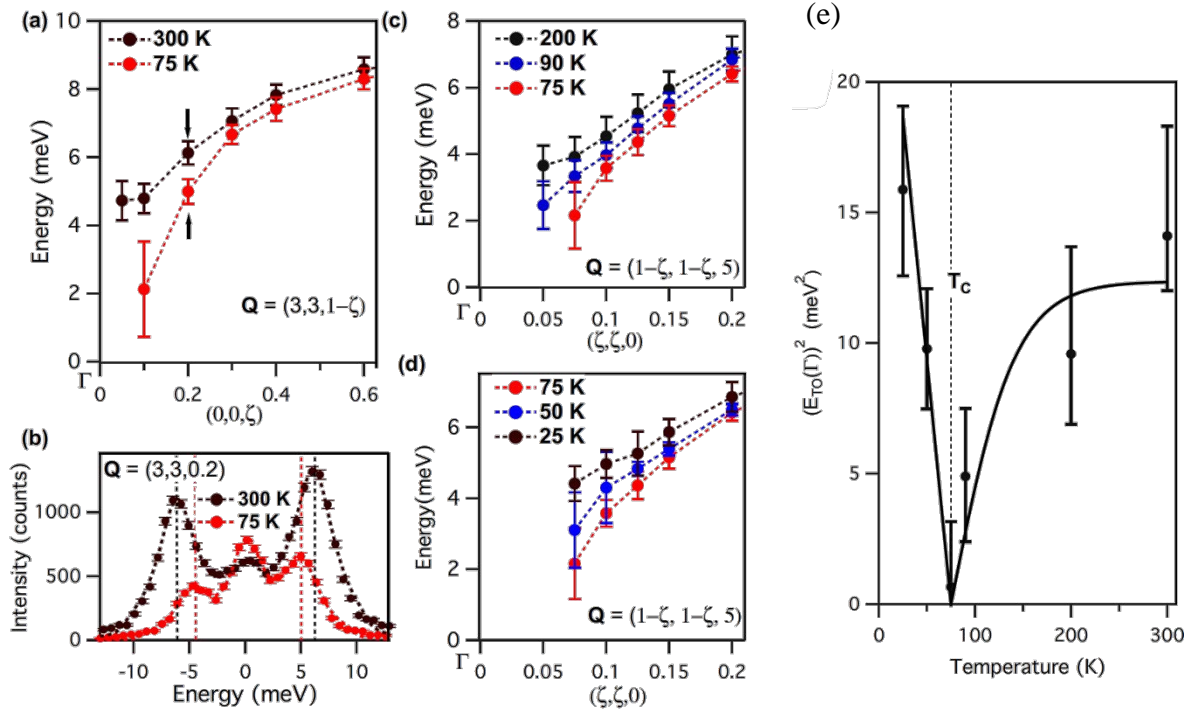


Figure II. 9. (a) Energie des phonons optiques transverses mesurée à 75 et 300 K. (b) Intensité mesurée en fonction de l'énergie des phonons optiques transverses. Les positions des pics dans ces spectres (lignes verticales) donnent les points indiqués par des flèches noires dans (a). Les 3 pics correspondent à la création de phonons (énergie négative) et à l'annihilation de phonons (énergie positive). (c) Energie des phonons optiques transverses mesurés pour des températures supérieures à T_c et (d) inférieures à T_c où l'énergie des phonons augmente à nouveau en dessous de T_c . (e) Energie extrapolée des phonons optiques transverses représentée en fonction de la température. La ligne continue est un ajustement suivant la théorie des transitions de phase du second ordre de Landau. On voit que les phonons sont amollis près de la température de transition T_c [71].

II.4. Structure de bandes électroniques

La Figure II. 10a illustre la première zone de Brillouin du composé cubique SnTe où la nomenclature des principales directions cristallographiques est notée. Les courbes de dispersion électronique calculées selon ces directions sont représentées Figure II. 10b. La première observation de la structure de bandes du composé SnTe a été effectuée en 1966 par Dimmock *et coll.* [77] par des expériences de photoluminescence qui ont démontré la présence d'une bande interdite directe (E_g) de 0,18 eV. Deux ans plus tard, Rogers [78] a trouvé que la structure électronique des bandes de valence de SnTe est principalement composée de deux bandes de valence. Une première bande non-parabolique appelée bande de valence légère est située au point L de la zone de Brillouin tandis que la deuxième bande de valence lourde parabolique est

située au point Σ . Littlewood *et coll.* [59] ont trouvé que l'énergie $\Delta E_{VB_{L-\Sigma}}$ séparant les deux bandes de valence est égale à 300 meV à température ambiante.

Les calculs de structure de bandes électroniques du composé SnTe, calculées avec et sans couplage spin-orbite (*SOC Spin Orbit Coupling*, cf. Figure II. 10b), montrent que la bande interdite directe calculée en présence du couplage est de 110 meV au point L . Bien que cette valeur soit cohérente avec des calculs antérieurs (110 meV [79] et 120 meV [80]), elle demeure inférieure à celle observée expérimentalement et égale à 180 meV [6] [81] [78] [77]. De la même manière, l'énergie de séparation $\Delta E_{VB_{L-\Sigma}}$ entre les deux bandes de valence lourde (point Σ) et légère (point L) calculée avec couplage est de 240 meV, soit légèrement inférieure à la valeur expérimentale 300 meV [6] [81] [78] [82]. De plus, les calculs ne prenant pas en compte le couplage spin-orbite conduisent à une valeur de E_g nettement plus faible (40 meV) alors que la valeur de $\Delta E_{VB_{L-\Sigma}}$ est relativement surestimée (360 meV). Ces résultats indiquent que la prise en compte du couplage spin-orbite est essentiel dans le composé SnTe afin d'obtenir un meilleur accord entre théorie et expérience. Nous verrons dans la suite que ce couplage n'est pas sans conséquence et implique des propriétés de nature topologique.

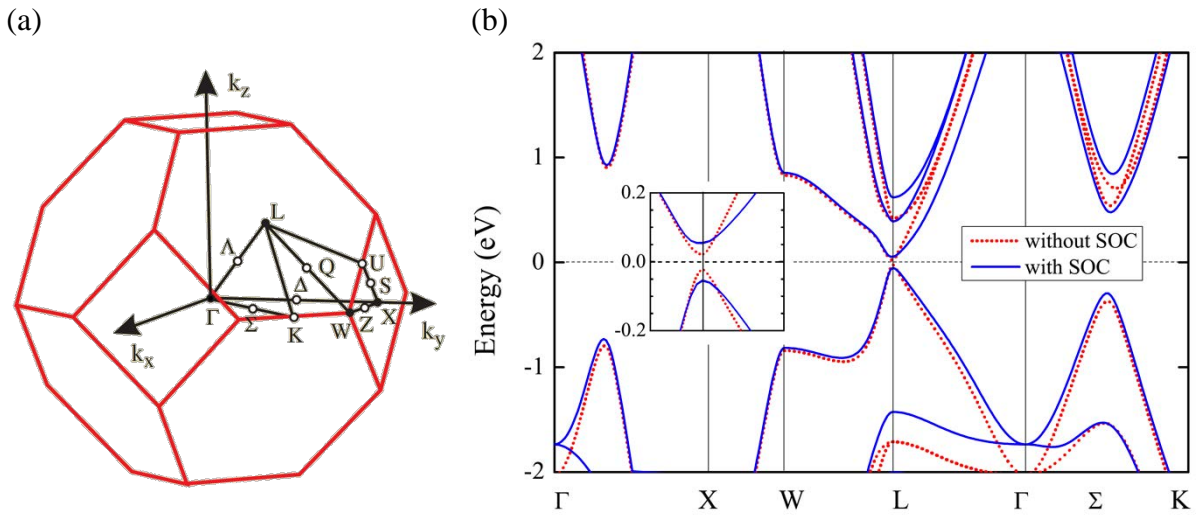


Figure II. 10. (a) Première zone de Brillouin du composé SnTe (lignes rouges) [59]. (b) Structure de bande électronique du composé SnTe calculée sans et avec couplage spin-orbite (le niveau de Fermi a été arbitrairement positionné à 0 eV) [82].

La structure de bandes électroniques de SnTe est très similaire à celle de PbTe, comme illustré Figure II. 11. Dans SnTe, l'énergie de séparation $\Delta E_{VB_{L-\Sigma}}$ entre les deux bandes de valence est cependant plus élevée que dans PbTe. De nombreuses études ont montré que les bonnes performances thermoélectriques obtenues dans le composé PbTe sont principalement dues à la contribution de la bande de valence lourde aux propriétés de transport. En effet, la convergence des deux bandes de valence conduit à une augmentation du nombre de vallées dégénérées N_V et, par conséquent, à une augmentation de la masse effective de densité d'états m_{DE}^* [83] [84] [85]. Le pouvoir thermoélectrique étant proportionnel à m_{DE}^* , la convergence de ces deux bandes implique une augmentation importante du facteur de puissance et donc des valeurs de ZT . L'écart plus important entre les deux bandes dans le composé SnTe indique que la contribution de la seconde bande ne sera importante que pour des concentrations de trous élevées ou bien seulement à haute température pour des concentrations de trous plus faibles. Comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, la présence de ces deux bandes est une caractéristique importante pour comprendre l'évolution des propriétés de transport du composé SnTe en fonction de la température, que ce soit avec ou sans substitution.

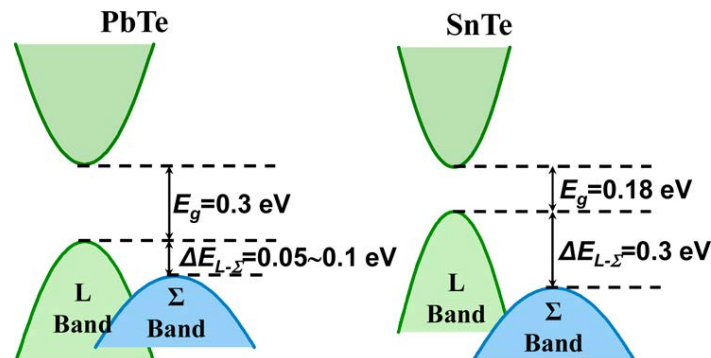


Figure II. 11. Représentation schématique des structures de bandes électroniques de PbTe et SnTe à température ambiante d'après Li et coll. [86].

II.5. SnTe : un isolant topologique cristallin

Si ce composé a fait l'objet de nombreuses études pour ses propriétés thermoélectriques, il a également suscité un vif intérêt au cours des dernières années d'un point de vue fondamental. La présence d'un fort couplage spin-orbite confère à ce composé des propriétés non triviales liées à la topologie de sa structure de bandes. Afin de mieux comprendre ces propriétés, nous allons commencer par revenir sur la découverte et les propriétés de cette nouvelle classe de matériaux.

De manière générale, si l'on considère que les matériaux peuvent être classés selon leurs propriétés électriques, il est alors possible de distinguer deux grandes familles : les isolants et les conducteurs électriques. Si dans ces derniers des déplacements de charge sont possibles lorsque l'on impose une différence de potentiel, dans les seconds, en revanche, aucune charge mobile ne permet le transport du courant. Le classement des matériaux dans l'une de ces deux familles s'explique par la structure de bandes des solides issues de l'application de la mécanique quantique aux solides. Cette dernière décrit les propriétés de l'électron par une fonction d'onde $\Psi_{\vec{k}}$ soulignant les symétries de translation du cristal. Dans ce cas, un isolant est un matériau dont les bandes d'énergie sont soit complètement remplies soit complètement vides. Un conducteur est à l'inverse un matériau dont les bandes ne sont que partiellement remplies. Cependant, cette image simplifiée est fort réductrice et ne décrit pas entièrement la diversité des propriétés électroniques rencontrées dans un certain nombre de matériaux exotiques. Par exemple, cette image ne tient pas compte des propriétés de la fonction d'onde $\Psi_{\vec{k}}$ aux bords de la zone de Brillouin du cristal. La découverte de l'Effet Hall Quantique Entier (EHQE) est venue apporter une preuve expérimentale qui contredit de manière spectaculaire la classification précédente. En effet, sous l'application d'un champ magnétique [87] [88], certains matériaux ont la possibilité d'être isolants à l'exception de leur surface qui reste métallique [89] [90]. Cette propriété intrinsèque ne dépend pas de la structure de bandes elle-même mais des propriétés topologiques de la fonction d'onde $\Psi_{\vec{k}}$. Ces propriétés topologiques particulières ont conduit à l'introduction d'une nouvelle catégorie de matériaux dénommés isolants topologiques. Un isolant topologique se caractérise par la présence d'une bande interdite à l'instar d'un isolant qui coexiste avec des états de surface métalliques qui sont protégés par une symétrie de renversement du temps [91] [92]. Ce nouvel état électronique de la matière a été récemment observé à la surface de certains semi-conducteurs à faible gap comme par exemple dans les composés de type Bi_2Te_3 , bien connu en thermoélectricité. Plusieurs facteurs permettant l'existence de ces états sont notamment la symétrie du cristal et la présence d'un fort couplage spin-orbite conduisant à l'inversion des états électroniques qui contribuent aux bandes de valence et de conduction [93] [94] [95].

La découverte des isolants topologiques a stimulé la recherche d'autres états topologiques protégés par d'autres symétries [96] [97] [98] [99] [100]. Parmi ceux-ci, un nouvel ordre topologique qualifié d'isolant topologique cristallin (TCI) a été observé pour la première fois dans le composé SnTe [101]. La structure électronique de cet état topologique présente des propriétés originales où les états de surface métalliques sont protégés par une symétrie miroir

naturellement présente dans le cristal [102]. Hsieh *et coll.* [101] ont prédit que l'état au niveau de la surface {001} devait présenter une structure particulière avec la présence d'un double cône de Dirac proche des points \bar{X} de la zone de Brillouin [101] (Figure II. 12). Cette prédiction a été vérifiée expérimentalement par spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES) qui a démontré l'existence d'une bande métallique de surface dont la forme est bien celle d'un cône de Dirac [103] (Figure II. 12). Un tel état de surface est absent dans les matériaux analogues tel que le tellure de plomb (PbTe), conformément aux prédictions théoriques. Depuis cette découverte, des propriétés topologiques similaires ont été observées dans le composé $\text{Pb}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{Te}$ [104].

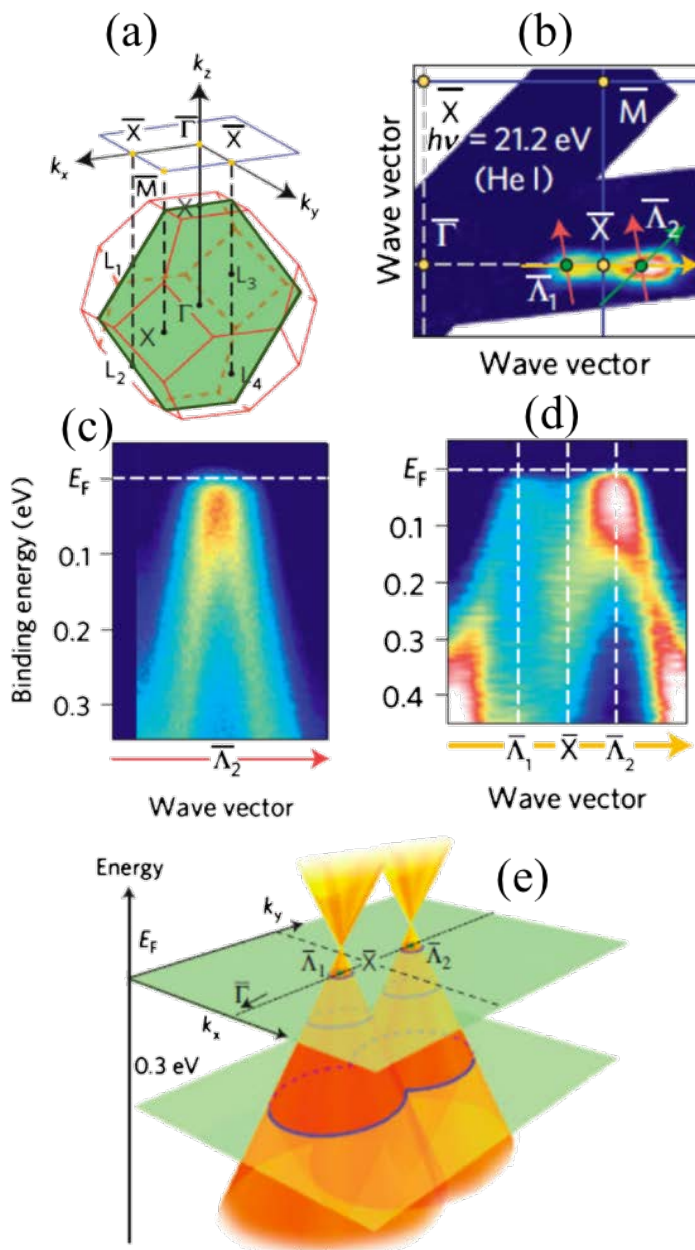


Figure II. 12. Données obtenues par ARPES sur la surface clivée (001) de SnTe. (a) La première zone de Brillouin et la surface (001) correspondante de SnTe où Γ , L , X sont les points de symétrie dans le volume de la zone de Brillouin (3D), alors que $\bar{\Gamma}$, \bar{X} , \bar{M} sont sur la surface (2D). Le plan miroir (110) est indiqué par la zone verte. Les deux points L (L_1 et L_2) sont projetés au même point \bar{X} . (b) Cartographie ARPES mesurée avec une énergie de photons incidents $h\nu = 21,2$ eV à 30 K de la surface de la zone de Brillouin au niveau de Fermi E_F . (c) Intensité ARPES proche de E_F en fonction du vecteur d'onde. L'énergie de liaison mesurée le long de la coupe presque parallèle à la direction $\bar{X} - \bar{M}$ traverse le point $\bar{\Lambda}_2$ (une des flèches rouges sur la Figure (b)). (d) Intensité ARPES proche de E_F mesurée dans la direction $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ (flèche jaune de la Figure (b)). (e) Dispersions schématisées des bandes 2D près de E_F obtenues à partir des données des Figures (c) et (d) et représentant la structure caractéristique du double cône de Dirac [103].

II.6. Propriétés supraconductrices

Le composé binaire SnTe présente une transition supraconductrice en dessous de 1 K qui dépend de la concentration de trous [105]. Cet état supraconducteur coexiste avec la transition ferroélectrique qui intervient en dessous de 100 K. Les premières études des propriétés supraconductrices ont montré que la supraconductivité apparaît pour des concentrations élevées c'est-à-dire lorsque les trous lourds participent à la conduction électrique suggérant que la contribution de la bande de valence lourde est un élément important pour l'apparition d'un état supraconducteur. Combiné avec les propriétés topologiques de SnTe, la présence d'un état supraconducteur a donné lieu au cours des dernières années à de nombreuses études ayant pour but de sonder de manière détaillée les liens possibles entre ces deux propriétés.

De manière remarquable, la température critique T_c augmente d'un ordre de grandeur en substituant l'étain par de l'indium ($\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$) avec une température maximale de 4,5 K atteinte pour $x = 0,45$ [106] [107] [108] [109] [110] [111] [106]. A basse température, l'état supraconducteur coexiste avec la transition ferroélectrique pour des concentrations d'indium comprises entre $x = 0,02$ et $x = 0,04$. Au-delà de $x = 0,04$, seule la structure cubique de SnTe est observée. Dans cette plage de composition, la température critique ne dépasse pas 2 K et ne varie que très faiblement avec x . En revanche, entre $x = 0,04$ et jusqu'à la limite de solubilité de $x = 0,45$, T_c augmente linéairement avec x jusqu'à une valeur maximale de 4,5 K. Différentes études ont suggéré que le mécanisme d'appariement des paires de Cooper est différent pour les faibles et les hautes concentrations d'indium. Un possible lien entre le désordre induit par cette substitution et la température critique a été proposé. Cette hypothèse est basée sur le fait que les cristaux qui présentent les températures critiques les plus élevées sont systématiquement ceux qui possèdent également une résistivité électrique résiduelle élevée. D'autres travaux ont cependant souligné que l'apparition de niveaux résonants dans ce système (voir la partie suivante) pouvait également favoriser l'apparition d'un état supraconducteur à l'instar des résultats obtenus sur le composé PbTe dans lequel des niveaux résonants induits par la présence de thallium semblent être à l'origine de l'état supraconducteur. L'étude de la symétrie du gap supraconducteur par des mesures de chaleur spécifique a indiqué que les données dans l'état supraconducteur peuvent être décrites de manière satisfaisante par la théorie BCS quelle que soit la concentration en indium. Ces résultats suggèrent que la symétrie du gap supraconducteur reste essentiellement isotrope. Néanmoins, il a tout de même été suggéré qu'un état supraconducteur non conventionnel est seulement présent dans les composés qui présentent une faible température critique.

III. SnTe : un matériau prometteur pour la thermoélectricité

Le tellure de plomb (PbTe) et ses alliages sont bien connus en thermoélectricité pour leurs bonnes propriétés thermoélectriques provenant à la fois de leur structure de bandes électroniques et de leur très faible conductivité thermique de réseau [112] [113] [114] [115] [116]. Cependant, la toxicité du plomb représente un frein pour les applications terrestres. Bien que ses structures de bandes et cristallines présentent des similitudes avec celles de PbTe, SnTe n'a pas suscité le même engouement notamment du fait de sa nature lacunaire lui conférant des propriétés métalliques difficilement conciliables avec de bonnes performances thermoélectriques [82] [117] [118] [119] [120] [121] [122] [123] [124]. Ces dernières années ont vu ce composé revenir sur le devant de la scène en thermoélectricité contribuant à ce que ses propriétés de transport soient largement revisitées.

Dans cette partie, nous allons présenter les principales stratégies qui ont été employées pour tenter d'améliorer les performances thermoélectriques de SnTe. De nombreuses études ont montré que l'ingénierie de la structure de bandes, la réduction de la concentration de porteurs via la substitution de Sn ou Te par différents éléments ainsi que la manipulation de la microstructure permettent de nettement améliorer ses performances thermoélectriques qui deviennent alors comparables à celles de PbTe. Ces résultats spectaculaires font de ce matériau une alternative de choix à PbTe pour des applications à températures modérées (700 – 800 K). La Figure II. 13 et le tableau II. 8 regroupent les principaux résultats obtenus récemment [125] [126] [127] [128] [129] [130] [131] [132] [133] [134]. Ces données indiquent que des valeurs de ZT allant jusqu'à 1,6 à 900 K sont potentiellement atteignables [135].

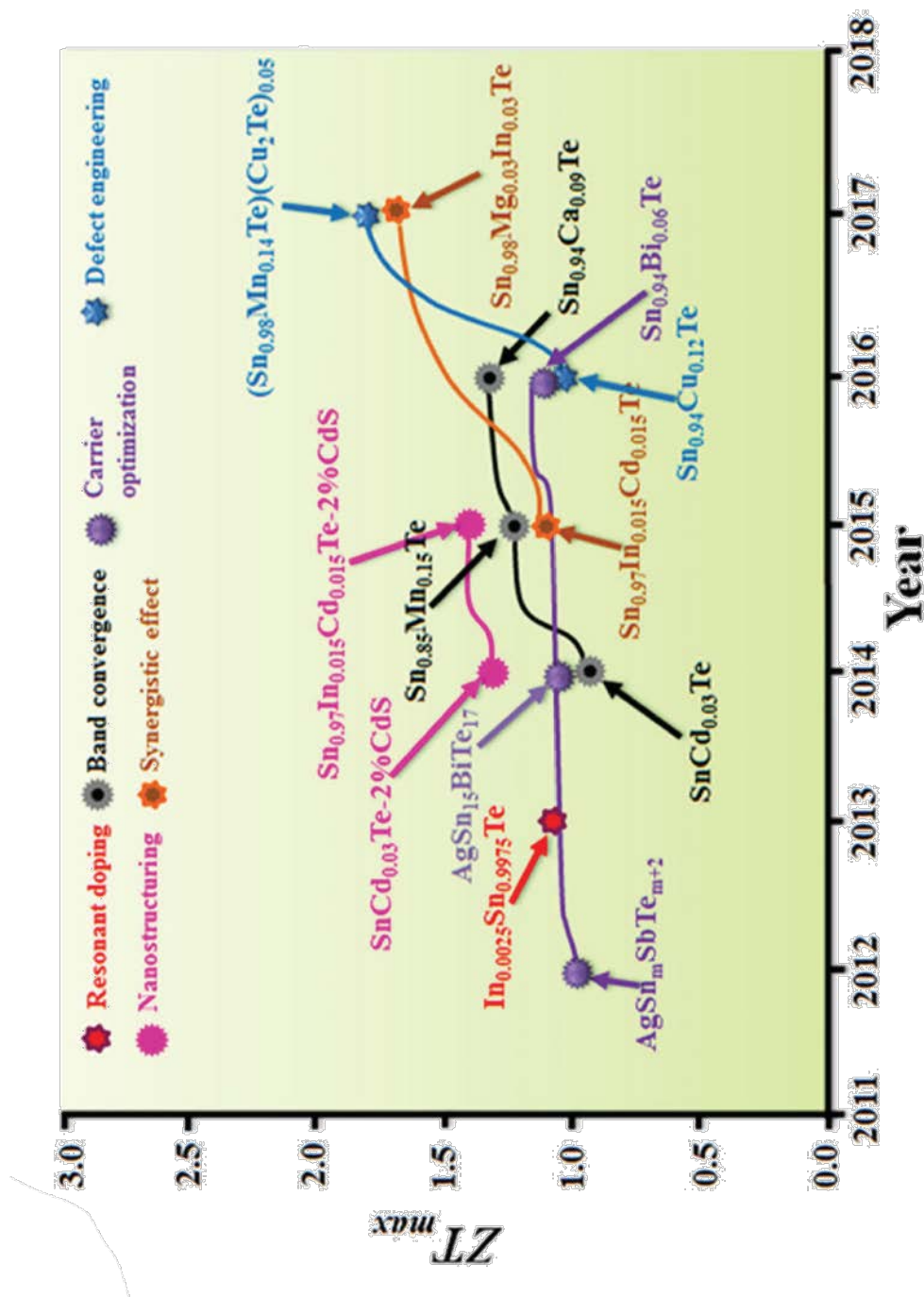


Figure II. 13. Performances des matériaux thermoélectriques à base de SnTe récemment élaborés d'après [136].

Composé	$S^2\sigma$ [$\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\text{K}^{-2}$]	κ [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$]	κ_l [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$]	ZT	Température [K]	Réf
Sn_{0.94}Ca_{0.09}Te	26	2	~0.78	1.35	873	[117]
In_{0.015}Sn_{0.985}Te_{0.85}Se_{0.15}	19.2	-	-	-0.8	860	[120]
Sn_{0.95}Ag_{0.05}Te_{0.95}I_{0.05}	~25	~2	~1.2	~1.05	860	[118]
Sn_{0.94}Mg_{0.09}Te	~30.3	~2.2	~0.78	~1.2	860	[137]
SnAg_{0.025}In_{0.025}Te_{1.05}	~31.4	~2.73	~1.18	~1	856	[138]
Sn_{0.85}Sb_{0.15}Te	~22	~1.9	-	~1	800	[121]
SnMn_{0.07}Te	~26	~2	~1.38	~1.25	920	[139]
SnCd_{0.12}Te	~25	~2	~1.25	~1.03	820	[129]
Sn_{0.85}Mn_{0.15}Te_{0.98}I_{0.02}	-	~1.6	~1	~1.3	900	[130]
SnTe nanostructuré	~13.5		0.6	0.49	803	[131]
In_{0.005}Sn_{0.995}Te (récuit)	-	~2	~0.61	0.92	920	[128]
Sn_{0.94}Cu_{0.12}Te	-	~1.8	~0.5	~1.05	850	[135]
Sn_{0.98}Bi_{0.02}Te-3%HgTe	~28	~2	~0.68	~1.35	910	[80]
Sn_{0.88}Mn_{0.12}Te	~21.4	~1.48	~0.96	1.3	900	[140]
Sn_{0.97}In_{0.015}Cd_{0.015} Te-2% CdS	~23	~1.62	~0.6	~1.4	923	[119]
AgSn15BiTe17	~23.1	~1.9	~0.7	~1.1	775	[141]
(SnTe_{0.994}I_{0.006})_{2.88} (In₂Te_{2.982}I_{0.018})_{0.04}	~24.3	~2.5	~0.6	~1.1	923	[142]
SnCd_{0.03}Te	~19	~1.8	~1	~0.96	823	[143]
SnCd_{0.03}Te-2% CdS	~18	~1.25	~0.65	~1.3	873	[143]
SnCd_{0.03}Te-2% ZnS	~16	~1.3	~0.75	~1.1	873	[143]
Sn_{0.926}In_{0.037}Cd_{0.037}Te	-	-	-	~1.8	920	[144]
Sn_{0.93}Mn_{0.04}Te	~18.7	-	-	~1.32	800	[82]
Sn_{0.93}Cd_{0.04}Te	~34.5	-	-	~1.65	750	[82]
Sn_{0.83}Mn_{0.17}Te	~24	~1.5	~0.65	1.3	900	[122]
Ag_{0.11}Gd_{0.06}Sn_{0.94}Te	~18	~1.7	~0.6	~1.1	873	[124]
In_{0.0025}Sn_{0.9975}Te	~21	~1.9	~0.9	~1.1	873	[123]
Sn_{0.97}Bi_{0.03}Te-3%SrTe	~20	~1.75	~0.9	1.2	823	[145]
In_{0.01}Sn_{0.99}Te_{0.985}I_{0.015}	-		-	~0.63	773	[132]
SnTe_{0.985}I_{0.015}	-	~2	~1.2	0.6	700	[146]
Sn_{0.94}Bi_{0.06}Te	~20	~1.9	~0.89	1.1	873	[127]
AgSn₄SbTe₆	~22	~1.3	-	~1	710	[126]
Sn_{0.86}Mn_{0.14}Te(Cu₂Te)_{0.05}	-	~1	0.5	1.6	925	[125]
Sn_{0.98}Mg_{0.03}In_{0.03}Te	~42	~2.3	-	1.5	840	[133]
Sn_{0.91}Mg_{0.12}Te(Cu₂Te)_{0.05}		~1	~0.5	~1.4	900	[134]

Tableau II. 8. Propriétés thermoélectriques obtenues récemment sur des matériaux à base de SnTe.

III.1. Propriétés de transport du composé binaire SnTe

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le composé SnTe présente systématiquement des déviations par rapport à la stœchiométrie idéale matérialisées sous forme de lacunes d'étain. Chaque lacune est doublement acceptrice et libère par conséquent deux trous conférant à ce composé des propriétés électriques qui s'apparentent à celles des métaux. Brebrick *et coll.* [26] ont étudié en détail l'influence de la concentration de lacunes sur les propriétés électroniques à partir de mesures de résistivité électrique et de pouvoir thermoélectrique sur des monocristaux obtenus par une croissance Bridgman. Ces derniers ont subi des recuits de saturation à différentes températures et avec différentes compositions de source Sn-Te afin de sonder les écarts à la stœchiométrie maximum à une température donnée. Ces auteurs ont montré que la concentration de trous peut varier entre 2.5×10^{20} et 1.3×10^{21} cm^{-3} à température ambiante pour des monocristaux saturés à 750°C correspondant à des concentrations en tellure variant de 50,1% à 50,8%, respectivement. Les mesures des propriétés de transport ont confirmé le caractère métallique de ces composés, quelle que soit la concentration de lacune sondée.

Au regard de ces résultats, l'un des principaux challenges pour améliorer les performances thermoélectriques du composé SnTe consiste à compenser les lacunes de Sn afin de diminuer la concentration de trous. Ceci peut être généralement réalisé soit par auto-compensation et/ou par substitution sur le site du Sn ou du Te.

L'auto-compensation des lacunes d'étain est réalisée en introduisant un excès de Sn lors de l'étape de synthèse (composés de formule chimique Sn_{1+x}Te) afin, semble-t-il, de forcer le système à adopter une concentration en lacune plus faible. L'étude réalisée par Tan *et coll.* [143] sur des polycristaux a montré que cette stratégie est efficace et permet bien de diminuer la concentration en lacunes de manière continue jusqu'à $x = 0,03$. Cette diminution s'accompagne d'une augmentation du paramètre de maille dont la valeur est sensible à la concentration de lacunes dans le composé comme nous l'avons vu précédemment. Au-delà de $x = 0,03$, le paramètre de maille n'évolue plus suggérant qu'il n'est plus possible de solubiliser davantage d'étain dans la structure. Les mesures d'effet Hall ont montré que cette auto-compensation permet de diminuer la concentration de trous jusqu'à une valeur d'environ 2×10^{20} cm^{-3} à 300 K.

En accord avec les résultats obtenus par Brebrick *et coll.* [81], l'évolution du pouvoir thermoélectrique en fonction de la concentration de trous et de la température est subtile et non

triviale du fait de la contribution au transport électrique de deux bandes de valence (Figure II. 15).

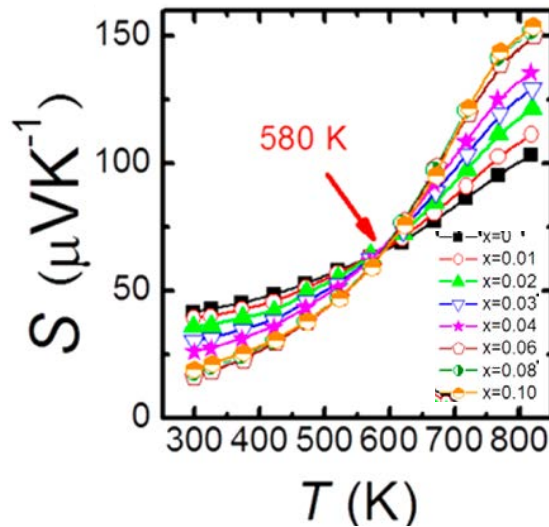


Figure II. 14. Dépendance en température du coefficient Seebeck S des composés Sn_{1+x}Te [143].

Plusieurs anomalies par rapport au comportement rencontré dans d'autres semi-conducteurs sont observées. Tout d'abord, à température ambiante, le pouvoir thermoélectrique diminue malgré la diminution de la concentration de trous. Ce comportement est opposé à celui généralement observé dans les semi-conducteurs pour lesquels une diminution de la concentration de porteurs implique une augmentation du coefficient Seebeck S . Cette évolution inhabituelle peut être visualisée au moyen d'une courbe de Pisarenko-Ioffe qui représente les valeurs de S à une température donnée en fonction de la concentration de porteurs (Figure II. 15). A température ambiante, ces résultats montrent que S augmente lorsque la concentration de trous varie de 2×10^{20} à 10^{21} cm^{-3} , concentration à laquelle il atteint une valeur maximale d'environ $30 \mu\text{V.K}^{-1}$. Au-delà de 10^{21} cm^{-3} , S diminue. De plus, l'ensemble des courbes passent par un point d'inflexion à 580 K (cf. Figure II. 14). Au-delà de cette température, la variation de S en fonction de la concentration en trous est inversée par rapport à celle observée à température ambiante. Cette tendance est notamment due à une augmentation très rapide des valeurs de S au-delà de 580 K qui atteignent une valeur maximale de $150 \mu\text{V.K}^{-1}$ à 800 K.

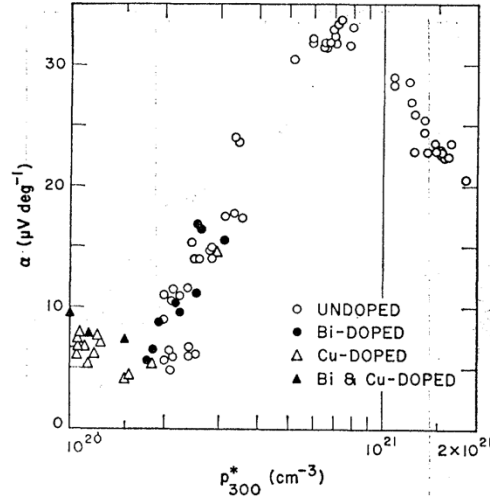


Figure II. 15. Coefficient Seebeck (ici appelé α) en fonction de la concentration de trous apparente p^* de composés SnTe monocristallins d'après [147].

L'ensemble de ces propriétés inhabituelles peuvent être expliquées à partir de la structure particulière des bandes de valence de ce composé. Dans le cas où deux bandes de valence gouvernent le transport électrique, S peut s'écrire :

$$S = \frac{S_{lh}\sigma_{lh} + S_{hh}\sigma_{hh}}{\sigma_{lh} + \sigma_{hh}}$$

Dans cette relation, S_{lh} et S_{hh} sont les pouvoirs thermoélectriques partiels de la bande de trous légère (*light hole*; point L de la zone de Brillouin) et lourde (*heavy hole*; point Σ de la zone de Brillouin), respectivement, et σ_{lh} et σ_{hh} sont les conductivités électriques partielles de ces deux bandes. A 300 K, lorsque la concentration de trous est élevée, le potentiel chimique se situe en profondeur dans les bandes de valence et croise par conséquent la bande de trous lourds. La contribution de cette bande au pouvoir thermoélectrique est dans ce cas importante et les valeurs de S sont alors plus élevées. L'auto-compensation par l'excès de Sn diminue la concentration de trous qui s'accompagne d'un déplacement du potentiel chimique vers le sommet des bandes de valence. Ce déplacement implique une diminution de la contribution de la bande lourde qui est supérieure à celle de la bande légère dans des échantillons présentent des concentrations en trous plus élevées. Par conséquent, la contribution de la bande légère devient la contribution principale qui conduit à une diminution des valeurs de S . Ce scénario permet également d'expliquer le comportement de S lorsque la température augmente. En effet, l'augmentation de l'énergie thermique va permettre une augmentation significative de la contribution des trous lourds conduisant à une élévation rapide de S à haute température. Cette situation est similaire

à celle observée dans le composé PbTe à haute température et qui présente, comme nous l'avons mentionné précédemment, une structure électronique similaire à celle de SnTe.

La contribution de cette seconde bande est confirmée par les mesures d'effet Hall effectuées à haute température (Figure II. 16). Vers 580 K, le premier pic observé sur le coefficient de Hall correspond à la contribution des trous lourds provenant de la bande située au point Σ . Le second pic observé vers 750 K a été attribué par Tan *et coll.* [143] à l'excitation de porteurs minoritaires au-delà du gap bien qu'aucun signe de diffusion bipolaire n'ait été mis en évidence sur les autres propriétés de transport, et notamment sur S .

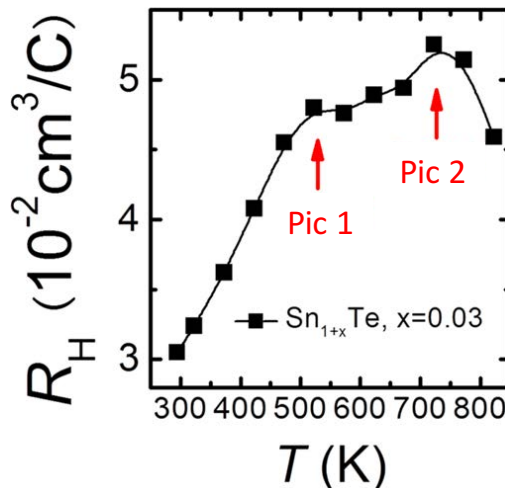


Figure II. 16. Evolution en température du coefficient de Hall R_H mesurée sur le composé polycristallin Sn_{1+x}Te pour $x = 0,03$ [143].

Si la variation de la concentration de trous a un effet spectaculaire sur les propriétés électriques, la diminution de la concentration de lacunes n'influence en revanche que très peu la conductivité thermique de réseau qui présente des valeurs de l'ordre de $2,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à 300 K. Ces valeurs diminuent en augmentant la température pour atteindre une valeur minimale d'environ $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à 823 K. Ces valeurs sont comparables à celles observées dans les composés PbTe [148] et PbSe [149]. Du fait de l'amélioration significative du facteur de puissance, la diminution de la concentration de trous par auto-compensation des lacunes d'étain conduit à une augmentation du ZT qui atteint une valeur maximale de 0,6 à 823 K pour le composé $x = 0,03$.

III.2. Propriétés de transport de composés SnTe substitués

De nombreux éléments ont été utilisés afin de moduler les propriétés de transport de SnTe révélant la chimie très riche de ce composé. Les paragraphes suivants ont pour but de présenter de manière succincte les différentes stratégies employées pour améliorer le facteur de puissance ou pour réduire davantage la conductivité thermique de réseau.

III.2.1. Convergence des bandes de valence

Comme nous l'avons vu précédemment, la bande de valence lourde contribue aux propriétés de transport pour des concentrations de trous de l'ordre de 10^{21} cm^{-3} ou à des températures supérieures à 600 K pour des concentrations plus faibles. Si la substitution de l'étain ou du tellure par des éléments donneurs d'électrons peut servir à compenser les trous apportés par les lacunes, ces éléments peuvent également avoir un impact sur la structure des bandes de valence. La substitution de l'étain par divers éléments tels que Mg, Ca, Cd ou encore Mn conduit à une diminution de l'énergie $\Delta E_{VB_L-\Sigma}$ qui sépare les deux bandes de valence. Cette convergence des deux bandes implique une augmentation de la masse effective de densité d'états m^* selon la relation :

$$m^* = (N_V)^{2/3} m_b^*$$

où N_V est le nombre de vallées et m_b^* est la masse effective de bande. Le coefficient Seebeck étant proportionnel à m^* , la convergence des deux bandes peut donc conduire à une augmentation significative du facteur de puissance $S^2 \sigma$. Cette stratégie a été utilisée avec succès dans le cas du composé PbTe [112] [150] [151] [152]. Ainsi, par exemple, la substitution de Sn par Mg ou Ca conduit à une diminution de $\Delta E_{VB_L-\Sigma}$ de 0,3 eV dans le composé parent SnTe jusqu'à 0,18 et 0,2 eV, respectivement [117] [137]. L'influence bénéfique de ces éléments sur S a permis d'atteindre des valeurs de l'ordre de $\sim 200 \mu\text{VK}^{-1}$ à 850 K et, *in fine*, à des valeurs de ZT supérieurs à l'unité à cette même température. Notamment, un ZT maximum de 1,35 à 850 K a été annoncé dans le composé SnTe substitué avec du Ca. Notons que la diminution de $\Delta E_{VB_L-\Sigma}$ dépend de la nature de l'élément en substitution comme l'a montré un certain nombre d'études basées sur des calculs de structure de bandes électroniques [80] [153] [130] (Figure II. 17).

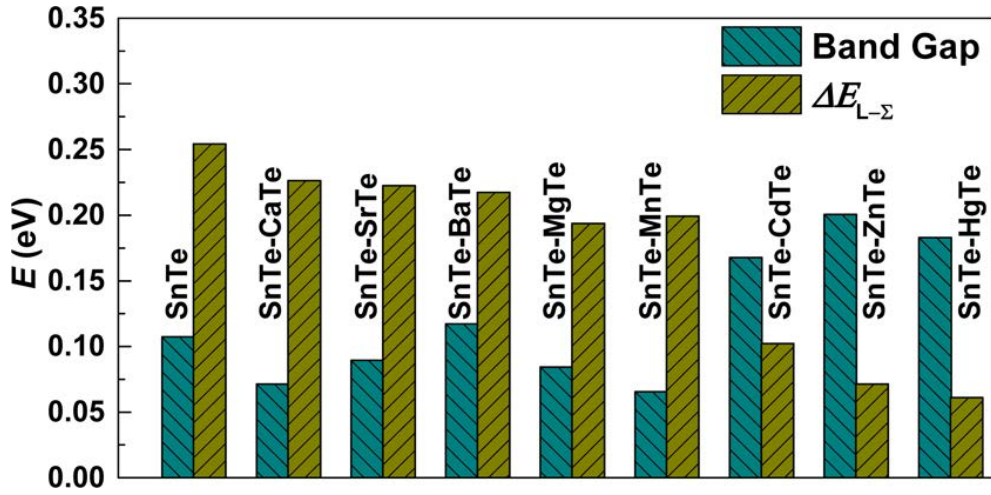


Figure II. 17. Largeur de la bande interdite E_g et énergie de séparation $\Delta E_{VB_{L-\Sigma}}$ calculées dans les composés $Sn_{26}ATe_{27}$ ($A = Ca, Sr, Ba, Mg, Mn, Cd, Zn, Hg$) [82] [117] [137] [143] [86] [153] [130].

III.2.2. Création de niveaux résonants

Une des stratégies susceptibles d'améliorer de manière significative les valeurs du coefficient Seebeck concerne la création de niveaux d'énergie additionnels appelés niveaux résonants dans les bandes de conduction ou de valence. D'après la théorie de Mahan-Sofro [154], le coefficient Seebeck d'un matériau peut être amélioré par une augmentation de la densité d'états électroniques sur une plage d'énergie localisée autour du potentiel chimique (Figure II. 18a) [154]. Cette distorsion locale de la densité d'états est obtenue en introduisant un atome dopant dont l'une des orbitales va induire un pic de densité d'états au bord des bandes de valence ou de conduction. L'effet de cette distorsion sur S peut être comprise qualitativement par l'expression de Mott [155] :

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left\{ \frac{d[\ln(\sigma(E))]}{dE} \right\}_{E=E_F}$$

La conductivité électrique à une énergie E donnée $\sigma(E)$ peut s'écrire selon la relation :

$$\sigma(E) = n(E)q\mu(E)$$

$$n(E) = g(E)f(E)$$

où $f(E)$ est la fonction de Fermi-Dirac, $n(E)$ est la densité des porteurs de charge, $g(E)$ est la densité d'états électroniques, q est la charge élémentaire, E_F est l'énergie de Fermi, k_B est la constante de Boltzmann et $\mu(E)$ est la mobilité des porteurs de charge. En combinant les trois équations précédentes, on obtient :

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 e} \left\{ \frac{1}{n} \frac{dn(E)}{dE} + \frac{1}{\mu} \frac{d\mu(E)}{dE} \right\}_{E=E_F}$$

Cette relation montre qu'il existe deux mécanismes permettant d'augmenter S : une augmentation de la dépendance en énergie de la mobilité des porteurs μ via, par exemple, un mécanisme de diffusion des porteurs qui dépend fortement de l'énergie et une dépendance plus forte en énergie de la densité de porteurs n . La distorsion locale de la densité d'états conduit à ce second mécanisme. La concentration de l'élément à l'origine de ces niveaux résonants doit être finement optimisée de manière à ce que le potentiel chimique soit localisé au niveau de la distorsion de densité d'états. Cependant, la concentration de cet élément ne doit pas être trop élevée de manière à éviter une hybridation trop importante avec les états électroniques du semi-conducteur hôte qui tend à faire disparaître le pic de densité d'états et donc son influence bénéfique sur S .

Le dopage résonant a été étudié pour la première fois par Korringa et Gerritsen [156] en 1950. Ce concept a été exploité dans différents systèmes thermoélectriques, tels que PbTe dopé avec Tl [114], Bi₂Te₃ dopé avec Sn [157] et PbSe dopé avec Al [158]. Dans le cas de SnTe, une étude réalisée avec une substitution de Sn par In a démontré que les atomes d'indium induisent des niveaux résonants [82] [123]. Les calculs de structure de bandes électroniques indiquent que la présence d'indium conduit à une densité d'états électroniques élevée près du niveau de Fermi (Figure II. 18b) [119]. La présence de ces niveaux résonants a permis une augmentation du facteur de puissance et du facteur de mérite ZT avec une valeur maximale de 1,1 à 873 K dans le composé Sn_{0,9975}In_{0,0025}Te [123].

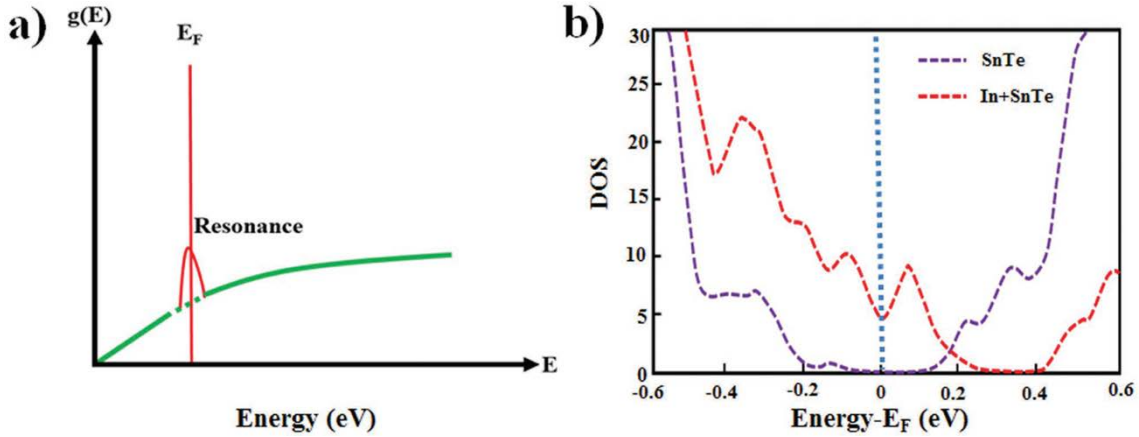


Figure II. 18. (a) Schéma de la distorsion de la densité d'états électroniques $g(E)$. La ligne verte correspond à SnTe non dopé et le pic rouge correspond au composé SnTe dopé avec In (E_F = énergie de Fermi). (b) Dépendance en énergie de la densité d'états de SnTe avec et sans In obtenus par calculs de structure de bande électroniques d'après [119].

III.2.3. Elargissement de la bande interdite

Un matériau thermoélectrique qui possède une bande interdite E_g faible peut être affecté par l'effet bipolaire à hautes températures c'est-à-dire par l'excitation thermique de porteurs minoritaires [159]. L'effet bipolaire a un impact négatif sur les propriétés thermoélectriques et notamment sur le coefficient Seebeck et la conductivité thermique. En effet, les porteurs minoritaires excités thermiquement présentent un coefficient Seebeck dont le signe est opposé à celui des porteurs de charges majoritaires [83] [159]. De plus, une contribution supplémentaire à la conduction thermique $\kappa_{bipolaire}$ est présente, ce qui augmente de manière significative la conductivité thermique totale. Lorsque ce régime intrinsèque est atteint, le coefficient Seebeck du composé présente alors un maximum suivi d'une diminution (en valeur absolue) rapide à plus haute température. Cet effet conduit inévitablement à une détérioration rapide des valeurs de ZT . Une stratégie possible consiste donc à élargir la bande interdite pour déplacer l'apparition de ce régime à plus hautes températures et par conséquent, empêcher la dégradation des performances thermoélectriques [160] [161] [162] [163] [164].

Cette stratégie a été appliquée sur le composé SnTe qui possède un faible gap $E_g = 0,18 \text{ eV}$ conduisant à une conduction bipolaire à hautes températures [78] [81]. Par exemple, Wu *et coll.* [122] ont montré que la substitution de Sn par Mn tend à augmenter E_g et à limiter la contribution bipolaire. La Figure II. 19 montre l'effet du manganèse sur la

contribution bipolaire à la conductivité thermique $\kappa_{bipolaire}$ [122]. La forte diminution de cette contribution a été attribuée à une augmentation de E_g [122]. De manière similaire, Tan *et coll.* [80] ont montré que la substitution de Sn par Hg augmente E_g jusqu'à 0,39 eV ce qui réduit fortement la conduction bipolaire.

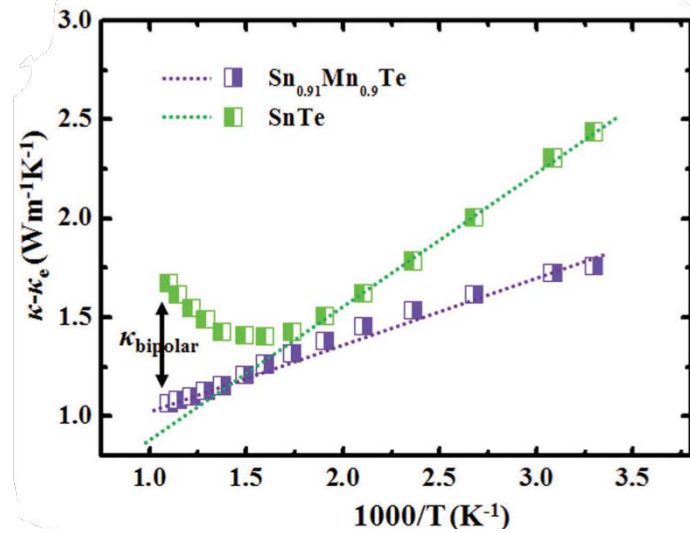


Figure II. 19. Contribution de l'effet bipolaire sur la conductivité thermique du réseau en fonction de $1000/T$ pour les composés SnTe et $\text{Sn}_{0,91}\text{Mn}_{0,09}\text{Te}$. Les lignes pointillées représentent un ajustement linéaire de $\kappa - \kappa_e$ entre 300 et 900 K. La déviation des points expérimentaux à haute température pour SnTe indique un effet bipolaire important [122].

III.3. Réduction de la conductivité thermique de réseau

Une des stratégies possibles pour améliorer les propriétés thermoélectriques d'un matériau consiste à tenter de réduire la contribution de réseau κ_l . Pour cela, augmenter le désordre dans la maille cristalline via la formation de solutions solides ou par de multiples substitutions sur les différents sites est un moyen couramment employé en thermoélectricité [165] [166] [167]. Une autre possibilité fait appel à la nanostructuration qui vise à réduire la taille des grains afin de diminuer le libre parcours moyen des phonons [168]. Ces deux stratégies ont été utilisées afin d'améliorer les valeurs du facteur de mérite ZT dans des matériaux à base de PbTe [115] [169] [170] [171] [172] [173] [174] [175] [148] [176] [177] [178] [179] [180] [181] [182] [183] ou de Bi_2Te_3 [184] [185].

Chacune de ces deux stratégies a également été employée dans le composé SnTe afin de réduire davantage la conductivité thermique de réseau. La Figure II. 20 regroupe les différentes solutions solides étudiées jusqu'à présent et les valeurs de κ_l obtenues à haute

température. La ligne horizontale noire représente la conductivité thermique de réseau minimale estimée à partir du modèle développé par Cahill et Pohl [186] et des valeurs des vitesses du son longitudinales et transversales déterminées expérimentalement à température ambiante. Ces données montrent que l'ensemble de ces composés peut se classer en deux catégories : une première dans laquelle la solution solide formée augmente la diffusion des phonons par les défauts ponctuels et une deuxième pour laquelle des précipités de taille nanométrique apparaissent en plus de l'augmentation des défauts ponctuels. Les plus faibles valeurs de κ_l ont été obtenues dans les solutions solides SnTe-Cu₂Te et SnTe-GaTe avec des valeurs proches de la conductivité thermique minimale de 0,4 W m⁻¹ K⁻¹ à haute température. Les deux paragraphes suivants présentent de manière plus détaillée les principaux résultats obtenus pour ces deux catégories de composés.

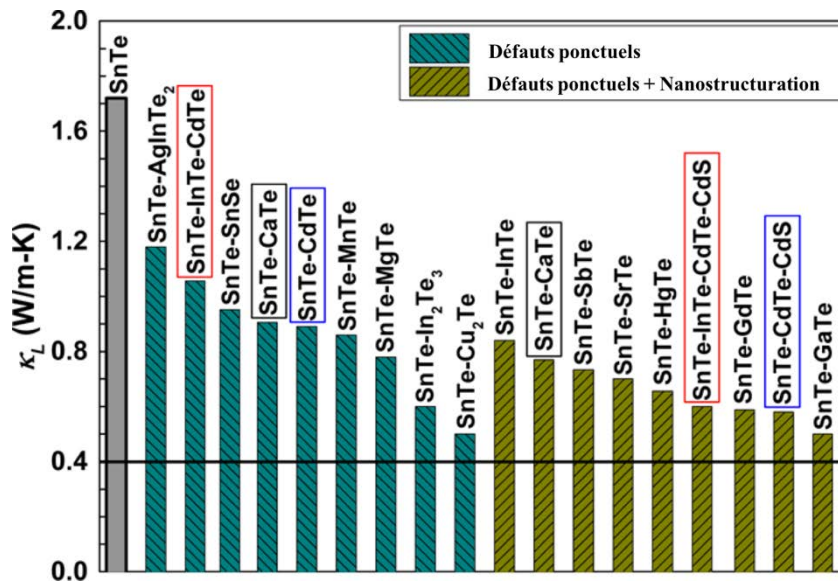


Figure II. 20. Comparaison des valeurs les plus basses de la conductivité thermique de réseau κ_l mesurées dans des solutions solides [80] [119] [120] [130] [135] [137] [138] [143] et des composites [117] [119] [121] [123] [124] [142] [143] [145] [187] à base de SnTe. La ligne noire montre la valeur minimale de κ_l estimée pour SnTe par le modèle de Cahill [86] [186].

III.3.1. Diminution de κ_l par les défauts ponctuels

Un défaut ponctuel est un défaut non étendu qui existe dans la maille cristalline [188] et peut être formé par l'introduction d'imperfections dans le réseau cristallin par dopage ou la formation de solutions solides [189]. Dans le réseau cristallin, les différences de masse ainsi que les champs de contraintes locaux peuvent augmenter significativement la diffusion des

phonons [189] (Figure II. 21). Ces deux mécanismes ont été utilisés pour réduire la conductivité thermique de réseau dans de nombreux composés à base de SnTe [119] [141] [142]. Par exemple, à température ambiante, la conductivité thermique du réseau κ_l de SnTe a été diminuée de $\approx 3,50 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à $1,75 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($0,70 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à 750 K) suite à la formation d'une solution solide avec le composé AgBiTe_2 [141]. Récemment, Pei et coll. [135] ont étudié en détail l'effet des défauts interstitiels sur la diffusion des phonons via l'introduction du composé Cu_2Te . Ces auteurs ont suggéré que les interstitiels induits par les atomes de Cu dans le réseau cristallin induisent une diffusion plus importante des phonons. Par conséquent, une valeur très faible de κ_l égale à $0,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à 850 K a été atteinte dans le composé $\text{Sn}_{0,94}\text{Cu}_{0,12}\text{Te}$ conduisant à une valeur maximale de ZT supérieure à 1 [135].

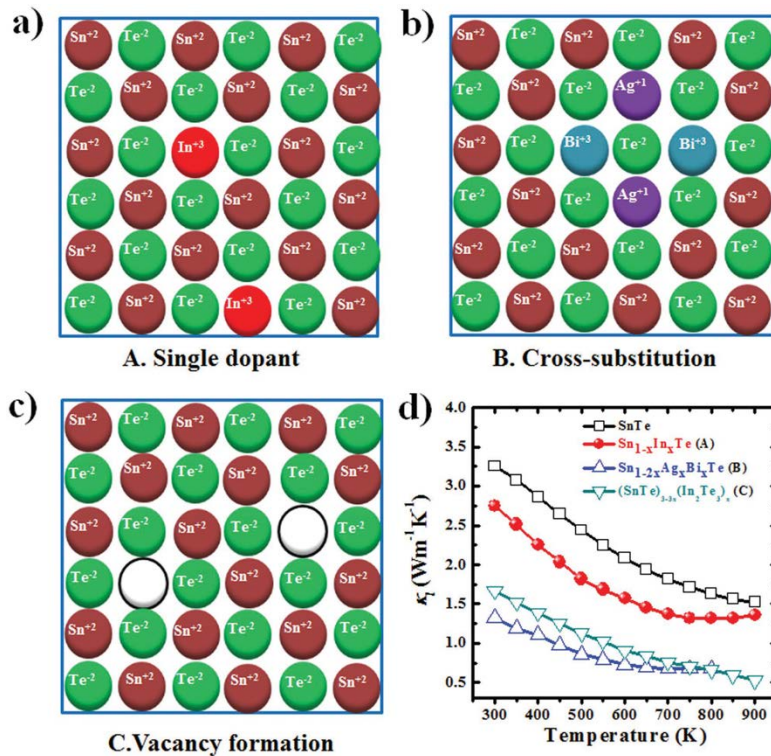


Figure II. 21. Représentation schématique de différents types de défauts ponctuels, (a) dopage avec un seul élément, (b) substitution croisée, (c) formation des lacunes dans le réseau, (d) dépendances en températures de κ_l pour chaque type de défaut ponctuel [119] [136] [141] [142].

III.3.2. Nanostructuration

Lorsque la teneur d'un solvant dépasse sa solubilité à l'équilibre, celui-ci peut précipiter pour former de fines nanostructures (nanoprécipités) dans des conditions de synthèse appropriées. Les nanoprécipités sont considérés comme des défauts nanométriques qui peuvent diffuser les phonons qui possèdent différentes longueurs d'onde et de ce fait réduire κ_l . Tan *et coll.* [140] ont montré qu'un dopage de SnTe avec un excès de Mn (12 %) conduit à des nanoprécipités riches en Mn. Ces précipités se forment d'une manière aléatoire dans la matrice de SnTe et empêchent la propagation des phonons, contribuant à abaisser largement la conductivité thermique de réseau jusqu'à une valeur minimale de $0,9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à 800 K. Par conséquent, un ZT de 1,3 à 900 K a été obtenu dans le composé $\text{Sn}_{0,88}\text{Mn}_{0,12}\text{Te}$ [140]. De manière similaire, Han *et coll.* [126] ont observé la formation de systèmes quaternaires de composition $\text{AgSn}_m\text{SbTe}_{m+2}$ en étudiant la solution solide entre AgSbTe_2 et SnTe. Une valeur extrêmement faible de $0,41 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a été mesurée à 300 K dans le composé $\text{AgSn}_2\text{SbTe}_4$. Ils ont attribué cette diminution de κ_l aux fortes inhomogénéités de composition et aux différentes phases nanométriques riches en Ag-Sb formées dans la matrice de $\text{AgSn}_m\text{SbTe}_{m+2}$ [126]. Un ZT maximum de 1 à 710 K a été obtenu pour la composition $\text{AgSn}_4\text{SbTe}_6$.

Banik *et coll.* [121] ont montré dans le système SnTe-SbTe qu'une concentration élevée en Sb conduit à la formation de nanoprécipités endotaxiaux de composition $\text{Sn}_m\text{Sb}_{2n}\text{Te}_{3n+m}$ (carré rouge Figure II. 22) qui permettent une diffusion importante des phonons. Ces auteurs ont ainsi obtenu une diminution importante de κ_l qui est passée de $2,9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à $0,7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à 300 K. Cette diminution a permis d'atteindre une valeur de ZT d'environ 1 à 800 K dans le composé $\text{Sn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{Te}$ [121].

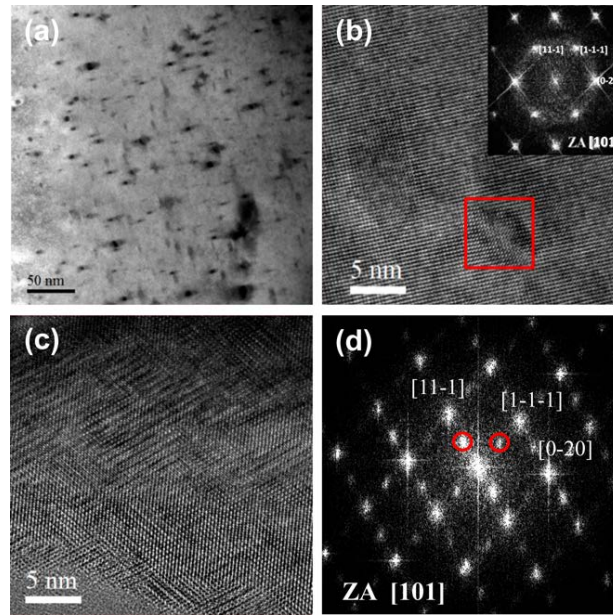


Figure II. 22. Images de microscopie électronique à transmission obtenues sur les composés (a) $\text{Sn}_{0,96}\text{Sb}_{0,04}\text{Te}$ et (b) $\text{Sn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{Te}$ [121]. L'image (d) représente la transformée de Fourier rapide permettant de vérifier le caractère cristallin des précipités.

III.4. Effets combinés

Les différentes stratégies mentionnées précédemment s'intéressent principalement soit à l'amélioration des performances électroniques à travers l'optimisation de la concentration des trous et à l'ingénierie des bandes, soit à la diminution de la conductivité thermique de réseau en créant des défauts multi-échelles dans la structure. Plusieurs études ont tenté de combiner ces deux effets dans le but d'améliorer davantage les performances thermoélectriques de SnTe.

Dans cette optique, Banik *et coll.* ont étudié différents systèmes à base de SnTe où plusieurs paramètres thermoélectriques ont été améliorés simultanément [118] [120] [138]. Par exemple, dans les composés $\text{Sn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}_{1-x}\text{I}_x$, l'ajout du composé binaire AgI [118] a permis l'optimisation de la concentration de trous tout en favorisant la convergence des deux bandes de valence. De plus, le dopage avec AgI a conduit à un élargissement de la bande interdite de SnTe. Un ZT maximum de 1,0 à 856 K a ainsi été obtenu pour la composition $\text{Sn}_{0,95}\text{Ag}_{0,05}\text{Te}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ [118].

Banik *et coll.* ont également étudié des systèmes basés sur la création d'états résonants en dopant avec In [120] [138]. Dans les composés $\text{SnTe}_{1-x}\text{Se}_x$ dopés avec In [120], en plus de la création d'états résonants qui contribuent à augmenter le coefficient Seebeck, la substitution du tellure par le sélénium peut être vue comme la formation d'une solution solide entre les

composés SnSe et SnTe tendant à diminuer la conductivité thermique de réseau. Un ZT maximum de 0,8 a été atteint à 850 K [120].

L'étude de la solution solide SnTe-AgInTe₂ (SnAg_xIn_xTe_{1+2x}) [138] a mis en évidence une amélioration des propriétés thermoélectriques qui a été attribuée à la création d'états résonants par In et à la convergence des deux bandes de valence et à un élargissement de la bande interdite de SnTe résultant du dopage avec Ag. Ces deux effets ont conduit à une amélioration significative du facteur de puissance avec une valeur maximale de 31,4 $\mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$ [138].

Zhang *et coll.* [123] ont utilisé la substitution de Sn par In afin de créer des états résonants au voisinage du niveau de Fermi combiné à une technique de synthèse par mécanosynthèse (*ball-milling*) pour diminuer la taille des grains et obtenir un échantillon nanostructuré. Cette double stratégie a permis de réduire la conductivité thermique de réseau et d'obtenir un ZT maximum de 1,1 à 873 K [123]. Bhat *et coll.* [133] ont suivi une stratégie similaire en introduisant du magnésium et de l'indium. Ces auteurs ont annoncé avoir atteint un ZT très élevé de 1,5 à 850 K.

La formation d'une solution solide entre SnTe et le binaire Cu₂Te a permis de diminuer très fortement la conductivité thermique de réseau via la création de nanoprécipités [135]. De plus, la substitution de l'étain par le manganèse contribue de manière efficace à la convergence des deux bandes de valence [130]. Afin de tenter de combiner ces deux effets, Li *et coll.* [125] ont étudié la solution solide entre le composé Sn_{1-x}Mn_xTe et le composé Cu₂Te. Ces auteurs ont observé une diminution de la conductivité thermique de réseau jusqu'à une valeur de 0,5 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ avec une amélioration importante de S qui a atteint une valeur maximale de 220 $\mu\text{V K}^{-1}$. La combinaison de ces deux valeurs extrêmes a abouti à un facteur de mérite ZT de 1,6 à 900 K dans le composé Sn_{0.86}Mn_{0.14}Te(Cu₂Te)_{0.05} qui est, à ce jour, la valeur la plus élevée obtenue dans un composé à base de SnTe [125] (Figure II. 23).

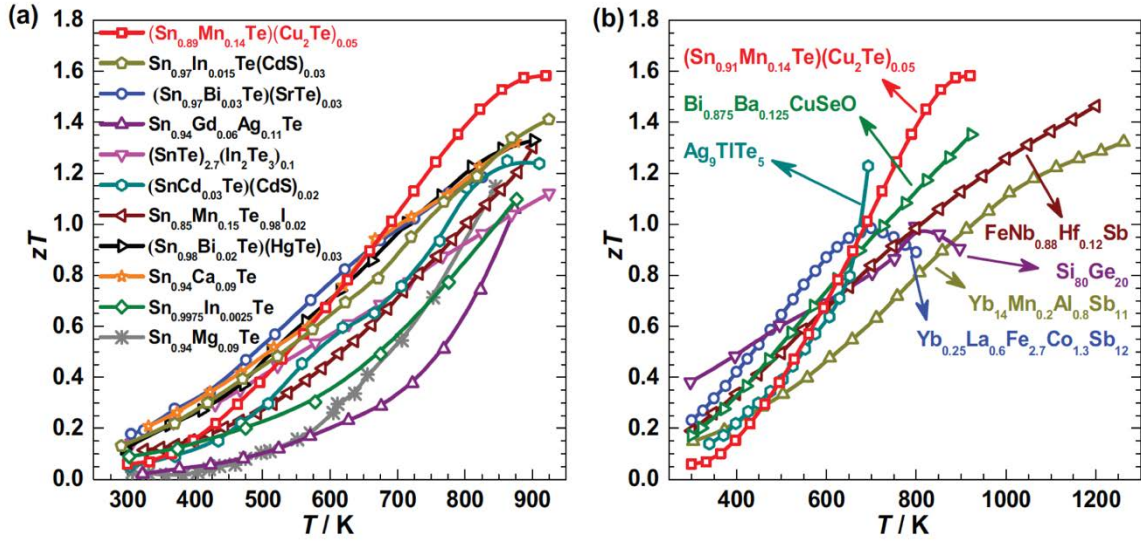


Figure II. 23. (a) Dépendance en température du facteur de mérite ZT du composé $\text{Sn}_{0.86}\text{Mn}_{0.14}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ comparée à d'autres compositions présentant un ZT élevé [123] [130] [80] [143] [190] [124] [145]. (b) Comparaison du facteur de mérite ZT avec ceux obtenus dans d'autres matériaux thermoélectriques [191] [192] [193][184] [194] [195].

IV. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre une revue des principales caractéristiques physiques du composé binaire Sn_{1-x}Te . Nous avons montré que le composé Sn_{1-x}Te de structure cubique type « NaCl » présente des écarts par rapport à la stœchiométrie idéale dus à une concentration importante en lacunes d'étain qui se comportent comme des impuretés acceptrices et doublement ionisées. La nature acceptrice des lacunes d'étain explique la conduction électrique de type p observée expérimentalement. Au-delà de leur potentiel pour la thermoélectricité, ce matériau fait l'objet de nombreuses études expérimentales du fait de ses propriétés topologiques qui coexistent avec un état supraconducteur. De plus, sa structure de bande complexe et sa sensibilité aux différents éléments substituants ouvre de nombreuses possibilités pour optimiser ses propriétés thermoélectriques.

Les stratégies d'amélioration des performances thermoélectriques dans SnTe ont été dirigées vers deux voies générales : améliorer les performances électroniques par l'optimisation de la concentration des porteurs de charge et l'ingénierie des bandes ou/et réduire la conductivité thermique du réseau par l'ingénierie des défauts.

V. Références

- [1] T. Fu *et al.*, ‘Enhanced thermoelectric performance of PbTe bulk materials with figure of merit $zT > 2$ by multi-functional alloying’, *J. Materiomics*, vol. 2, no. 2, pp. 141–149, Jun. 2016.
- [2] N. Bouad, ‘Mise au point d’un procédé d’élaboration de matériaux thermoélectriques pour thermogénérateur. Potentialités de la mécanosynthèse d’alliages à base de tellure de plomb’, Text, Montpellier, 2001.
- [3] J. Bloem, F. Kroger, and N. Vink, ‘The physical chemistry of lead sulphide in relation to its semiconducting properties’, presented at the Defects in Crystalline Solids, The Physical Society London, 1955, p. 273.
- [4] H. Fay, ‘Tellurium - Tin Alloys’, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 29, no. 9, pp. 1265–1268, 1907.
- [5] S. Kurosawa, Y. Nakamura, and M. Shimoji, ‘The electrical conductivity and the phase diagram of the molten tin-tellurium system’, *J. Common Met.*, vol. 70, no. 1, pp. 119–121, 1980.
- [6] R. F. Brebrick, ‘Deviations from stoichiometry and electrical properties in SnTe’, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 24, no. 1, pp. 27–36, Jan. 1963.
- [7] M. Le Bouteiller, A. M. Martre, R. Farhi, and C. Petot, ‘Thermodynamic measurements in liquid tin-tellurium alloys’, *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 8, no. 1, pp. 339–344, 1977.
- [8] W. Biltz and W. Mecklenburg, ‘A Study of the Phase Diagram of Sn with S, Se, and Te’, *Z Anorg Chem*, vol. 64, pp. 226–235, 1909.
- [9] J. Rakotomavo, M.-C. Baron, and C. Petot, ‘Thermodynamic properties of liquid tin-tellurium alloys at high temperature’, *Metall. Trans. B*, vol. 12, no. 3, pp. 461–467, 1981.
- [10] H. Pelabon, ‘On the Fusibility of the Alloys of Sulfur, Selenium, and Tellurium with Some Metals’, *Ann Chim Phys*, vol. 17, pp. 526–566, 1909.
- [11] M. Kobayashi, ‘II. Tellurium-Tin’, *Z Anorg Chem*, vol. 69, pp. 6–9, 1911.
- [12] R. C. Sharma and Y. A. Chang, ‘The Se- Sn (selenium-tin) system’, *J. Phase Equilibria*, vol. 7, no. 1, pp. 68–72, 1986.
- [13] K.-C. Hsieh, M. S. Wei, and Y. A. Chang, ‘a thermodynamic analysis of the tin-tellurium system and calculation of the phase diagram’, *Chem. Informationsdienst*, vol. 14, no. 33, Aug. 1983.
- [14] M. Hansen, R. P. Elliott, F. A. Shunk, and K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys: Supplement*. McGraw-Hill, 1969.

- [15] Y. L. Kharif, P. V. Kovtunencko, A. A. Maier, and I. K. Avetisov, 'calculation of the phase diagrams of the phase diagrams of the Sn-Te and Pb-Sn-Te Systems', *Russ J Phys Chem*, vol. 56, pp. 1414–1416, 1982.
- [16] M. J. Pool, P. J. Spencer, and J. R. Guadagno, 'Heats of Solution of Tellurium in Liquid Tin', *Trans*, vol. 242, pp. 1481–1482, 1968.
- [17] J. S. Harris, J. T. Longo, E. R. Gertner, and J. E. Clarke, 'The Pb-Sn-Te phase diagram and its application to the liquid phase epitaxial growth of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ', *J Cryst Growth*, vol. 28, pp. 334–342, 1975.
- [18] L. E. Shelimova and N. K. Abrikosov, 'The Sn-Te system in the region of the compound SnTe', *Russ J Inorg Chem*, vol. 9, pp. 1017–1020, 1964.
- [19] R. F. Brebrick and A. J. Strauss, 'Partial Pressures in Equilibrium with Group IV Tellurides. II. Tin Telluride', *J. Chem. Phys.*, vol. 41, no. 1, pp. 197–205, Jul. 1964.
- [20] B. B. Houston, R. F. Bis, and E. Gubner, *Bull Am Phys Soc*, vol. 6, p. 436, 1961.
- [21] V. M. Glazov, N. N. Glagoleva, and N. M. Makhmudova, 'Izv. Akad. Nauk SSSR', *Neorg Mater*, vol. 5, pp. 1508–1512, 1969.
- [22] H. Krebs, K. Grun, D. Kallen, and W. Lippert, 'Mixed crystal between As and Sb and semi-conducting chalcogenides of group IV', *Z Anorg Chem*, vol. 308, pp. 200–211, 1961.
- [23] J. Umeda, M. Jeong, and T. Okada, 'Tin-Tellurium Phase Diagram in the Vicinity of Stannous Telluride SnTe', *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 1, no. 5, p. 277, Nov. 1962.
- [24] L. E. Glukhikh and N. K. Abrikosov, 'Th Sn-Te system in the region of the compound SnTe', *Russ J Inorg Chem*, vol. 8, pp. 930–931, 1963.
- [25] R. F. Brebrick, 'Composition stability limits for the rocksalt-structure phase $(Pb_{1-y}Sny)_{1-x}Tex$ from lattice parameter measurements.', *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 32, p. 551, Jan. 1971.
- [26] R. F. Brebrick, 'Analysis of the solidus lines for PbTe and SnTe', *J. Electron. Mater.*, vol. 6, no. 6, pp. 659–692, Nov. 1977.
- [27] E. Rogacheva, 'Nonstoichiometry and Properties of SnTe Semiconductor Phase of Variable Composition', p. 41.
- [28] E. H. Putley, 'Materials used in semiconductors device .pdf', C.A. Hogarth., New York, 1956, p. 77.
- [29] M. Gomez, 'Ph. D. Thesis, Standford University, Depart. Of Materials', *Sci. Rep.*, p. 64, 1964.
- [30] R. F. Brebrick, 'Solid State Physics and Chemistry : an introduction', in *Solid State and Chemistry*, Pergamon Press., P. F. Weller, 1966.

- [31] R. F. Brebrick, *J Appl Phys*, vol. 30, p. 811, 1959.
- [32] R. Mazelsky and M. S. Lubell, 'Nonstoichiometry in Some Group IV Tellurides', in *Nonstoichiometric Compounds*, vol. 39, R. Ward, Ed. WASHINGTON, D. C.: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1963, pp. 210–217.
- [33] B. B. Houston, R. S. Allgaier, J. Babiskin, and P. G. Siebenmann, 'Relationship between real and nominal carrier concentration in p-type SnTe', *Bull Am Phys Soc*, vol. 9, p. 60, 1964.
- [34] R. F. Bis and J. R. Dixon, 'Applicability of Vegard's Law to the $Pb_xSn_{1-x}Te$ Alloy System', *J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 4, pp. 1918–1921, Mar. 1969.
- [35] L. A. Sagar and R. C. Miller, 'Report of the International Conference on the Physics of Semiconductors, Exeter', The Institute of Physics and the Physical Society, London, 1962, p. 653.
- [36] G. Lucovsky and R. M. White, 'Effects of resonance bonding on the properties of crystalline and amorphous semiconductors', *Phys. Rev. B*, vol. 8, no. 2, p. 660, 1973.
- [37] I. Lefebvre, M. A. Szymanski, J. Olivier-Fourcade, and J. C. Jumas, 'Electronic structure of tin monochalcogenides from SnO to SnTe', *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 4, p. 1896, 1998.
- [38] I. Lefebvre, M. Lannoo, G. Allan, and L. Martinage, 'Theoretical Mössbauer isomer shift of antimony chalcogenides', *Phys. Rev. B*, vol. 38, no. 13, p. 8593, 1988.
- [39] null Sferco, null Allan, null Lefebvre, null Lannoo, null Bergignat, and null Hollinger, 'Electronic structure of semiconductor oxides: $InPO_4$, $In(PO_3)_3$, P_2O_5 , SiO_2 , $AlPO_4$, and $Al(PO_3)_3$ ', *Phys. Rev. B Condens. Matter*, vol. 42, no. 17, pp. 11232–11239, Dec. 1990.
- [40] W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, vol. 3. London: Raynor W. B, 1976.
- [41] A. N. Mariano and K. L. Chopra, 'Polymorphism in some IV-VI compounds induced by high pressure and thin-film epitaxial growth', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 10, no. 10, pp. 282–284, May 1967.
- [42] R. J. Cava, H. Ji, M. K. Fuccillo, Q. D. Gibson, and Y. S. Hor, 'Crystal structure and chemistry of topological insulators', *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 19, p. 3176, 2013.
- [43] S. S. Kabalkina, L. F. Vereshchagin, and N. R. Serebryanaya, 'Phase Transition in Germanium Telluride at High Pressures', *Sov. J. Exp. Theor. Phys.*, vol. 24, p. 917, May 1967.
- [44] J. N. Bierly, L. Muldower, and O. Beckman, 'The continuous rhombohedral-gubic transformation in GeTe-SnTe alloys', *Acta Metall.*, vol. 11, no. 5, pp. 447–454, May 1963.
- [45] S. S. Kabalkina, N. R. Serebryanaya, and L. F. Vereshchagin, *Sov. Phys-Solid State*,

vol. 9, p. 2527, 1968.

[46] I. Iefkowitz, M. Shields, G. Dolling, and W. J. L. Buyers, 'Proc. 2nd Int. Meeting Ferroelectricity 1969', *J Phys Soc Jpn.*, vol. 28, p. 249, 1970.

[47] G. S. Pawley, 'evidence for ferroelectricity in IV-VI compounds', *J. Phys. Colloq.*, vol. 29, no. C4, pp. C4-145-C4-150, Nov. 1968.

[48] W. Paul, 'summary paper at paris conference on IV-VI compounds', *J. Phys. Colloq.*, vol. 29, no. C4, pp. C4-171-C4-176, Nov. 1968.

[49] S. I. Novikova and L. E. Shelimova, 'Phase transition in SnTe', *Sov. Phys-Solid State*, vol. 7, p. 2052, 1966.

[50] O. Valassiades and N. A. Economou, 'On the phase transformation of SnTe', *Phys. Status Solidi A*, vol. 30, no. 1, pp. 187–195, 1975.

[51] J. D. Wasscher, *Philips Res Rept Suppl*, vol. 8, 1969.

[52] M. Iizumi, Y. Hamaguchi, K. F. Komatsubara, and Y. Kato, 'Phase Transition in SnTe with Low Carrier Concentration', *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 38, no. 2, pp. 443–449, Feb. 1975.

[53] K. L. I. Kobayashi, Y. Kato, Y. Katayama, and K. F. Komatsubara, 'Carrier-Concentration-Dependent Phase Transition in SnTe', *Phys. Rev. Lett.*, vol. 37, no. 12, pp. 772–774, Sep. 1976.

[54] L. Muldawer, 'New studies of the low temperature transformation in SnTe', *J Nonmetals*, vol. 1, p. 177, 1973.

[55] L. J. Brillson, E. Burstein, and L. Muldawer, 'Raman observation of the ferroelectric phase transition in SnTe', *Phys. Rev. B*, vol. 9, no. 4, p. 1547, 1974.

[56] I. Hatta and K. L. I. Kobayashi, 'A mean-field behavior of the specific heat at the phase transition of SnTe with a low carrier concentration', *Solid State Commun.*, vol. 22, no. 12, pp. 775–777, 1977.

[57] J. A. Kafalas and A. N. Mariano, 'High-Pressure Phase Transition in Tin Telluride', *Science*, vol. 143, no. 3609, p. 952, Feb. 1964.

[58] O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, Eds., *Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I*, vol. 41C. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1998.

[59] P. B. Littlewood *et al.*, 'Band Structure of SnTe Studied by Photoemission Spectroscopy', *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 8, Aug. 2010.

[60] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*. Cornell University Press, 1960.

[61] J. C. Phillips, *Bonds and bands in semiconductors*. Academic Press, 1973.

[62] J. John and A. N. Bloch, 'Quantum-Defect Electronegativity Scale for Nontransition

Elements', *Phys. Rev. Lett.*, vol. 33, no. 18, pp. 1095–1098, Oct. 1974.

[63] P. B. Littlewood, 'The crystal structure of IV-VI compounds. I. Classification and description', *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 13, no. 26, p. 4855, 1980.

[64] W. Cochran, 'Crystal stability and the theory of ferroelectricity', *Adv. Phys.*, vol. 9, no. 36, pp. 387–423, Oct. 1960.

[65] 'Ferroélectricité', *Wikipédia*. 21-Oct-2017.

[66] K. F. Komatsubara, Y. Kato, K. L. I. Kobayashi, M. Iizumi, and Y. Hamaguchi, 'The Displacive Phase Transition in SnTe and $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ', in *Proceedings of the Twelfth International Conference on the Physics of Semiconductors*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 1974, pp. 602–606.

[67] R. Clarke, 'X-ray study of the structural phase transition in $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ', *Phys. Rev. B*, vol. 18, no. 9, p. 4920, 1978.

[68] G. S. Pawley, W. Cochran, R. A. Cowley, and G. Dolling, 'Diatomic Ferroelectrics', *Phys. Rev. Lett.*, vol. 17, no. 14, pp. 753–755, Oct. 1966.

[69] C. W. Li *et al.*, 'Phonon Self-Energy and Origin of Anomalous Neutron Scattering Spectra in SnTe and PbTe Thermoelectrics', *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, no. 17, Apr. 2014.

[70] G. Dolling and W. J. L. Bruyere, 'Effect of Lattice Anharmonicity on Displacive Phase Transition in Narrow-Gap Semiconductors', *J Nonmetals*, vol. 1, p. 159, 1973.

[71] C. D. O'Neill, D. A. Sokolov, A. Hermann, A. Bossak, C. Stock, and A. D. Huxley, 'Inelastic x-ray investigation of the ferroelectric transition in SnTe', *Phys. Rev. B*, vol. 95, no. 14, Apr. 2017.

[72] K. L. I. Kobayashi, Y. Kato, Y. Katayama, and K. F. Komatsubara, 'Resistance anomaly due to displacive phase transition in SnTe', *Solid State Commun.*, vol. 17, no. 7, pp. 875–878, 1975.

[73] A. D. C. Grassie, J. A. Agapito, and P. Gonzalez, 'Anomalous resistivity at the structural phase transition of polycrystalline SnTe', *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 12, no. 24, p. L925, 1979.

[74] E. R. Cowley, J. K. Darby, and G. S. Pawley, 'The lattice dynamics of tin telluride', *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 2, no. 11, p. 1916, 1969.

[75] E. K. H. Salje *et al.*, 'Tin telluride: A weakly co-elastic metal', *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 18, Nov. 2010.

[76] A. G. Beattie, 'Temperature Dependence of the Elastic Constants of Tin Telluride', *J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 12, pp. 4818–4821, Nov. 1969.

[77] J. O. Dimmock, I. Melngailis, and A. J. Strauss, 'Band Structure and Laser Action in

$\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 16, no. 26, pp. 1193–1196, Jun. 1966.

[78] L. M. Rogers, ‘Valence band structure of SnTe’, *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 1, no. 7, p. 845, 1968.

[79] N. Wang *et al.*, ‘Microscopic origin of the p -type conductivity of the topological crystalline insulator SnTe and the effect of Pb alloying’, *Phys. Rev. B*, vol. 89, no. 4, Jan. 2014.

[80] G. Tan *et al.*, ‘Extraordinary role of Hg in enhancing the thermoelectric performance of p-type SnTe’, *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 267–277, 2015.

[81] R. F. Brebrick and A. J. Strauss, ‘Anomalous thermoelectric power as evidence for two-valence bands in SnTe’, *Phys. Rev.*, vol. 131, no. 1, p. 104, 1963.

[82] X. J. Tan *et al.*, ‘Band engineering and improved thermoelectric performance in M-doped SnTe (M = Mg, Mn, Cd, and Hg)’, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 10, pp. 7141–7147, 2016.

[83] Y. Pei, H. Wang, and G. J. Snyder, ‘Band Engineering of Thermoelectric Materials’, *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 46, pp. 6125–6135, Dec. 2012.

[84] R. P. Chasmar and R. Stratton, ‘The Thermoelectric Figure of Merit and its Relation to Thermoelectric Generators†’, *J. Electron. Control*, vol. 7, no. 1, pp. 52–72, Jul. 1959.

[85] H. J. Goldsmid, *Thermoelectric Refrigeration*. Boston, MA: Springer US, 1964.

[86] W. Li *et al.*, ‘Advances in Environment-Friendly SnTe Thermoelectrics’, *ACS Energy Lett.*, vol. 2, no. 10, pp. 2349–2355, Oct. 2017.

[87] K. V. Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper, ‘New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized Hall resistance’, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, no. 6, p. 494, 1980.

[88] R. B. Laughlin, H. L. Störmer, and D. C. Tsui, ‘The 1998 Nobel Prize in Physics : a new form of quantum fluid with fractionally charged excitations’. 13-Oct-1998.

[89] D. Hsieh *et al.*, ‘A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase (experimental realization of a 3D Topological Insulator)’, *ArXiv09102420 Cond-Mat*, Oct. 2009.

[90] J. E. Moore and L. Balents, ‘Topological invariants of time-reversal-invariant band structures’, *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 12, Mar. 2007.

[91] M. Z. Hasan and C. L. Kane, ‘Colloquium: Topological insulators’, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, no. 4, pp. 3045–3067, Nov. 2010.

[92] X.-L. Qi and S.-C. Zhang, ‘Topological insulators and superconductors’, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 83, no. 4, pp. 1057–1110, Oct. 2011.

[93] L. Fu and C. L. Kane, ‘Topological insulators with inversion symmetry’, *Phys. Rev. B*,

vol. 76, no. 4, Jul. 2007.

[94] M. Konig *et al.*, ‘Quantum Spin Hall Insulator State in HgTe Quantum Wells’, *Science*, vol. 318, no. 5851, pp. 766–770, Nov. 2007.

[95] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang, ‘Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells’, *Science*, vol. 314, no. 5806, pp. 1757–1761, Dec. 2006.

[96] A. P. Schnyder, S. Ryu, A. Furusaki, and A. W. W. Ludwig, ‘Classification of topological insulators and superconductors in three spatial dimensions’, *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 19, Nov. 2008.

[97] A. Kitaev, ‘Periodic table for topological insulators and superconductors’, *ArXiv09012686 Cond-Mat Physicshep-Th Physicsmath-Ph*, pp. 22–30, 2009.

[98] Y. Ran, ‘Weak indices and dislocations in general topological band structures’, *ArXiv10065454 Cond-Mat*, Jun. 2010.

[99] R. S. K. Mong, A. M. Essin, and J. E. Moore, ‘Antiferromagnetic topological insulators’, *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 24, Jun. 2010.

[100] R. Li, J. Wang, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang, ‘Dynamical axion field in topological magnetic insulators’, *Nat. Phys.*, vol. 6, no. 4, pp. 284–288, Apr. 2010.

[101] T. H. Hsieh, H. Lin, J. Liu, W. Duan, A. Bansil, and L. Fu, ‘Topological crystalline insulators in the SnTe material class’, *Nat. Commun.*, vol. 3, no. 1, Jan. 2012.

[102] L. Fu, ‘Topological Crystalline Insulators’, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, no. 10, Mar. 2011.

[103] Y. Tanaka *et al.*, ‘Experimental realization of a topological crystalline insulator in SnTe’, *Nat. Phys.*, vol. 8, no. 11, pp. 800–803, Nov. 2012.

[104] S.-Y. Xu *et al.*, ‘Observation of a topological crystalline insulator phase and topological phase transition in $\text{Pb}(1-x)\text{Sn}(x)\text{Te}$ ’, *Nat. Commun.*, vol. 3, p. 1192, 2012.

[105] A. S. Erickson, J.-H. Chu, M. F. Toney, T. H. Geballe, and I. R. Fisher, ‘Enhanced superconducting pairing interaction in indium-doped tin telluride’, *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 2, Jan. 2009.

[106] R. D. Zhong *et al.*, ‘Optimizing the superconducting transition temperature and upper critical field of $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ ’, *Phys. Rev. B*, vol. 88, no. 2, Jul. 2013.

[107] M. Novak, S. Sasaki, M. Kriener, K. Segawa, and Y. Ando, ‘Unusual nature of fully gapped superconductivity in In-doped SnTe’, *Phys. Rev. B*, vol. 88, no. 14, Oct. 2013.

[108] V. K. Maurya, Shruti, P. Srivastava, and S. Patnaik, ‘Superconducting properties of indium-doped topological crystalline insulator SnTe’, *EPL Europhys. Lett.*, vol. 108, no. 3, p. 37010, Nov. 2014.

- [109] G. Balakrishnan, L. Bawden, S. Cavendish, and M. R. Lees, ‘Superconducting properties of the In-substituted topological crystalline insulator SnTe’, *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 14, Apr. 2013.
- [110] N. Haldolaarachchige, Q. Gibson, W. Xie, M. B. Nielsen, S. Kushwaha, and R. J. Cava, ‘Anomalous composition dependence of the superconductivity in In-doped SnTe’, *Phys. Rev. B*, vol. 93, no. 2, Jan. 2016.
- [111] K. Kobayashi, Y. Ai, H. O. Jeschke, and J. Akimitsu, ‘Enhanced superconducting transition temperatures in the rocksalt-type superconductors $\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($x \leq 0.5$)’, *Phys. Rev. B*, vol. 97, no. 10, Mar. 2018.
- [112] Y. Pei, X. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L. Chen, and G. J. Snyder, ‘Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics’, *Nature*, vol. 473, no. 7345, pp. 66–69, May 2011.
- [113] K. Biswas *et al.*, ‘High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures’, *Nature*, vol. 489, no. 7416, pp. 414–418, Sep. 2012.
- [114] J. P. Heremans *et al.*, ‘Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States’, *Science*, vol. 321, no. 5888, pp. 554–557, Jul. 2008.
- [115] K. Biswas *et al.*, ‘Strained endotaxial nanostructures with high thermoelectric figure of merit’, *Nat. Chem.*, vol. 3, no. 2, pp. 160–166, Feb. 2011.
- [116] L. Yang *et al.*, ‘n-type Bi-doped PbTe Nanocubes with Enhanced Thermoelectric Performance’, *Nano Energy*, vol. 31, pp. 105–112, Jan. 2017.
- [117] R. Al Rahal Al Orabi *et al.*, ‘Band Degeneracy, Low Thermal Conductivity, and High Thermoelectric Figure of Merit in SnTe–CaTe Alloys’, *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 376–384, Jan. 2016.
- [118] A. Banik and K. Biswas, ‘AgI alloying in SnTe boosts the thermoelectric performance via simultaneous valence band convergence and carrier concentration optimization’, *J. Solid State Chem.*, vol. 242, pp. 43–49, Oct. 2016.
- [119] G. Tan *et al.*, ‘Codoping in SnTe: Enhancement of Thermoelectric Performance through Synergy of Resonance Levels and Band Convergence’, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 15, pp. 5100–5112, Apr. 2015.
- [120] A. Banik and K. Biswas, ‘Lead-free thermoelectrics: promising thermoelectric performance in p-type $\text{SnTe}_{1-x}\text{Sb}_x$ system’, *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 25, pp. 9620–9625, Jun. 2014.
- [121] A. Banik, B. Vishal, S. Perumal, R. Datta, and K. Biswas, ‘The origin of low thermal conductivity in $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}$: phonon scattering via layered intergrowth nanostructures’,

Energy Environ. Sci., vol. 9, no. 6, pp. 2011–2019, 2016.

[122] H. Wu *et al.*, ‘Synergistically optimized electrical and thermal transport properties of SnTe via alloying high-solubility MnTe’, *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 11, pp. 3298–3312, 2015.

[123] Q. Zhang *et al.*, ‘High thermoelectric performance by resonant dopant indium in nanostructured SnTe’, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 110, no. 33, pp. 13261–13266, 2013.

[124] L. Zhang, J. Wang, Z. Cheng, Q. Sun, Z. Li, and S. Dou, ‘Lead-free SnTe-based thermoelectrics: enhancement of thermoelectric performance by doping with Gd/Ag’, *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 20, pp. 7936–7942, 2016.

[125] W. Li *et al.*, ‘Promoting SnTe as an Eco-Friendly Solution for p-PbTe Thermoelectric via Band Convergence and Interstitial Defects’, *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 17, p. 1605887, May 2017.

[126] M.-K. Han, J. Androulakis, S.-J. Kim, and M. G. Kanatzidis, ‘Lead-Free Thermoelectrics: High Figure of Merit in p-type Ag₃Sb₂Te₃’, *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 157–161, Jan. 2012.

[127] Z. Zhou *et al.*, ‘Multiple effects of Bi doping in enhancing the thermoelectric properties of SnTe’, *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 34, pp. 13171–13175, 2016.

[128] T. Liang *et al.*, ‘Ultra-fast non-equilibrium synthesis and phase segregation in In_xSn_{1-x}Te thermoelectrics by SHS-PAS processing’, *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 33, pp. 8550–8558, 2015.

[129] J. He *et al.*, ‘Enhanced thermopower in rock-salt SnTe–CdTe from band convergence’, *RSC Adv.*, vol. 6, no. 38, pp. 32189–32192, 2016.

[130] W. Li *et al.*, ‘Band and scattering tuning for high performance thermoelectric Sn_{1-x}Mn_xTe alloys’, *J. Materiomics*, vol. 1, no. 4, pp. 307–315, Dec. 2015.

[131] Z. Li *et al.*, ‘Synthesizing SnTe nanocrystals leading to thermoelectric performance enhancement via an ultra-fast microwave hydrothermal method’, *Nano Energy*, vol. 28, pp. 78–86, Oct. 2016.

[132] M. Zhou, Z. M. Gibbs, H. Wang, Y. Han, L. Li, and G. J. Snyder, ‘Thermoelectric performance of co-doped SnTe with resonant levels’, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 4, p. 042102, Jul. 2016.

[133] D. K. Bhat and S. Shenoy U, ‘High Thermoelectric Performance of Co-Doped Tin Telluride Due to Synergistic Effect of Magnesium and Indium’, *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 13, pp. 7123–7130, Apr. 2017.

[134] L. Zheng, W. Li, S. Lin, J. Li, Z. Chen, and Y. Pei, ‘Interstitial Defects Improving

Thermoelectric SnTe in Addition to Band Convergence', *ACS Energy Lett.*, vol. 2, no. 3, pp. 563–568, Mar. 2017.

[135] Y. Pei *et al.*, 'Interstitial Point Defect Scattering Contributing to High Thermoelectric Performance in SnTe', *Adv. Electron. Mater.*, vol. 2, no. 6, p. 1600019, Jun. 2016.

[136] R. Moshwan, L. Yang, J. Zou, and Z.-G. Chen, 'Eco-Friendly SnTe Thermoelectric Materials: Progress and Future Challenges', *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 43, p. 1703278, Nov. 2017.

[137] A. Banik, U. S. Shenoy, S. Anand, U. V. Waghmare, and K. Biswas, 'Mg Alloying in SnTe Facilitates Valence Band Convergence and Optimizes Thermoelectric Properties', *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 2, pp. 581–587, Jan. 2015.

[138] A. Banik, U. S. Shenoy, S. Saha, U. V. Waghmare, and K. Biswas, 'High Power Factor and Enhanced Thermoelectric Performance of SnTe-AgInTe₂: Synergistic Effect of Resonance Level and Valence Band Convergence', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 39, pp. 13068–13075, Oct. 2016.

[139] J. He *et al.*, 'Valence band engineering and thermoelectric performance optimization in SnTe by Mn-alloying via a zone-melting method', *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 39, pp. 19974–19979, 2015.

[140] G. Tan *et al.*, 'Valence Band Modification and High Thermoelectric Performance in SnTe Heavily Alloyed with MnTe', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 35, pp. 11507–11516, Sep. 2015.

[141] G. Tan *et al.*, 'SnTe–AgBiTe₂ as an efficient thermoelectric material with low thermal conductivity', *J Mater Chem A*, vol. 2, no. 48, pp. 20849–20854, 2014.

[142] G. Tan *et al.*, 'High Thermoelectric Performance SnTe–In₂Te₃ Solid Solutions Enabled by Resonant Levels and Strong Vacancy Phonon Scattering', *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 22, pp. 7801–7811, Nov. 2015.

[143] G. Tan *et al.*, 'High Thermoelectric Performance of p-Type SnTe via a Synergistic Band Engineering and Nanostructuring Approach', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 19, pp. 7006–7017, May 2014.

[144] X. J. Tan, G. Q. Liu, J. T. Xu, H. Z. Shao, J. Jiang, and H. C. Jiang, 'Element-selective resonant state in M-doped SnTe (M = Ga, In, and Tl)', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 30, pp. 20635–20639, 2016.

[145] L.-D. Zhao *et al.*, 'Enhanced Thermoelectric Properties in the Counter-Doped SnTe System with Strained Endotaxial SrTe', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 7, pp. 2366–2373, Feb. 2016.

- [146] M. Zhou *et al.*, ‘Optimization of thermoelectric efficiency in SnTe: the case for the light band’, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 38, pp. 20741–20748, 2014.
- [147] R. F. Brebrick, ‘Deviations from stoichiometry and electrical properties in SnTe’, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 24, no. 1, pp. 27–36, Jan. 1963.
- [148] J. He, S. N. Girard, M. G. Kanatzidis, and V. P. Dravid, ‘Microstructure-Lattice Thermal Conductivity Correlation in Nanostructured PbTe_{0.7}S_{0.3} Thermoelectric Materials’, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 5, pp. 764–772, Mar. 2010.
- [149] Z. Chen *et al.*, ‘Vacancy-induced dislocations within grains for high-performance PbSe thermoelectrics’, *Nat. Commun.*, vol. 8, p. 13828, Jan. 2017.
- [150] Z. Chen *et al.*, ‘Lattice Dislocations Enhancing Thermoelectric PbTe in Addition to Band Convergence’, *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 23, p. 1606768, Jun. 2017.
- [151] Y. Pei, H. Wang, Z. M. Gibbs, A. D. LaLonde, and G. J. Snyder, ‘Thermopower enhancement in Pb_{1-x}Mn_xTe alloys and its effect on thermoelectric efficiency’, *NPG Asia Mater.*, vol. 4, no. 9, pp. e28–e28, Sep. 2012.
- [152] Y. Pei, A. D. LaLonde, N. A. Heinz, and G. J. Snyder, ‘High Thermoelectric Figure of Merit in PbTe Alloys Demonstrated in PbTe-CdTe’, *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, no. 6, pp. 670–675, Jun. 2012.
- [153] X. Dong, H. Yu, W. Li, Y. Pei, and Y. Chen, ‘First-principles study on band structures and electrical transports of doped-SnTe’, *J. Materiomics*, vol. 2, no. 2, pp. 158–164, Jun. 2016.
- [154] G. D. Mahan and J. O. Sofo, ‘The best thermoelectric’, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 93, no. 15, pp. 7436–7439, 1996.
- [155] M. Cutler and N. F. Mott, ‘Observation of Anderson localization in an electron gas’, *Phys. Rev.*, vol. 181, no. 3, p. 1336, 1969.
- [156] J. Korringa and A. N. Gerritsen, ‘The cooperative electron phenomenon in dilute alloys’, *Physica*, vol. 19, no. 1–12, pp. 457–507, 1953.
- [157] V. A. Kulbachinskii, N. B. Brandt, P. A. Cheremnykh, S. A. Azou, J. Horak, and P. Lošťák, ‘Magnetoresistance and Hall Effect in Bi₂Te₃ <Sn> in Ultrahigh Magnetic Fields and under Pressure’, *Phys. Status Solidi B*, vol. 150, no. 1, pp. 237–243, Nov. 1988.
- [158] Q. Zhang *et al.*, ‘Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by resonant states of aluminium doping in lead selenide’, *Energy Env. Sci.*, vol. 5, no. 1, pp. 5246–5251, 2012.
- [159] J. J. Gong *et al.*, ‘Investigation of the bipolar effect in the thermoelectric material CaMg₂Bi₂ using a first-principles study’, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 24, pp. 16566–16574, 2016.
- [160] A. F. Ioffe, L. S. Stil’bans, E. K. Iordanishvili, T. S. Stavitskaya, A. Gelbtuch, and G.

Vineyard, 'Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling', *Phys. Today*, vol. 12, no. 5, pp. 42–42, May 1959.

[161] H. J. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010.

[162] Y. Pei *et al.*, 'Stabilizing the Optimal Carrier Concentration for High Thermoelectric Efficiency', *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 47, pp. 5674–5678, Dec. 2011.

[163] Y. Pei, N. A. Heinz, and G. J. Snyder, 'Alloying to increase the band gap for improving thermoelectric properties of Ag₂Te', *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 45, pp. 18256–18260, Nov. 2011.

[164] H. J. Goldsmid, *Applications of thermoelectricity*. London; New York: Methuen; Wiley, 1960.

[165] M. K. Jana, K. Pal, U. V. Waghmare, and K. Biswas, 'The Origin of Ultralow Thermal Conductivity in InTe: Lone-Pair-Induced Anharmonic Rattling', *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 55, no. 27, pp. 7792–7796, Jun. 2016.

[166] X. Shi *et al.*, 'Multiple-Filled Skutterudites: High Thermoelectric Figure of Merit through Separately Optimizing Electrical and Thermal Transports', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 20, pp. 7837–7846, May 2011.

[167] H. Euchner *et al.*, 'Phononic filter effect of rattling phonons in the thermoelectric clathrate Ba₈Ge_{40+x}Ni_{6-x}', *Phys. Rev. B*, vol. 86, no. 22, Dec. 2012.

[168] C. J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar, and M. G. Kanatzidis, 'Nanostructured Thermoelectrics: Big Efficiency Gains from Small Features', *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 36, pp. 3970–3980, Sep. 2010.

[169] J. Androulakis *et al.*, 'Nanostructuring and High Thermoelectric Efficiency in p-Type Ag(Pb_{1-y}Sn_y)mSbTe_{2+m}', *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 9, pp. 1170–1173, May 2006.

[170] K. F. Hsu, 'Cubic AgPbmSbTe_{2+m}: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit', *Science*, vol. 303, no. 5659, pp. 818–821, Feb. 2004.

[171] P. F. P. Poudeu, J. D'Angelo, A. D. Downey, J. L. Short, T. P. Hogan, and M. G. Kanatzidis, 'High Thermoelectric Figure of Merit and Nanostructuring in Bulk p-type Na_{1-x}PbmSbyTe_{m+2}', *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, no. 23, pp. 3835–3839, Jun. 2006.

[172] M. G. Kanatzidis, 'Nanostructured Thermoelectrics: The New Paradigm? †', *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 3, pp. 648–659, Feb. 2010.

[173] B. A. Cook, M. J. Kramer, J. L. Harringa, M.-K. Han, D.-Y. Chung, and M. G. Kanatzidis, 'Analysis of Nanostructuring in High Figure-of-Merit Ag_{1-x}Pb_mSbTe_{2+m} Thermoelectric Materials', *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 8, pp. 1254–1259, Apr. 2009.

- [174] S. N. Girard *et al.*, 'In Situ Nanostructure Generation and Evolution within a Bulk Thermoelectric Material to Reduce Lattice Thermal Conductivity', *Nano Lett.*, vol. 10, no. 8, pp. 2825–2831, Aug. 2010.
- [175] J. R. Sootsman *et al.*, 'Large Enhancements in the Thermoelectric Power Factor of Bulk PbTe at High Temperature by Synergistic Nanostructuring', *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 47, no. 45, pp. 8618–8622, Oct. 2008.
- [176] P. F. P. Poudeu *et al.*, 'Nanostructures versus Solid Solutions: Low Lattice Thermal Conductivity and Enhanced Thermoelectric Figure of Merit in $\text{Pb}_{9.6}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{10-x}\text{Se}_x$ Bulk Materials', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 44, pp. 14347–14355, Nov. 2006.
- [177] E. Quarez, K.-F. Hsu, R. Pcionek, N. Frangis, E. K. Polychroniadis, and M. G. Kanatzidis, 'Nanostructuring, Compositional Fluctuations, and Atomic Ordering in the Thermoelectric Materials $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$. The Myth of Solid Solutions', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 25, pp. 9177–9190, Jun. 2005.
- [178] J. He *et al.*, 'On the Origin of Increased Phonon Scattering in Nanostructured PbTe Based Thermoelectric Materials', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 25, pp. 8669–8675, Jun. 2010.
- [179] J. R. Sootsman, R. J. Pcionek, H. Kong, C. Uher, and M. G. Kanatzidis, 'Strong Reduction of Thermal Conductivity in Nanostructured PbTe Prepared by Matrix Encapsulation', *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 21, pp. 4993–4995, Oct. 2006.
- [180] M.-K. Han *et al.*, 'Substitution of Bi for Sb and its Role in the Thermoelectric Properties and Nanostructuring in $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{MTe}_{20}$ (M = Bi, Sb) ($x = 0, 0.14, 0.3$)', *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 10, pp. 3512–3520, May 2008.
- [181] A. Guéguen *et al.*, 'Thermoelectric Properties and Nanostructuring in the p-Type Materials $\text{NaPb}_{18-x}\text{Sn}_x\text{MTe}_{20}$ (M = Sb, Bi)', *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 8, pp. 1683–1694, Apr. 2009.
- [182] C. B. Lioutas, N. Frangis, I. Todorov, D. Y. Chung, and M. G. Kanatzidis, 'Understanding Nanostructures in Thermoelectric Materials: An Electron Microscopy Study of $\text{AgPb}_{18}\text{SbSe}_{20}$ Crystals', *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 19, pp. 5630–5635, Oct. 2010.
- [183] M. Zhou, J.-F. Li, and T. Kita, 'Nanostructured $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ System Bulk Materials with Enhanced Thermoelectric Performance', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 13, pp. 4527–4532, Apr. 2008.
- [184] G. Joshi *et al.*, 'Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured p-type Silicon Germanium Bulk Alloys', *Nano Lett.*, vol. 8, no. 12, pp. 4670–4674, Dec. 2008.
- [185] X. W. Wang *et al.*, 'Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type

- silicon germanium bulk alloy', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 19, p. 193121, Nov. 2008.
- [186] D. G. Cahill, S. K. Watson, and R. O. Pohl, 'Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals', *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 10, p. 6131, 1992.
- [187] R. Al Rahal Al Orabi *et al.*, 'Ultralow Lattice Thermal Conductivity and Enhanced Thermoelectric Performance in SnTe:Ga Materials', *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 2, pp. 612–620, Jan. 2017.
- [188] J. G. Park and Y. H. Lee, 'High thermoelectric performance of Bi-Te alloy: Defect engineering strategy', *Curr. Appl. Phys.*, vol. 16, no. 9, pp. 1202–1215, Sep. 2016.
- [189] G. Tan, L.-D. Zhao, and M. G. Kanatzidis, 'Rationally Designing High-Performance Bulk Thermoelectric Materials', *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 19, pp. 12123–12149, Oct. 2016.
- [190] G. Tan *et al.*, 'Codoping in SnTe: Enhancement of Thermoelectric Performance through Synergy of Resonance Levels and Band Convergence', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 15, pp. 5100–5112, Apr. 2015.
- [191] C. Fu *et al.*, 'Realizing high figure of merit in heavy-band *p*-type half-Heusler thermoelectric materials', *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 8144, Sep. 2015.
- [192] K. Kurosaki, A. Kosuga, H. Muta, M. Uno, and S. Yamanaka, 'Ag₉TlTe₅: A high-performance thermoelectric bulk material with extremely low thermal conductivity', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 6, p. 061919, Aug. 2005.
- [193] L.-D. Zhao *et al.*, 'BiCuSeO oxyselenides: new promising thermoelectric materials', *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 9, pp. 2900–2924, Aug. 2014.
- [194] E. S. Toberer *et al.*, 'Traversing the Metal-Insulator Transition in a Zintl Phase: Rational Enhancement of Thermoelectric Efficiency in Yb₁₄Mn_{1-x}Al_xSb₁₁', *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 18, pp. 2795–2800, Sep. 2008.
- [195] L. Zhou, P. Qiu, C. Uher, X. Shi, and L. Chen, 'Thermoelectric properties of *p*-type YbxLayFe_{2.7}Co_{1.3}Sb₁₂ double-filled skutterudites', *Intermetallics*, vol. 32, pp. 209–213, Jan. 2013.

CHAPITRE III

SYNTHESE ET CARACTÉRISATIONS MICROSTRUCTURALES DES COMPOSÉS A BASE DE SNTE

I. Introduction	113
II. Elaboration des matériaux.....	114
II.1. Aperçu des échantillons synthétisés	114
II.2. Préparation des échantillons	116
II.3. Densification des échantillons par la technique spark plasma sintering	122
II.3.1. Etat de l'art	122
II.3.2. Principe du frittage flash.....	123
II.3.3. Protocole expérimental	125
II.4. Recuit de saturation	128
II.4.1. Principe de la méthode expérimentale	128
II.4.2. Préparation des échantillons	128
II.4.3. Préparation de la source.....	129
II.4.4. Conduite des traitements de saturation.....	130
II. 5. Nanostructuration par trempe sur roue	133
II.5.1. Introduction.....	133
II.5.2. Principe du melt-spinning.....	133
II.5.3. Préparation des échantillons	134
III. Techniques de caractérisation structurale et physico-chimique	136
III.1. Diffraction des rayons X sur poudre (DRXP)	136
III.1.1. Principe	136
III.1.2. Protocole expérimental	139
III.2. Diffraction des rayons X en incidence rasante.....	140
III.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	142

III.3.1. Principe	142
III.3.1.1. Emission des électrons secondaires.....	143
III.3.1.2. Emission des électrons rétrodiffusés	144
III.3.1.3. Emission des rayons X.....	144
III.3.2. Protocole expérimental	145
III.4. Microscopie électronique à transmission (MET).....	146
III.4.1. Principe	146
III.4.1.1. Mode image	146
III.4.1.2. Mode haute résolution (HRTEM)	147
III.4.1.3. Mode balayage en transmission (STEM).....	147
III.4.2. Microscopes.....	148
III.4.3. Préparation des échantillons	148
IV. Techniques de caractérisation thermique : analyse thermogravimétrique (ATG)	151
V. Caractérisations physico-chimiques des composés binaires SnTe	152
V.1. Propriétés structurales et physico-chimiques	153
V.2. Homogénéité chimique	155
V.2.1. Microscopie électronique à balayage.....	155
V.2.1.1. Les composés SnTe.....	155
V.2.1.2. Les composés Sn _{1,03} Te	157
V.2.1.3. SnTe melt-spinning	159
V.2.2. Microscopie électronique en transmission (TEM) et à balayage en transmission (STEM)	
.....	162
V.2.2.1. SnTe trempé	163
V.2.2.2. Sn _{1,03} Te trempé.....	167
V.2.2.3. SnTe recuit	174
VI. Caractérisations physico-chimiques des composés SnTe substitués	174
VI.1. Substitution sur le site de l'étain	175
VI.2. Substitution sur le site du tellure.....	178
VII. Conclusion.....	180
VII. Références	182

LISTE DE FIGURES

Figure III. 1. Diagramme de phase Sn-Te.	114
Figure III. 2. Schéma récapitulatif de la préparation des échantillons.....	117
Figure III. 3. Photographie (a) des granules d'étain décapés et (b) des morceaux du tellure purifiés, utilisés comme éléments de base.....	119
Figure III. 4. Photographie de la boîte à gants utilisée pour toutes les synthèses.....	119
Figure III. 5. Photographie du système de pompage secondaire à diffusion d'huile.....	120
Figure III. 6 Photographie d'une ampoule en quartz contenant les granules.....	120
Figure III. 7. Photographie du four vertical.....	121
Figure III. 8. Photographie des ampoules en quartz scellées après synthèse.....	121
Figure III. 9. Schéma de la création d'un plasma au niveau du contact entre deux particules dans le procédé SPS.....	123
Figure III. 10. Représentation schématique de l'évolution de la porosité au cours du frittage SPS.....	123
Figure III. 11. Schéma de principe du SPS.....	124
Figure III. 12. (a) Schéma des matrices, des pistons et des feuilles de graphite utilisés (b) Photographie de la matrice installée dans la chambre de frittage. Le thermocouple est inséré dans le trou latéral pour contrôler la température au plus près de la poudre. ..	126
Figure III. 13. SPS Dr Sinter 515S de SPS Syntex Inc. installé à l'IJL.....	126
Figure III. 14. Programmes SPS en pression et en température utilisés pour densifier nos matériaux.....	127
Figure III. 15. Diagramme de phase du système Sn – Te. La ligne vertical rouge représente la composition de la source utilisée lors des recuits de saturation, les lignes vertes horizontales représentent les températures de saturation choisies.....	130
Figure III. 16. Photographie de l'ensemble nacelle - ampoule contenant les échantillons SnTe avec la source avant le recuit de saturation.....	131
Figure III. 17. Photographie du four horizontal.....	131
Figure III. 18. Photographie d'une nacelle de quartz contenant les échantillons SnTe avec la source après le recuit de saturation.....	133
Figure III. 19. Schéma de principe d'un dispositif de melt-spinning.....	134
Figure III. 20. Photographies (a) du melt-spinner (Bühler), (b) de la chambre du melt-spinner, 1. creuset, 2. bobine d'induction, 3. roue en cuivre, 4. collecteur des rubans.....	135

Figure III. 21. Photographie d'un tube en quartz avec une extrémité en forme de V et percé à sa pointe d'un orifice circulaire.	135
Figure III. 22. Photographie des rubans Sn-Te formés par la technique MS.	136
Figure III. 23. Schéma de principe d'un tube à rayons X. Le cylindre Wehnelt est désigné par le terme « coupelle de focalisation ». Illustration tirée du livre « Principes d'analyse instrumentale », par D.A. Skoog, F.J. Holler et T.A. Nieman [12].	137
Figure III. 24. Schéma de principe du montage utilisé pour étudier le spectre d'un tube à rayons X.	137
Figure III. 25. Deux plans de la famille des plans hkl représentés en condition de diffraction. La loi de Bragg exprime le fait que la diffraction a lieu quand la différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plans consécutifs est égale à λ (condition d'interférences constructives entre les ondes diffusées).	138
Figure III. 26. Diffractomètre D8 Advance (Bruker).	139
Figure III. 27. Diffractomètre INEL CPS120 CuK α sous incidence rasante.	141
Figure III. 28. Dispositif de diffraction en incidence rasante.	141
Figure III. 29. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.	142
Figure III. 30. Schéma de principe des interactions électrons / matière.	143
Figure III. 31. Microscopes électroniques à balayage Quanta 650 FEG disponible à (a) l'IJL et (b) l'ESTEC.	145
Figure III. 32. Schéma de fonctionnement du microscope électronique en transmission.	146
Figure III. 33. Microscope électronique à transmission JEM- ARM200F disponible à l'IJL.	148
Figure III. 34. Photographie du MEB – FIB Helios Nanolab 600i de l'IJL.	149
Figure III. 35. Images (a) Dépôt de platine, tranchées et amincissement. (b) Soudure avec un micromanipulateur, coupe complète et extraction de la lame. (c) Soudure sur une grille. (d) lame finie d'une épaisseur d'environ 80 nm après amincissement final. (e) Grille introduite au microscope contenant la lame mince.	150
Figure III. 36. Photo de l'appareil ATG/ATD 92-16.18 (SETARAM).	151
Figure III. 37. Dépendance en température du signal thermogravimétrique du composé SnTe mesurée par analyse thermique différentielle (ATG/ATD 92.16.1. SETARAM).	152
Figure III. 38. Diffractogrammes de rayons X à température ambiante des composés SnTe obtenus sans trempe, avec trempe, par melt-spinning et après recuit de saturation.	153

Figure III. 39. Diffractogrammes de rayons X à température ambiante des composés auto-compensés Sn_{1+x}Te obtenus sans trempe, avec trempe, par melt-spinning et par recuit de saturation avec en insert un zoom pour $2\theta = [20-45]$	154
Figure III. 40. Variation du paramètre de maille a en fonction de x dans les composés Sn_{1+x}Te trempés à température ambiante avec $x = 0 ; 0,01$ et $0,03$	155
Figure III. 41. Cartographies X de l'échantillon de composition nominale SnTe non trempé préparé à partir des poudres d'éléments simples. (a) Image BSE, (b) cartographie X de l'étain et (c) du tellure.	156
Figure III. 42. Cartographies X de l'échantillon de composition nominale SnTe trempé préparé à partir des poudres d'éléments simples. (a) Image BSE, (b, cartographie X de l'étain et (c) du tellure.	156
Figure III. 43. Cartographies X de l'échantillon de composition nominale $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ non trempé préparé à partir des poudres d'éléments simples. (a) Image en électrons rétrodiffusés (BSE) d'une partie de l'échantillon (échelle $50 \mu\text{m}$), (b) cartographie X de l'étain et (c) du tellure.	158
Figure III. 44. Cartographies X de l'échantillon de composition nominale $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ trempé préparé à partir des poudres d'éléments simples. (a) Image en électrons rétrodiffusés (BSE) d'une partie de l'échantillon (échelle $50 \mu\text{m}$), (b) cartographie X de l'étain et (c) du tellure.	158
Figure III. 45. Image BSE de l'échantillon $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ préparé par trempe.	159
Figure III. 46. Images MEB à différentes échelles d'une surface libre (a, b et c), d'une face en contact avec la roue (d, e et f) et d'une coupe transverse dans des rubans obtenus par melt-spinning montrant une microstructure avec une croissance colonnaire.	160
Figure III. 47. Images MEB à différentes échelles d'une surface libre (a, b et c) et d'une face en contact avec la roue (d, e, et f) dans des rubans $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ obtenus par melt-spinning.	161
Figure III. 48. Images BSE et cartographies X correspondantes obtenues sur une surface libre d'un ruban SnTe préparé par melt-spinnig.	161
Figure III. 49. Images BSE et cartographies X correspondantes obtenues sur une face en contact avec la roue d'un ruban SnTe préparé par melt-spinnig.	162
Figure III. 50. Images BSE et cartographies X correspondantes obtenues sur le composé SnTe après frittage par SPS des rubans préparés par melt-spinnig et mis en poudre.	162

Figure III. 51. (a) Micrographie TEM – BF de SnTe, (b) cliché de diffraction correspondant orienté selon l'axe de zone [001] (c) mettant en évidence la présence des dislocations.	164
Figure III. 52. Image en mode STEM - HAADF du composé SnTe accompagnée de la IFFT, (b) Comparaison avec l'image du modèle de structure cristalline simulé selon l'axe [001]. Les atomes de Sn sont représenté en bleu ciel et les atomes de tellure en rose.	165
Figure III. 53. (a) et (c) Micrographies STEM - HAADF du SnTe et (b) et (d) histogrammes des intensités atomiques correspondans respectivement aux zones sélectionnées sur les images (a) et (c).	166
Figure III. 54. (a) Micrographie STEM - HAADF du composé SnTe accompagnée des cartographies X de (b) Sn et de (c) Te.	167
Figure III. 55. Micrographie TEM – BF de Sn _{1,03} Te et cliché de diffraction correspondant orienté selon l'axe de zone [001].	168
Figure III. 56. (a) et (c) Micrographies STEM – BF de Sn _{1,03} Te et (b) et (d) les histogrammes des intensités atomiques correspondants respectivement aux zones sélectionnées sur les images (a) et (c).	169
Figure III. 57. (a) Micrographie STEM - BF du composé Sn _{1,03} Te accompagnée des cartographies X de (b) Sn et de (c) Te.	170
Figure III. 58. (a) Micrographie STEM-ABF du composé Sn _{1,03} Te accompagnée des cartographies X de (b) Sn et de (c) Te.	171
Figure III. 59. Analyse EDS / TEM révélant l'évolution de la composition chimique à travers les limites des joints de grain : le profil EDS (15 points) est effectué le long de la ligne bleue, montrant les fluctuations des concentrations en Sn et Te dans et aux limites des joints grains du composé Sn _{1,03} Te.	173
Figure III. 60. (a) Micrographie STEM – BF du composé SnTe recuit à 700°C accompagnée des cartographies X de (b) Sn et de (c) Te.	174
Figure III. 61. Diffractogrammes des composés Sn _{1,03-x} Er _x Te (x = 0 ; 0,03 ; 0,05 et 0,07)..	176
Figure III. 62. Cartographies X de l'échantillon de composition nominale SnEr _{0,03} Te préparé sans trempe.	177
Figure III. 63. Cartographies X de d'une partie de l'échantillon (échelle 40 µm) de composition nominale Sn _{0,96} Er _{0,07} Te préparé sans trempe.	178
Figure III. 64. Diffractogrammes des échantillons Sn _{1,03} Te _{1-y} I _y (y = 0,01 et 0,02).	179
III. 65. Image en électrons diffusés (BSE) et cartographies X du composé Sn _{1,03} Te _{0,99} I _{0,01} préparé sans trempe.	180

LISTE DE TABLEAUX

<i>Tableau III. 1. Liste des échantillons préparés avec leur composition nominale, la manière dont ils ont été préparés et leur densité relative.</i>	116
<i>Tableau III. 2. Liste des éléments chimiques utilisés, leur forme et leur pureté.</i>	118
<i>Tableau III. 3. Conditions expérimentales utilisées pour différentes séries d'échantillon. ..</i>	132
<i>Tableau III. 4. Les paramètres de maille calculés en utilisant le raffinement Rietveld dans les composés Sn_{1+x}Te après SPS.</i>	154
<i>Tableau III. 5. Compositions élémentaires moyennes en pourcentage massique de 2 phases présentes dans $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$, estimées à partir des spectres EDS.....</i>	159

I. Introduction

L'état de l'art du premier chapitre et la revue sur les propriétés cristallographiques et physiques du tellure d'étain que nous avons présentée dans le chapitre précédent ont permis de mettre en lumière le potentiel de ce matériau pour le domaine de la thermoélectricité. Les premiers résultats apparus dans la littérature il y a une cinquantaine d'années ont montré l'importance des lacunes d'étain sur les propriétés physiques de ce semi-conducteur. Ces dernières années, les propriétés thermoélectriques de SnTe ont été largement revisitées positionnant ce composé comme un candidat sérieux pour remplacer le composé PbTe à température moyenne. Pour ces raisons, nous avons décidé d'étudier en détail les propriétés de transport de SnTe et de considérer de nouvelles stratégies de synthèse ainsi que de nouvelles possibilités de substitutions sur le site de l'étain ou du tellure.

Notre étude a ainsi porté sur des composés de type Sn_{1+x}Te (excès d'étain), $\text{Sn}_{1,03-x}\text{X}_x\text{Te}$ et $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}_{1-y}\text{Y}_y$. Dans un premier temps, nous nous sommes focalisés sur la synthèse des composés de base Sn_{1+x}Te afin de valider notre technique d'élaboration empruntée à la littérature. Il était en effet essentiel de pouvoir obtenir à partir d'éléments de haute pureté un matériau bien cristallisé, homogène et dense servant de référence à toute notre étude. Cette méthode a ensuite été appliquée pour synthétiser l'ensemble de nos matériaux. Les propriétés thermoélectriques étant optimales pour un excès d'étain de $x = 0,03$, nous avons choisi d'étudier l'influence de différentes substitutions sur le composé binaire $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$. Nous avons également testé pour la première fois d'autres techniques d'élaboration telle que le melt – spinning et complété notre étude en appliquant des recuits de saturation.

La caractérisation physico-chimique de nos composés a porté sur l'analyse de leur structure cristallographique, de leur homogénéité chimique et de la limite de solubilité des éléments en substitution à l'aide de la diffraction des rayons X et de la microscopie électronique à balayage et à transmission. La stabilité de SnTe sous argon a fait l'objet d'une étude par analyse thermogravimétrique afin de déterminer la température maximale à laquelle les propriétés de transport peuvent être mesurées. Des études complémentaires sous vide, sous azote et sous air ont également été menées pour tenter de quantifier les modes de dégradation de SnTe en environnement spatial (vide et azote) et terrestre (air).

La description détaillée de la méthode d'élaboration ainsi que des techniques de caractérisation que nous avons utilisées feront l'objet des quatre premières parties de ce

chapitre. La présentation détaillée des résultats obtenus à partir de ces analyses sera quant à elle au cœur de la dernière partie.

II. Elaboration des matériaux

Un des aspects fondamentaux de notre étude concernait l'élaboration du composé SnTe et de ses alliages. Afin d'obtenir des matériaux purs et bien cristallisés et d'être à même de relier les propriétés de transport électriques et thermiques à la structure et la composition du matériau, cette élaboration a été réalisée sous des conditions thermodynamiques contrôlées.

II.1. Aperçu des échantillons synthétisés

Les polycristaux de SnTe et les matériaux substitués ont été fabriqués par réactions directes des éléments de haute pureté à une température supérieure à la température de fusion en se référant au diagramme de phase Sn-Te (Figure III. 1).

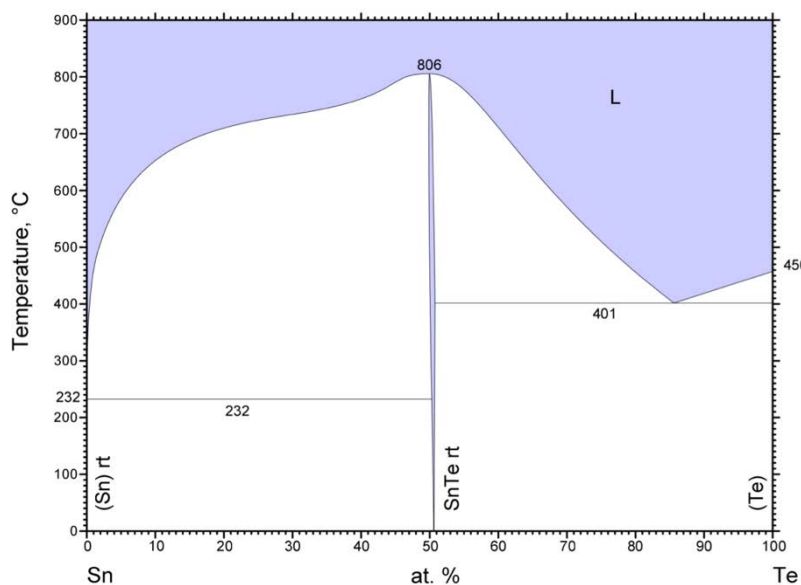


Figure III. 1. Diagramme de phase Sn-Te.

Une liste des échantillons que nous avons préparés au cours de ces travaux est donnée dans le Tableau III. 1 qui regroupe la composition nominale, la méthode de synthèse et la densité relative après consolidation par Spark Plasma Sintering (SPS).

Composition	Technique de synthèse	Densité relative
SnTe	Auto-compensation / Trempe	96%
Sn _{1,01} Te	Auto-compensation / Trempe	95%
Sn _{1,03} Te	Auto-compensation / Trempe	95%
SnTe	Auto-compensation / Sans trempe	96%
Sn _{1,03} Te	Auto-compensation / Sans trempe	95%
Sn _{1,109} Te _{0,911}	Recuit de saturation : source	Poudre
SnTe	Recuit de saturation à 550°C	99,9%
SnTe	Recuit de saturation à 600°C	100%
SnTe	Recuit de saturation à 700°C	99%
SnTe	Melt-spinnig	95%
Sn _{1,03} Te	Melt-spinnig	96%
SnLi _{0,03} Te	Substitution	97%
SnNa _{0,03} Te	Substitution	96%
Sn _{1,01} Na _{0,02} Te	Substitution	96%
Sn _{1,02} Na _{0,01} Te	Substitution	96%
Sn _{0,97} Na _{0,03} Te	Substitution	96%
Sn _{0,98} Na _{0,02} Te	Substitution	96%
Sn _{0,99} Na _{0,01} Te	Substitution	96%
Sn _{1,01} Y _{0,02} Te	Substitution	95%
Sn _{0,99} Y _{0,04} Te	Substitution	95%
Sn _{0,97} Y _{0,06} Te	Substitution	95%
SnAl _{0,03} Te	Substitution	97%
Sn _{0,98} Al _{0,05} Te	Substitution	97%
Sn _{0,96} Al _{0,07} Te	Substitution	97%
Sn _{1,03} Al _{0,03} Te	Substitution	96%
Sn _{0,93} Sb _{0,1} Te	Substitution	95%
Sn _{0,88} Sb _{0,15} Te	Substitution	96%
Sn _{0,85} Sb _{0,18} Te	Substitution	97%
Sn _{1,03} Sb _{0,08} Te	Substitution	95%
SnEr _{0,03} Te	Substitution	96%
Sn _{0,98} Er _{0,05} Te	Substitution	99%

$\text{Sn}_{0,96}\text{Er}_{0,07}\text{Te}$	Substitution	100%
$\text{Sn}_{1,03}\text{Er}_{0,03}\text{Te}$	Substitution	100%
$\text{Sn}_{1,03}\text{Yb}_{0,03}\text{Te}$	Substitution	96%
$\text{Sn}_{1,03}\text{Te}_{0,99}\text{I}_{0,01}$	Substitution	95%
$\text{Sn}_{1,03}\text{Te}_{0,98}\text{I}_{0,02}$	Substitution	95%
$\text{Sn}_{1,03}\text{Te}_{0,97}\text{S}_{0,03}$	Substitution / Trempe	96%
$\text{Sn}_{1,03}\text{Te}_{0,94}\text{S}_{0,06}$	Substitution / Trempe	97%
$\text{Sn}_{1,03}\text{Te}_{0,97}\text{S}_{0,03}$	Substitution / Sans trempe	97%
$\text{Sn}_{1,03}\text{Te}_{0,94}\text{S}_{0,06}$	Substitution / Sans trempe	97%
$\text{Sn}_{0,88}\text{Sb}_{0,15}\text{Te}_{0,99}\text{I}_{0,01}$	Double substitution	95%

Tableau III. 1. Liste des échantillons préparés avec leur composition nominale, la manière dont ils ont été préparés et leur densité relative.

II.2. Préparation des échantillons

Sur la Figure III. 2, nous montrons d'une manière généralisée la démarche suivie dans la préparation de nos échantillons. On retrouve les détails de chaque étape dans la suite de cette partie. Toutes les synthèses de composés polycristallins ont été réalisées par une réaction directe des éléments à 860°C, c'est-à-dire au-delà de la température de fusion de SnTe qui se situe à 806°C (cf. Figure III. 1). Pour cette technique classique, nous avons utilisé de l'étain et du tellure de grande pureté (99,999 %) conservé sous atmosphère neutre (argon). Tous les éléments chimiques utilisés sont regroupés dans le Tableau III. 2 où sont indiquées leur forme et leur pureté.

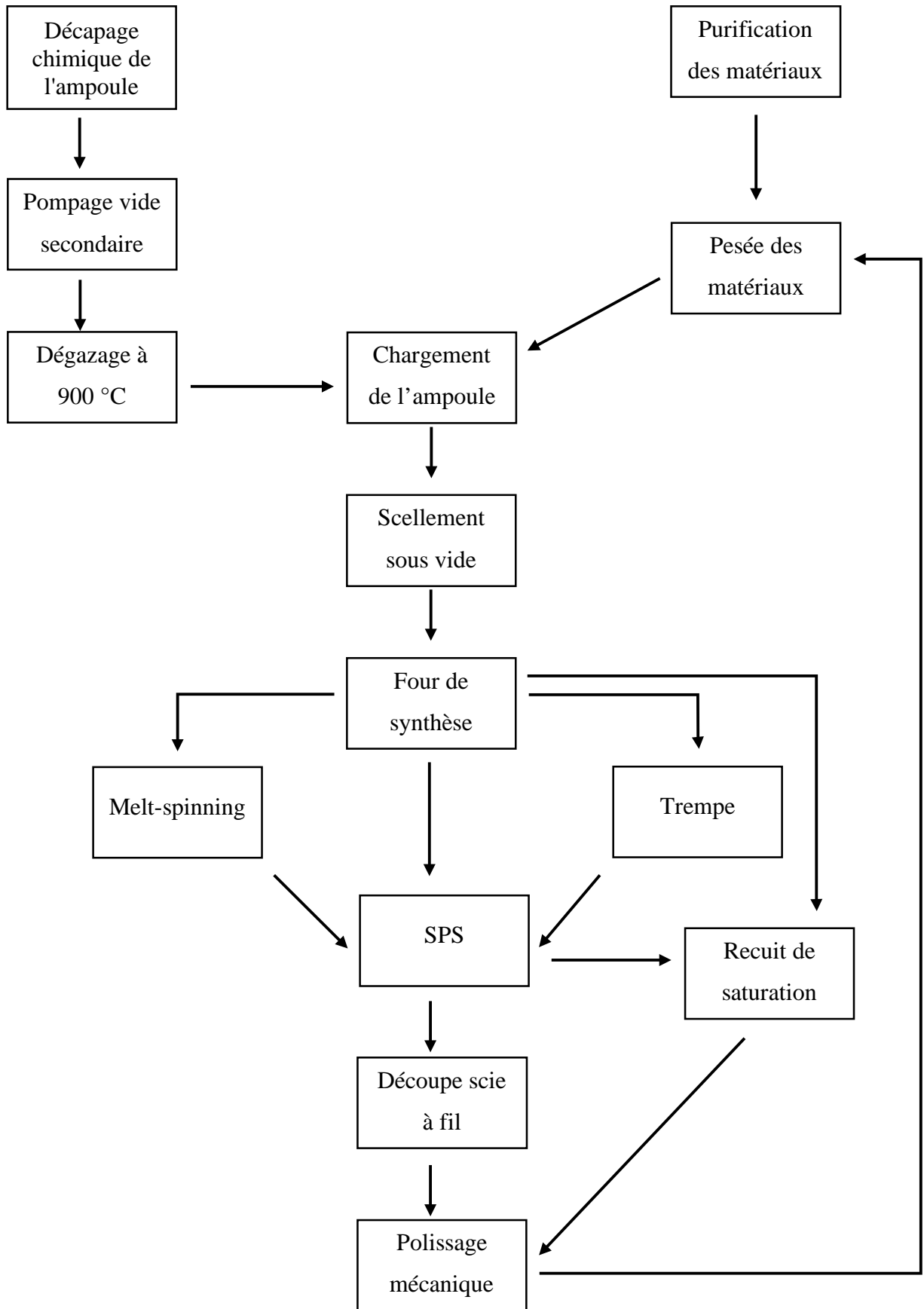


Figure III. 2. Schéma récapitulatif de la préparation des échantillons.

Elément	Forme	Pureté %
Sn	Granules	99,999
Te	Granules	99,999
Li	Pièces	99,9
Na	Pièces	99,95
Y	Pièces	99,9
Al	Poudre	99,97
Sb	Granules	99,999
Er	Poudre	99,9
Yb	Pièces	99,9
TeI₄	Poudre	99
S	Granules	99,999
In	Granules	99,99

Tableau III. 2. Liste des éléments chimiques utilisés, leur forme et leur pureté.

Au préalable, l'étain et le tellure, éléments majoritaires, ont subi un traitement visant à éliminer les traces d'oxydes à la surface des granules. L'étain a été nettoyé par plusieurs passages successifs dans des bains d'acide chlorhydrique (HCL) dilué à 50% en volume puis dans un mélange d'eau distillée et d'éthanol. Les granules de Sn ont ensuite été séchées sous vide et conservées (Figure III. 3a) dans une boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'argon ($\% \text{O}_2 \leq 0,1 \text{ ppm}$; $\% \text{H}_2\text{O} \leq 0,1 \text{ ppm}$) de manière à éviter leur contact avec l'air ambiant et donc leur oxydation (Figure III. 4).

Les granules de tellure ont été traités en les plaçant dans une ampoule de quartz dégazée de 18 mm de diamètre extérieur et de 1,5 mm d'épaisseur. Au préalable, cette ampoule (comme toutes les autres) avait subi une série d'opérations ayant pour but de nettoyer le quartz et à la dégazer. Le nettoyage consiste à plonger l'ampoule dans des bains successifs de 30 minutes d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique avant de la rincer à l'eau distillée puis à l'alcool. L'opération de dégazage du tube s'opère sous vide secondaire (10^{-5} torr) à l'aide d'une station de pompage secondaire à diffusion d'huile (cf. Figure III. 5) équipée d'un four mobile et sous 900 °C pendant 3h. Une fois le tellure introduit dans l'ampoule, une deuxième ampoule de quartz, de diamètre et de longueur plus petits que l'ampoule principale, servant de bouchon d'étanchéité, a été placée à l'extrémité ouverte. L'ensemble tellure-ampoules a été dégazé sous vide secondaire (10^{-5} torr). Le tellure a été traité à une température supérieure à sa

température de fusion (450°C), sous atmosphère réductrice constituée d'un mélange hydrogène / hélium en légère dépression (~ 450 torr). Le scellage du tube a été réalisé à l'aide d'un chalumeau en utilisant un mélange oxygène-butane. L'ampoule scellée a été introduite dans un four vertical et chauffée jusqu'à 500°C en 2h. A cette température, le tellure est à l'état liquide et le mélange gazeux He / H_2 réduit la pression partielle du tellure gazeux. Après quelques heures, le mélange liquide est rapidement trempé dans un bain d'eau à température ambiante. Après polissage afin d'éliminer les résidus d'oxydes puis rinçage à l'alcool, le lingot de tellure obtenu est cassé en petits morceaux et placé en boîte à gants (cf. Figure III. 3b).

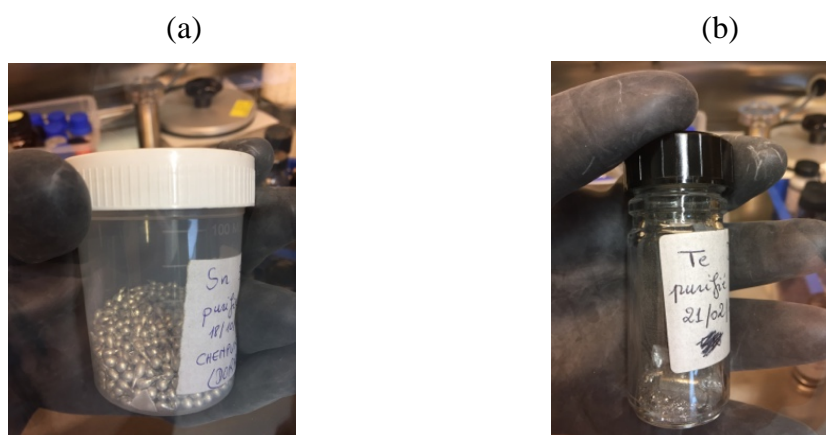


Figure III. 3. Photographie (a) des granules d'étain décapés et (b) des morceaux du tellure purifiés, utilisés comme éléments de base.

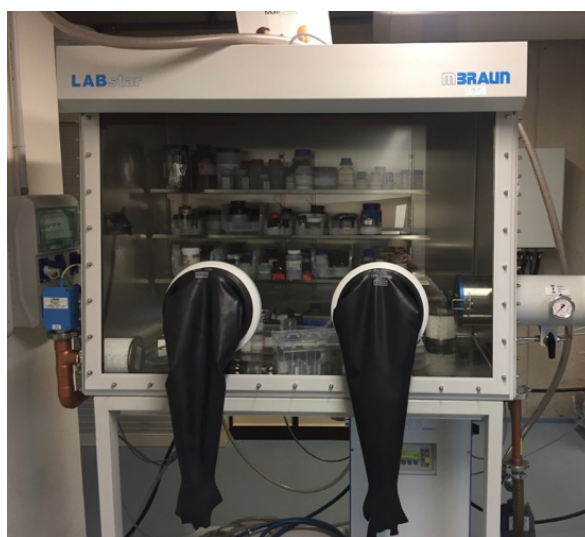


Figure III. 4. Photographie de la boîte à gants utilisée pour toutes les synthèses.



Figure III. 5. Photographie du système de pompage secondaire à diffusion d'huile.

Les éléments Sn, Te, ainsi que les éléments de substitution ont ensuite été pesés en quantité stœchiométrique (pour une masse totale d'environ 5 g pour le composé final) dans la boîte à gants. L'étape suivante consiste à faire réagir de manière contrôlée les éléments purs dans une ampoule en quartz, ayant subi le traitement chimique décrit précédemment. Une fois les matériaux pesés et introduits dans l'ampoule (Figure III. 6), l'ensemble ampoule + bouchon est rapidement installé sur le groupe de pompage secondaire. Après dégazage sous vide primaire pendant environ cinq minutes, le mélange est maintenu sous vide secondaire pendant deux heures. Le contenu est enfin scellé sous une pression résiduelle de 10^{-5} Torr.



Figure III. 6 Photographie d'une ampoule en quartz contenant les granules.

Le tube de quartz scellé avec le mélange d'éléments est ensuite placé dans un four oscillant vertical (Figure III. 7) et chauffé jusqu'à 860°C avec une vitesse de chauffe de 76°C/min. A 860°C, tous les éléments sont à l'état liquide et réagissent lentement en créant un composé binaire ou ternaire. Après 5 heures d'oscillations à 860°C, l'ampoule est soit trempée dans un bain d'eau, soit amenée naturellement jusqu'à température ambiante après arrêt du four (Figure III. 8).

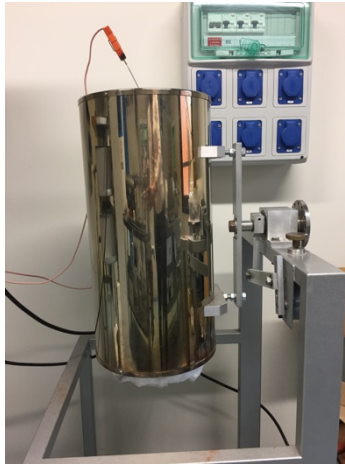


Figure III. 7. Photographie du four vertical.



Figure III. 8. Photographie des ampoules en quartz scellées après synthèse.

II.3. Densification des échantillons par la technique spark plasma sintering

II.3.1. Etat de l'art

Au cours des dernières années, des progrès significatifs ont été réalisés dans les méthodes de consolidation de poudres nanocristallines. Ainsi, des techniques de consolidation rapide ; frittage à haute pression, frittage assisté par phase liquide et frittage basse température en deux étapes ont permis de préparer des céramiques denses, bien que la réussite dépende grandement de la technique utilisée. Outre la température, l'un des facteurs limitant dans l'étape du frittage classique, voire même sous pression, des nanopoudres est bien évidemment sa durée. Il est par conséquent nécessaire de se tourner vers des techniques nécessitant des temps de traitement plus courts (dans la plupart des cas entre 1 et 10 min) et des températures de frittage faibles (de 200 à 300°C de moins que la plupart des techniques de frittage conventionnelles [1]) dans le but d'augmenter significativement les cinétiques de frittage et donc de réduire le temps disponible pour le grossissement des grains. Parmi ces techniques émergentes, le frittage flash, ou spark plasma sintering (SPS), est une technique de choix due aux actions conjointes de la pression uniaxiale et du courant électrique pulsé.

Le recours au champ électrique pour le déclenchement du processus de frittage n'est pas nouveau, il date des années 1930-1940 [2]. L'idée de base de la technique SPS brevetée par Inoue à la fin des années 1960 consistait à développer une machine capable de produire un plasma pendant le frittage des métaux et des céramiques sous pression.

Dans cette approche, (Figure III. 9), il est considéré qu'au début du traitement, l'arc et/ou le plasma généré lors de la décharge permet de nettoyer la surface des grains de toutes substances adsorbées. La surface des grains fond et permet la vaporisation des particules ionisées. La surface des grains étant rendue fortement active, une augmentation de la diffusion aux joints de grains est attendue. La forte élévation de la température due au plasma favoriserait le changement de phase (solide → liquide → gaz) localement et ainsi augmenterait le transfert de matière et les cinétiques de densification et de grossissement de grains [3]. Cette théorie n'a cependant toujours pas été confirmée scientifiquement, laissant place à de nombreuses interrogations sur les phénomènes et mécanismes présents lors du frittage des matériaux par la technique SPS.

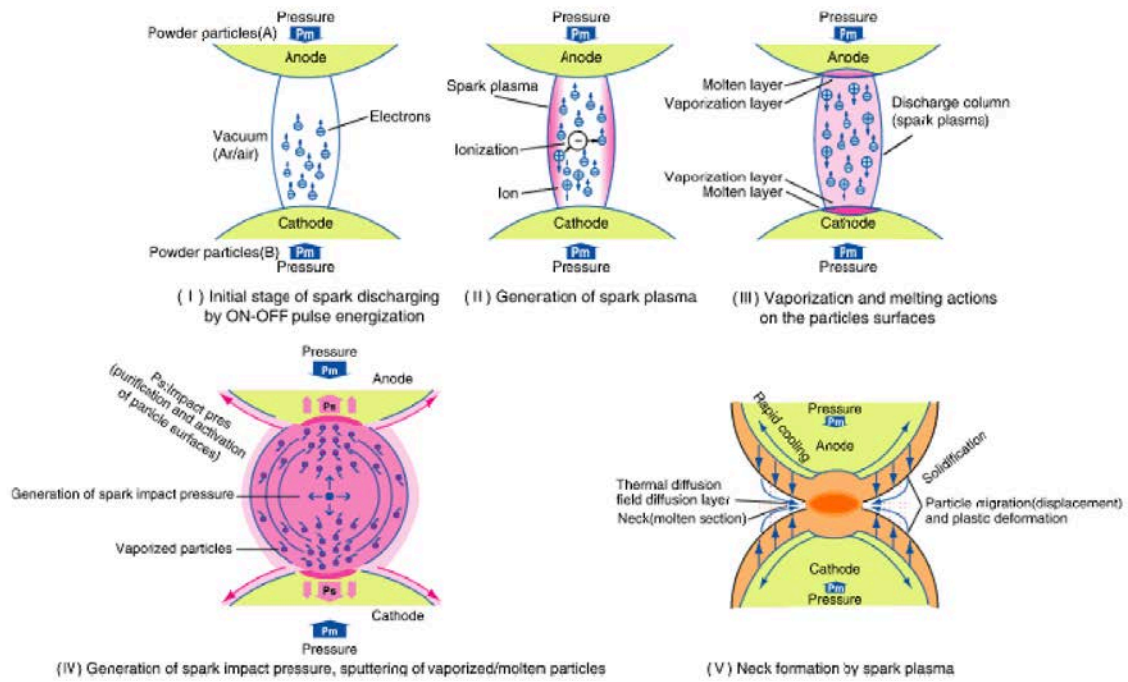


Figure III. 9. Schéma de la création d'un plasma au niveau du contact entre deux particules dans le procédé SPS.

II.3.2. Principe du frittage flash

La mise en forme de nos matériaux par frittage SPS nous a permis d'obtenir des pastilles denses et de nous affranchir des effets liés à la porosité sur les propriétés électriques et thermiques (Figure III. 10).

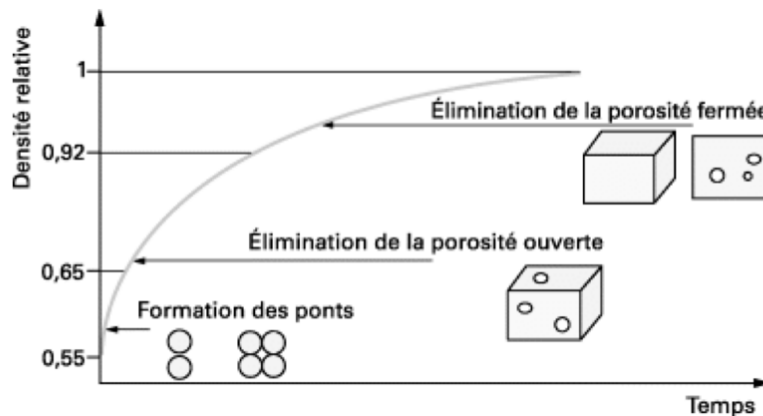


Figure III. 10. Représentation schématique de l'évolution de la porosité au cours du frittage SPS.

La machine SPS est apparentée à une presse à chaud (Hot-Pressing, HP) ayant comme source de chaleur l'effet Joule issue du passage du courant à travers la cellule de pressage, voire éventuellement à travers l'échantillon selon sa conductivité électrique (Figure III. 11) [4]. L'un des avantages de cette technologie réside dans la rapidité de ses cycles de frittage grâce à la faible inertie thermique du système qui permet d'atteindre de grandes vitesses de montée en température, pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de degrés par minute.

La machine SPS est déclinée en plusieurs modèles en fonction de la puissance électrique et de la force applicable sur l'enceinte de pressage. La machine décrite dans ce paragraphe est celle dont est équipée l'Institut Jean Lamour (Dr. Sinter 515S, de la société SPS Syntex. Inc.), qui peut délivrer un courant pulsé d'intensité maximale 1500 A et une force maximale de 50 kN. Dans la majorité des cas, les cycles thermiques sont réalisés sous un vide primaire poussé (quelques Pascal), vide secondaire, mais dans certains cas ils peuvent également se dérouler sous atmosphère neutre (argon).

L'échantillon pulvérulent à fritter est placé dans une cellule de pressage dite flottante, couramment constitué d'une matrice et de pistons en graphite. Elle peut également être en acier ou cermet (de type WC-Co). L'usage des matrices en graphite permet d'atteindre des températures de l'ordre de 2000°C et une pression allant jusqu'à 200 MPa. Les matrices en acier ou cermet se limitent respectivement à 500°C et 700°C, mais pour des pressions supérieures qui peuvent aller jusqu'à 1 GPa.

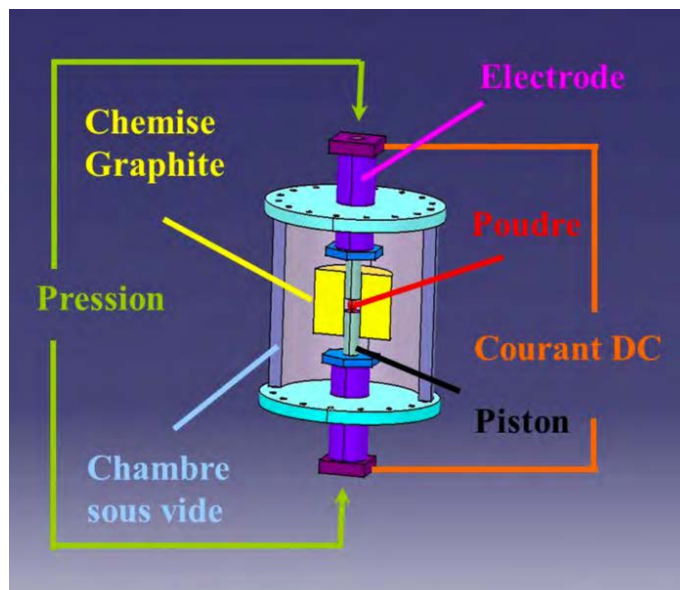


Figure III. 11. Schéma de principe du SPS.

II.3.3. Protocole expérimental

La densification de nos matériaux a été réalisée dans des matrices en graphite (Figure III. 12a) selon un protocole expérimental bien établi. Le trou dans la matrice ($\varnothing = 10,4$ mm pour donner des lingots frittés de 10 mm de diamètre) a été chemisé par un papier en graphite découpé aux dimensions exactes pour couvrir l'intérieur, son intérêt étant de faciliter le démoulage. Le mélange des poudres, ainsi que les pistons inférieur et supérieur chacun recouvert d'une rondelle de graphite, y ont ensuite été successivement introduits. L'ensemble est placé dans la chambre du SPS comme indiqué Figure III. 12b. Le thermocouple servant à la régulation de la température est positionné dans le trou latéral percé dans la matrice. Le vide est ensuite fait dans l'enceinte, suivi par le processus de densification. Une photographie de l'appareil utilisé est donnée Figure III. 13.

Tous les composés ont été densifiés selon les profils de température et de pression représentés sur la Figure III. 14. La force appliquée est de 5 kN ce qui correspond à une pression de 64 MPa. Notons que les conditions de pression sont calculées en fonction des dimensions et des caractéristiques mécaniques des matrices. Au cours de l'expérience, il est possible de suivre l'évolution de la densification par le biais des courbes de retrait dz/dt qui représentent l'évolution de la position verticale du piston (axe z) en fonction du temps.

Dans le cas des composés à base de SnTe, un seul type de programme en température et en pression a été utilisé pour la densification des poudres. Le cycle qui suit a été défini à partir d'essais préliminaires (courbe de frittage) visant à optimiser le procédé de frittage. La première étape consiste à appliquer une pression de 64 MPa, maintenue pendant tout le programme. Ensuite, la montée en température de l'échantillon depuis la température ambiante jusqu'à 450°C s'effectue en 5 minutes afin d'arriver rapidement à la température de début de frittage du matériau. Le programme continue ensuite avec une seconde montée en température de 450°C à 470°C en 1 minute. L'étape suivante consiste en une dernière montée en température de 470°C à 500°C en 3 minutes, température finale du cycle à laquelle l'échantillon est maintenu pendant 5 minutes. Cela contribue à l'obtention d'un meilleur frittage tout en relâchant les contraintes mécaniques dues à la pression et à la température. Par ailleurs, le palier final permet également de continuer le frittage, bien que de manière réduite, sans avoir besoin d'atteindre des températures plus élevées qui risqueraient de décomposer le matériau. Enfin, le courant et la pression sont coupés et l'échantillon revient naturellement à température ambiante.

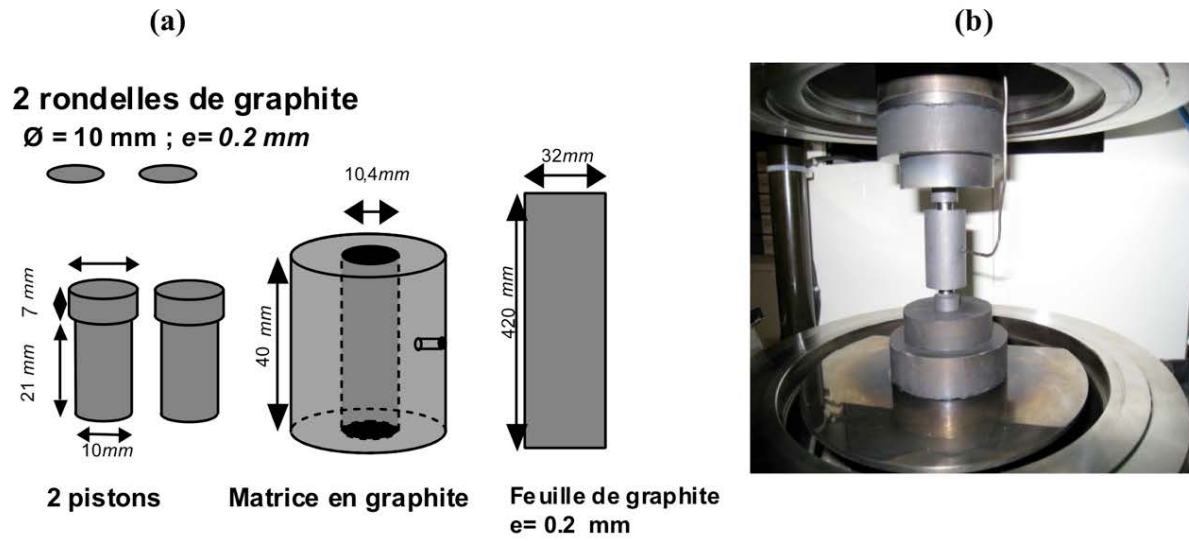


Figure III. 12. (a) Schéma des matrices, des pistons et des feuilles de graphite utilisés (b) Photographie de la matrice installée dans la chambre de frittage. Le thermocouple est inséré dans le trou latéral pour contrôler la température au plus près de la poudre.



Figure III. 13. SPS Dr Sinter 515S de SPS Syntex Inc. installé à l'IJL.

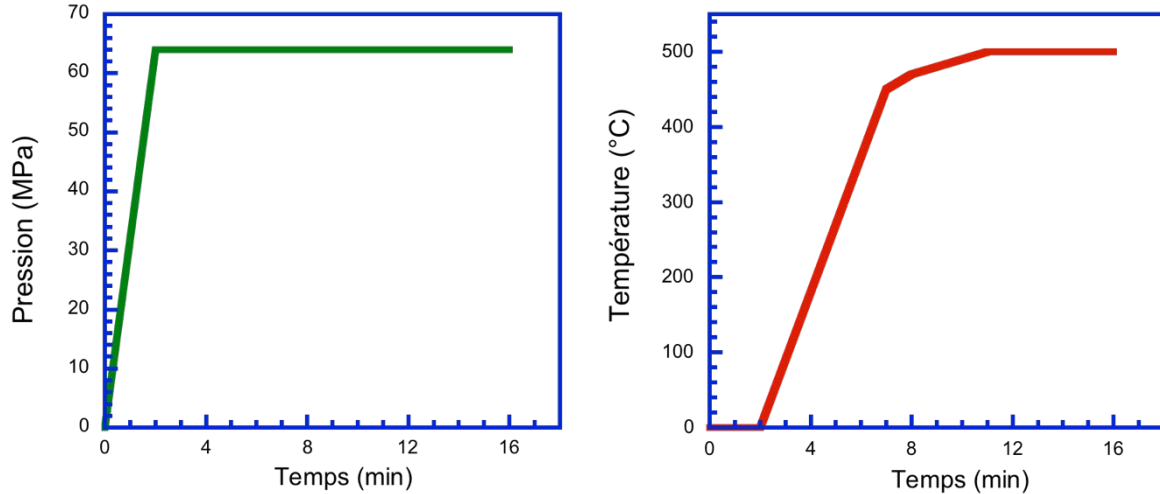


Figure III. 14. Programmes SPS en pression et en température utilisés pour densifier nos matériaux.

Après densification, la densité expérimentale de nos matériaux a été calculée suivant la formule :

Equation III. 1 :

$$d = \frac{m}{V}$$

où V est le volume et m la masse du cylindre densifié. La densité expérimentale est par la suite comparée à la densité théorique calculée, donnée par la relation :

Equation III. 2 :

$$d_{théorique} = \frac{Z \times M}{V_{maille} \times N_A}$$

où Z est le nombre de motifs par maille (dans notre cas $Z = 2$), M est la masse molaire du composé (g.mol^{-1}), N_A est le nombre d'Avogadro (mol^{-1}) et V_{maille} est le volume de la maille cristalline (cm^3) calculé à partir des paramètres de maille déterminés par diffraction des rayons X sur poudre.

II.4. Recuit de saturation

II.4.1. Principe de la méthode expérimentale

D'après la règle des phases, l'état thermodynamique d'un composé binaire en équilibre avec sa vapeur n'est pas défini seulement par la température. Un paramètre supplémentaire est nécessaire pour déterminer complètement l'état du système. Généralement, le choix se porte soit sur la pression partielle d'un des constituants, soit sur la déviation de la composition du composé par rapport à la stœchiométrie idéale [5]. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, SnTe présente des écarts par rapport à la stœchiométrie idéale dus à une concentration importante en lacunes d'étain. Par conséquent, en appliquant la règle des phases sur notre système $F = C - P + 2$, si nous avons trois phases (P) en présence : vapeur, liquide et solide, dans notre système à deux composants (C), la variance du système est alors égale à 1. La pression ou la température fixe donc l'état d'équilibre du système.

Dans notre étude de recuit de saturation, nous avons tenté de diminuer l'écart à la stœchiométrie c'est-à-dire d'amener la composition du matériau sur le solidus [5] côté Sn afin de parfaitement définir la concentration de lacunes à une température T donnée. Un recuit de saturation isotherme dans lequel l'échantillon est en équilibre avec une phase vapeur riche en l'un des constituants permet de fixer sa composition et d'établir une concentration de défauts constante dans tout l'échantillon.

Notre étude expérimentale s'est basée sur les travaux de Scherrer et *coll.* [5], où les recuits de saturation et le contrôle des écarts à la stœchiométrie dans des monocristaux de SnTe ont été étudiés. La composition du lingot de saturation a été choisie de façon à ce qu'une partie de celui-ci soit liquide tout en ayant la composition du liquidus et l'autre partie solide tout en ayant la composition du solidus à la température de saturation considérée.

II.4.2. Préparation des échantillons

Le même protocole expérimental que celui expliqué en détail dans la partie II.2 de ce chapitre a été adopté pour préparer 10 g de poudre du composé binaire SnTe (proportion 50 : 50). La poudre obtenue a été densifiée par SPS. Le polycristal dense a ensuite été découpé en disques et parallélépipèdes à l'aide d'une scie à fil. Les échantillons sous forme de disques étaient de diamètre $\Phi = 10$ mm avec une épaisseur variant de 1,0 à 1,5 mm. Les échantillons sous forme de parallélépipèdes présentaient une épaisseur allant de 1,5 à 2 mm et de longueur

~ 7 mm. Les dimensions latérales ainsi que le diamètre ont été réduits pour garantir, à la suite des recuits, des échantillons ayant la composition du solidus côté Sn.

Chaque échantillon a été soigneusement poli afin d'assurer des dimensions géométriques homogènes sur leur longueur ou épaisseur. Pour cette étape de polissage, les échantillons ont été fixés sur un support spécial de polissage manuel puis poli sur une polisseuse tournant à faible vitesse. Ils ont été polis à l'aide de papiers abrasifs présentant une granulométrie bien précise (papiers 1200, 2400 et 4000), puis à la pâte diamantée (6 μm et 3 μm). Les échantillons ont été systématiquement nettoyés à l'acétone et à l'éthanol dans une cuve à ultrasons entre chaque étape de polissage.

II.4.3. Préparation de la source

L'alliage Sn–Te constituant la source de saturation a été préparée à partir des éléments purifiés par la technique indiquée lors de l'élaboration des polycristaux. La source de saturation, qui n'est autre qu'un alliage d'étain et de tellure riche en Sn a été synthétisée sous forme polycristalline. La composition a été choisie en se basant sur le solidus coté riche en Sn du diagramme de phase Sn-Te (Figure III. 15).

Nous avons opté pour une source $\text{Sn}_{55}\text{Te}_{45}$. La composition de la source dépend à la fois de la composition des échantillons et de la température à laquelle le recuit est réalisé. Lors de ce recuit, l'ensemble des trois phases : solide, liquide et gaz sont en équilibre. Le composé SnTe acquiert par conséquent la composition du solidus par échange atomique avec la phase gazeuse à la température désirée.

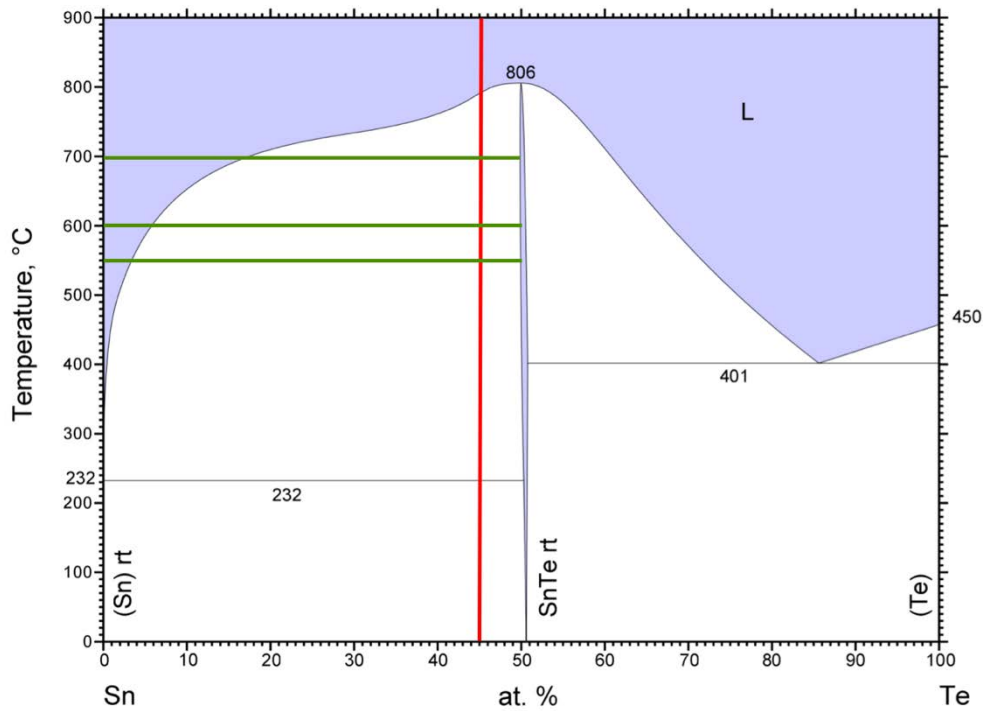


Figure III. 15. Diagramme de phase du système Sn – Te. La ligne verticale rouge représente la composition de la source utilisée lors des recuits de saturation, les lignes vertes horizontales représentent les températures de saturation choisies.

II.4.4. Conduite des traitements de saturation

Le traitement de saturation consiste en un recuit prolongé des échantillons dans une ampoule de quartz en présence d'une source de saturation. A une température donnée, la source est constituée d'une phase liquide et d'une phase solide, les pressions partielles des gaz (principalement SnTe et Te₂) qui s'établissent dans l'ampoule conduisent l'échantillon à adopter progressivement la composition du solidus correspondant sur le diagramme de phase Sn-Te, qui se produit par la migration de défauts ponctuels dans le solide depuis ou vers la surface.

Les ampoules servant aux différents traitements thermiques ont été nettoyées puis dégazées toujours suivant le même protocole expérimental. Les échantillons et la source de saturation ont été placés dans une nacelle de quartz dégazée. Cette nacelle a été introduite dans l'ampoule qui a été scellée sous un vide secondaire de 10⁻⁵ Torr (Figure III. 16), puis introduite à l'aide d'une tige support dans la zone de température homogène d'un four horizontal (Figure III. 17). Un thermocouple de contrôle de la température de type K a été fixé à l'intérieur du four au niveau des échantillons.



Figure III. 16. Photographie de l'ensemble nacelle - ampoule contenant les échantillons SnTe avec la source avant le recuit de saturation.



Figure III. 17. Photographie du four horizontal.

Afin d'éviter une perturbation de la surface de l'échantillon, la source a été utilisée sous forme de poudre afin de favoriser le rapport surface / volume de la source par rapport aux échantillons.

Après un temps de saturation variable suivant la température envisagée, l'ampoule a été trempée dans de l'eau à température ambiante. Lorsqu'une forte pression de vapeur de tellure est présente dans l'ampoule lors de recuits à haute température, il est nécessaire de prendre certaines précautions afin d'éviter un dépôt trop important de tellure, provenant de la phase vapeur sur les échantillons au cours du refroidissement. Dans ce cas, la trempe a été réalisée en deux temps : l'extrémité source de l'ampoule a été tout d'abord refroidie pour condenser le tellure au niveau de la source, puis, dans un deuxième temps, le reste de l'ampoule a été trempé.

Le temps nécessaire pour un recuit à une température T donnée a été estimé en considérant le profil d'autodiffusion décrit comme la solution de l'équation de la diffusion en prenant

comme condition aux limites une concentration de surface constante [6]. Avec ces hypothèses, le profil de concentration s'écrit :

Equation III. 3 :

$$\frac{c(x) - c_{\infty}}{c_0 - c_{\infty}} = \operatorname{erfc} \frac{x}{x_0}$$

$$x_0 = 2\sqrt{D * t}$$

Dans ces relations, c_0 est la concentration de l'élément à la surface de l'échantillon, c_{∞} est la concentration de ce même élément au cœur de l'échantillon, x est la profondeur de pénétration, D est le coefficient d'autodiffusion de l'élément, t est le temps de diffusion et erfc est la fonction erreur complémentaire. Des travaux antérieurs ont par ailleurs montré [5] que les hypothèses faites tant en ce qui concerne l'indépendance du coefficient de diffusion vis-à-vis de la concentration, que de la constance de la concentration de Sn ou de Te au cours de la diffusion sont vérifiées.

Une méthode graphique qui consiste à reporter la quantité $(c_x - c_{\infty})/(c_0 - c_{\infty})$ en fonction de la profondeur x a été utilisée pour déterminer les coefficients de diffusion. La droite obtenue de pente $\frac{1}{2}\sqrt{D * t}$ permet alors de déterminer le coefficient d'autodiffusion D [5].

Les durées de saturation réalisées sur les différents échantillons utilisés dans notre étude ont varié de 7 à 21 jours selon la température de recuit considérée (Tableau III. 3). Notons que les saturations de trop longues durées perturbent la surface des échantillons à cause de la forte pression partielle de tellure à haute température (Figure III. 18). Ces derniers montrent quelquefois de légères perturbations (voile léger) qui peuvent être éliminées par un léger polissage.

Série	Température de recuit T_r (°C)	Temps de saturation t_{sat} (jours)
1	550	21
2	600	10
3	700	7

Tableau III. 3. Conditions expérimentales utilisées pour différentes séries d'échantillon.



Figure III. 18. Photographie d'une nacelle de quartz contenant les échantillons SnTe avec la source après le recuit de saturation.

II. 5. Nanostructuration par trempe sur roue

II.5.1. Introduction

Comparée aux méthodes de solidification conventionnelles, la trempe sur roue (ou melt-spinning (MS)) est une technique de solidification ultra-rapide qui conduit à l'apparition de microstructures avec des granulométries raffinées, augmente la solubilité des impuretés et des éléments dans les alliages et, dans certains cas, améliore la formation de phases cristallines métastables ou de phases amorphes [7] [8]. Récemment, la technique MS a été appliquée avec succès à la synthèse de matériaux thermoélectriques dans le but d'optimiser davantage leurs performances thermoélectriques (BiSbTe, skutterudites...) [9] [10].

II.5.2. Principe du melt-spinning

Le principe de la technique MS consiste à projeter un matériau liquide sur un substrat en mouvement (roue) qui est refroidi par une circulation d'eau. La vitesse de trempe, de l'ordre de 10^7 K.s⁻¹, dépend de l'épaisseur de l'échantillon et de la qualité du contact thermique entre l'échantillon et le substrat (Figure III. 19).

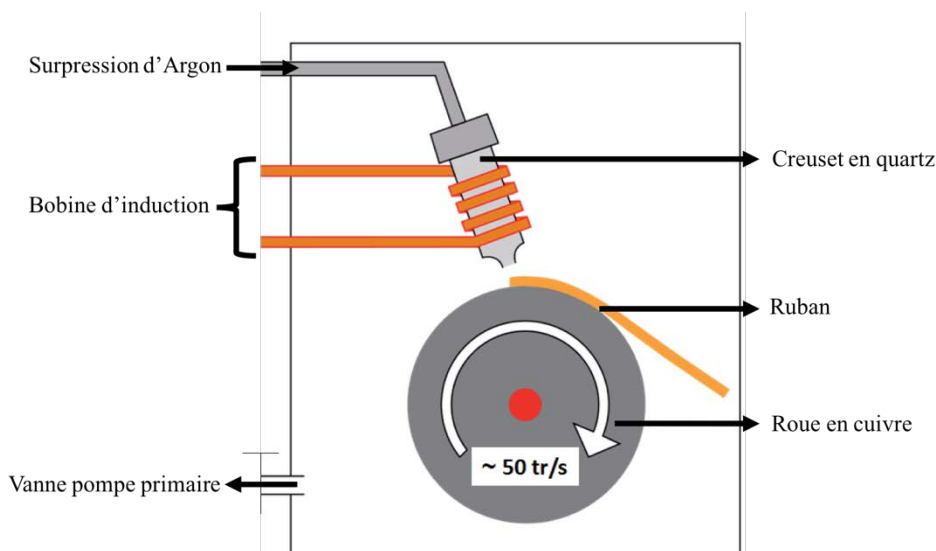


Figure III. 19. Schéma de principe d'un dispositif de melt-spinning.

II.5.3. Préparation des échantillons

Le procédé MS a été réalisé avec un dispositif de la société Bühler (Figure III. 20a) équipé d'une roue en cuivre d'environ ~ 20 cm de diamètre (Figure III. 20b). Les lingots de base SnTe (environ ~ 5 g) utilisés pour le melt-spinning ont d'abord été préparés sous forme polycristalline par la méthode d'élaboration décrite précédemment. Ce lingot est ensuite introduit dans un tube en quartz avec une extrémité en forme de V percé à sa pointe d'un orifice circulaire d'un diamètre de 1 mm (Figure III. 21).

L'alliage a été fondu par induction sous une atmosphère d'argon (environ X mbar). Le mélange a été porté au-dessus de son point de fusion (environ $850-870^{\circ}\text{C}$), la température étant mesurée à l'aide d'un pyromètre numérique infrarouge (Maurer). L'échantillon fondu est éjecté du tube sur la roue en cuivre tournant à $12 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (vitesse linéaire) en utilisant une surpression de 800 mbar d'argon. Au contact avec la roue, la masse fondue a été instantanément refroidie donnant lieu à la formation de rubans ayant des dimensions de l'ordre de 7 à 10 mm de longueur, de 2 à 3 mm de largeur et d'environ $20 \mu\text{m}$ d'épaisseur (Figure III. 22). Au cours du processus de solidification, les rubans formés ne sont pas refroidis de la même manière sur les deux faces. En effet, l'une est en contact avec la roue alors que l'autre est refroidie au contact de l'atmosphère d'argon résiduelle. Les deux faces présentent par conséquent des morphologies différentes, l'une étant brillante et l'autre mate. Cette élaboration a été réalisée en collaboration avec le Dr. Viktoriia Ohorodniichuk, de l'Institut Jean Lamour [11].

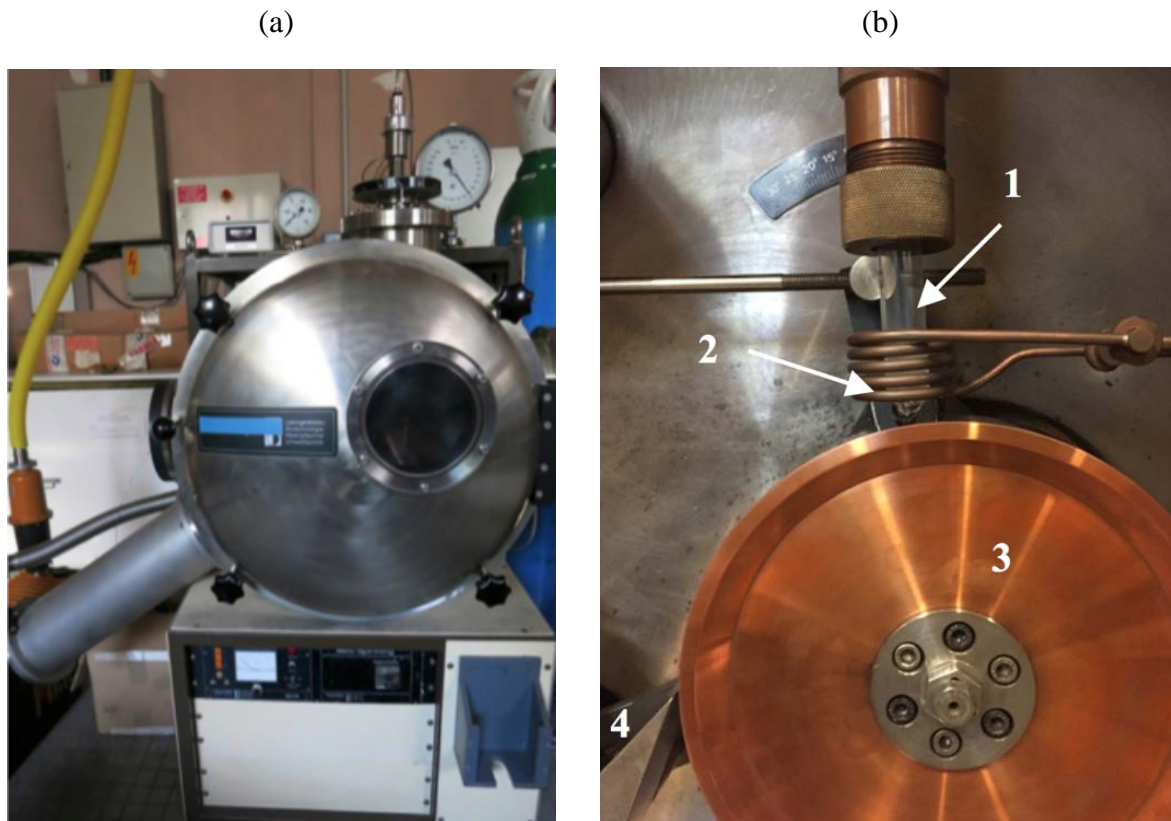


Figure III. 20. Photographies (a) du melt-spinner (Bühler), (b) de la chambre du melt-spinner, 1. creuset, 2. bobine d'induction, 3. roue en cuivre, 4. collecteur des rubans.



Figure III. 21. Photographie d'un tube en quartz avec une extrémité en forme de V et percé à sa pointe d'un orifice circulaire.



Figure III. 22. Photographie des rubans Sn-Te formés par la technique MS.

III. Techniques de caractérisation structurale et physico-chimique

III.1. Diffraction des rayons X sur poudre (DRXP)

III.1.1. Principe

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette méthode s'applique essentiellement à des milieux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement des atomes constitutifs de façon périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels. Un tube à rayons X (Figure III. 23) génère un rayonnement par deux processus distincts : la fluorescence et le rayonnement de freinage. Il est constitué par trois principaux composants : une source d'électrons (cathode) constituée par un filament de tungstène et chauffé à environ 2000 °C, une anode (ou anticathode) en métal pur (Mo, Cu, Fe, Ag...) recevant les électrons émis par le filament. Les électrons sont accélérés par une différence de potentiel de quelques dizaines de kV et un dispositif de focalisation des électrons constitué par un cylindre porté au même potentiel que la cathode, dans lequel est logé le filament.

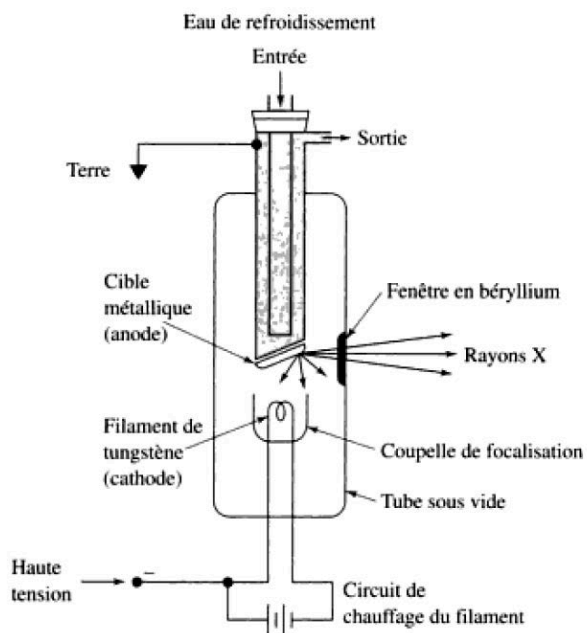


Figure III. 23. Schéma de principe d'un tube à rayons X. Le cylindre Wehnelt est désigné par le terme « coupelle de focalisation ». Illustration tirée du livre « Principes d'analyse instrumentale », par D.A. Skoog, F.J. Holler et T.A. Nieman [12].

Le montage expérimental est constitué d'un diffractomètre deux cercles ($\theta - 2\theta$) utilisé en spectromètre à l'aide d'un monocristal analyseur (Figure III. 24). Pour un angle d'incidence θ sur le cristal, on observera la diffraction à l'angle 2θ pour la composante du rayonnement de longueur d'onde λ .

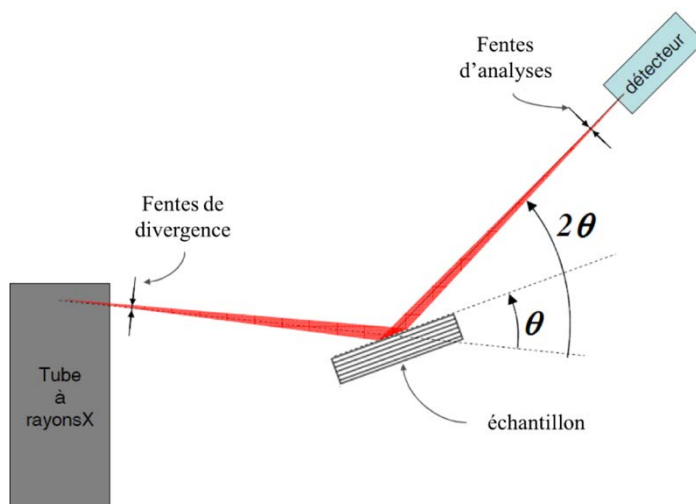


Figure III. 24. Schéma de principe du montage utilisé pour étudier le spectre d'un tube à rayons X.

Le rayonnement X diffusé élastiquement par un échantillon cristallin présente des interférences constructives dans un nombre très limité de directions. Ce phénomène de diffraction est modélisé par la loi de Bragg (Figure III. 25) :

Equation III. 4 :

$$2d_{hkl} \sin \theta_n = n\lambda$$

- d_{hkl} : distance inter-réticulaire de plans de la famille (hkl) parallèles à la surface du cristal analyseur.
- θ : angle d'incidence pris à partir de la surface des plans (hkl) .
- λ : longueur d'onde des photons diffusés.
- n est l'ordre de diffraction. Une même composante λ du rayonnement du tube peut ainsi générer de la diffraction à plusieurs angles θ_n , tant que $\theta_n < 90^\circ$.

Les fentes de divergence et d'analyse permettent d'améliorer la résolution instrumentale, c'est-à-dire la capacité du montage à séparer deux composantes diffractées à des angles θ différents. Lorsqu'une famille de plans (hkl) est en condition de diffraction, les faisceaux de rayons X incident et diffracté se trouvent dans une géométrie de réflexion sur ces plans.

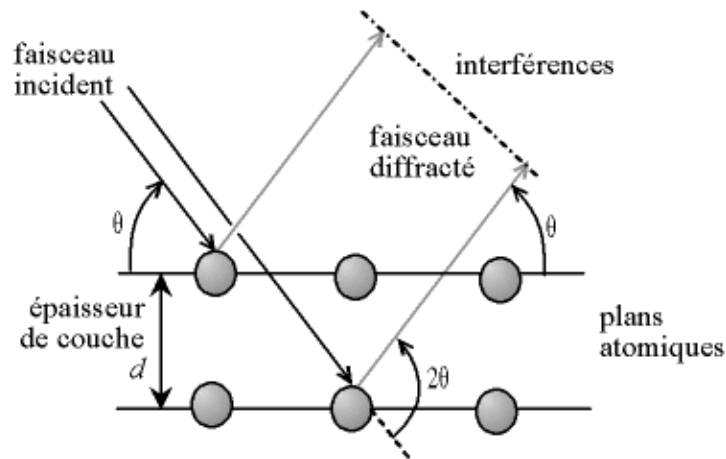


Figure III. 25. Deux plans de la famille des plans hkl représentés en condition de diffraction. La loi de Bragg exprime le fait que la diffraction a lieu quand la différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plans consécutifs est égale à λ (condition d'interférences constructives entre les ondes diffusées).

III.1.2. Protocole expérimental

La détermination de la structure d'un composé se fait à partir d'une analyse de DRX sur poudre. La préparation des échantillons pour l'acquisition des données est une étape très délicate et peut influencer grandement les résultats. Trois paramètres importants doivent être pris en compte :

- **La statistique de comptage** : elle est liée à la quantité de matière diffractante, c'est-à-dire au nombre de cristallites en position de diffraction. Pour améliorer cette statistique, il faut utiliser le plus grand volume possible de poudre.
- **La taille des grains** : afin d'éviter les problèmes de micro-absorption, il est nécessaire de travailler avec une poudre homogène ayant des grains de petite taille.
- **L'orientation des grains** : une distribution non aléatoire des grains de l'échantillon donne lieu à des orientations préférentielles. Ceci se manifeste par le renforcement de certaines familles de raies de diffraction et modifie par conséquent les intensités des rayons diffractés dans une direction. Ce phénomène se produit pour des composés qui présentent une structure cristalline fortement anisotrope.

La position angulaire des pics de diffraction doivent être les plus précises possibles. Pour cela, une haute résolution instrumentale et l'utilisation d'un rayonnement X strictement monochromatique sont recommandées. Le diffractomètre D8 Advance de Bruker (Figure III. 26) en configuration $\theta/2\theta$ qui a été utilisé dans ce travail possède toutes ces exigences.

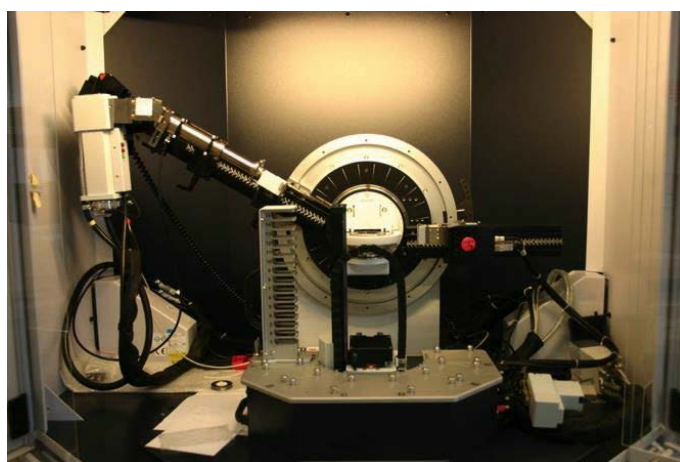


Figure III. 26. Diffractomètre D8 Advance (Bruker).

Il est équipé d'un tube de rayons X dont l'anticathode est le cuivre ($\lambda = 1,540560 \text{ \AA}$), d'un monochromateur primaire (Ge (111)) qui sert de filtre pour discriminer la raie $K\alpha_1$ de la raie $K\alpha_2$, de deux détecteurs super rapides (LynxEye et SolX) qui peuvent être utilisés en géométrie Bragg-Brentano ou Debye-Scherrer et des fentes de divergence automatiques ou fixes. L'enregistrement des données est effectué sur un domaine angulaire ajusté de 10° à 120° ou de 20° à 120° selon les échantillons avec des pas de mesure de $0,032^\circ$ et un temps de comptage choisi de façon à obtenir la meilleure statistique possible.

Pour ces analyses, l'échantillon peut être préparé de deux manières : soit en fixant le solide plan et poli sur le support échantillon avec une pâte adhésive, soit à partir de poudre broyée finement et dispersée de façon uniforme sur le support en ajoutant quelques gouttes de cyclohexane pour maintenir la poudre sur le support. L'échantillon plan est installé dans le diffractomètre puis placé automatiquement au centre du cercle goniométrique par un passeur d'échantillon. La source est fixe, l'échantillon est animé d'une rotation de θ , tandis que le détecteur est animé d'une rotation de 2θ .

III.2. Diffraction des rayons X en incidence rasante

La technique de diffraction des rayons X du centre de compétence X γ de l'Institut Jean Lamour DRXS5 – INEL CPS120 Cu (Figure III. 27) est une technique de pré-caractérisation de couches minces en incidence rasante. Nous avons été amené à utiliser cette méthode pour l'étude des rubans obtenus par melt-spinning afin de déterminer une éventuelle texturation des surfaces libre et en contact avec la roue. Une série de mesures a été effectuée pour des angles d'incidence variables (de 1° à 10° environ) faisant ainsi varier la profondeur de pénétration des rayons X dans l'échantillon. La configuration est optimale pour réaliser des mesures en incidence rasante sur des échantillons de faible épaisseur. Ce diffractomètre comporte un détecteur courbe à localisation spatiale INEL CPS120 d'ouverture angulaire de 120° qui coïncide avec le cercle goniométrique. Il dispose d'une sonde non destructrice permettant d'explorer des épaisseurs variant de quelques nanomètres à quelques micromètres et est équipé d'un monochromateur Quartz Courbe 1400 plan sur une source à tube scellé avec une anticathode émettant un rayonnement purement monochromatique ($\text{CuK}\alpha_1$). Le faisceau d'incidence est parallèle dans le plan horizontal (Figure III. 28). La correction des erreurs de linéarité du compteur (due à l'enregistrement) des angles de diffraction s'effectuent au moyen d'une calibration préalable avec un standard Y_2O_3 . Une fente est située devant l'échantillon et

permet de limiter la diffusion des rayons X sur le détecteur et de garder une bonne résolution angulaire. L'échantillon plan est placé au centre du cercle goniométrique. L'angle d'incidence du faisceau est variable et est réglé de façon à explorer plus au moins profondément l'échantillon.

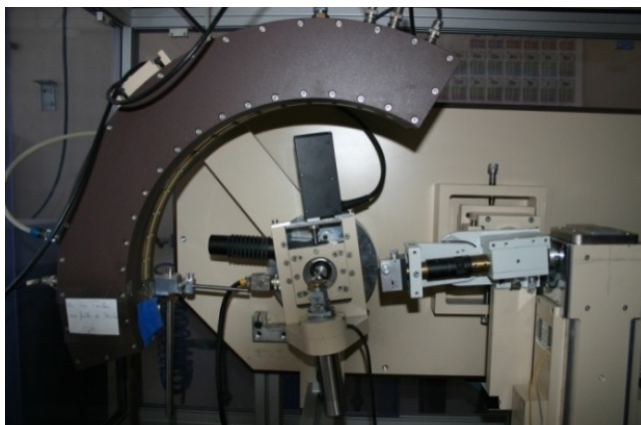


Figure III. 27. Diffractomètre INEL CPS120 CuKa sous incidence rasante.

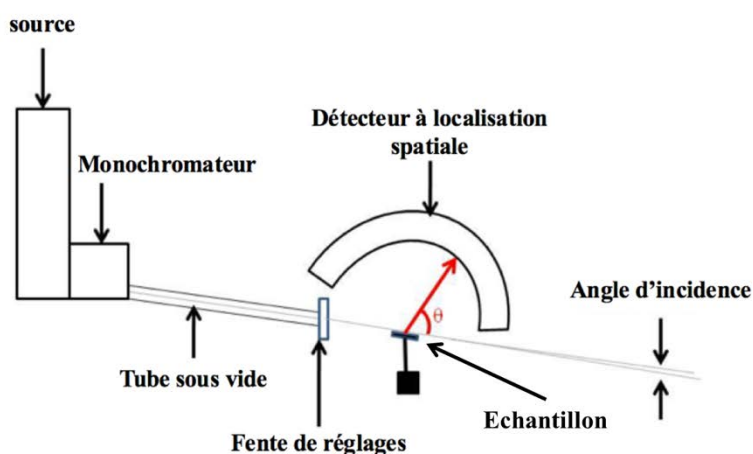


Figure III. 28. Dispositif de diffraction en incidence rasante.

Tous les diffractogrammes obtenus suite aux mesures sur les deux appareils (D8 et INEL CPS 120) ont été analysés en utilisant le logiciel EVA et les données ont été affinées par la méthode de Rietveld en utilisant le logiciel Fullprof [13] pour déterminer les paramètres de maille.

III.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

III.3.1. Principe

Le principe du microscope électronique à balayage est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon (Figure III. 29). Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau.

Un microscope électronique à balayage se compose :

- d'une colonne optique électronique montée sur la chambre échantillon,
- d'un circuit de pompage pour l'obtention d'un vide secondaire,
- de détecteurs permettant de capter les différents signaux émis par l'échantillon,
- d'un écran vidéo pour l'observation des images,
- d'une électronique pour gérer l'ensemble des fonctions.

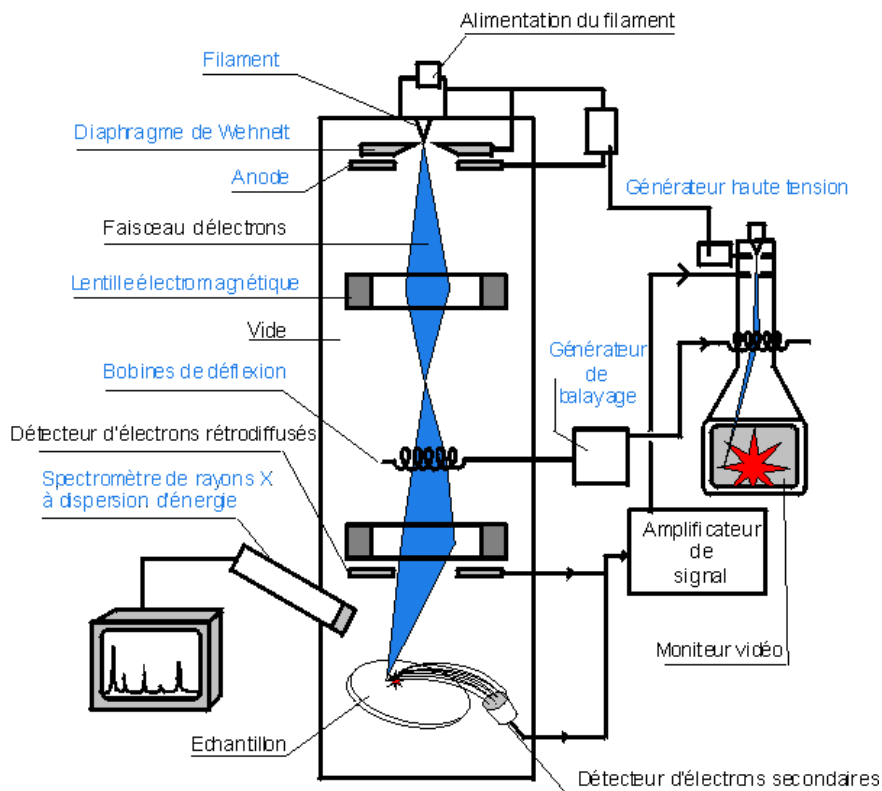


Figure III. 29. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

Le canon produit un faisceau d'électrons grâce à un filament de tungstène chauffé par un courant. Ce faisceau est accéléré par la haute tension (jusqu'à 30 kV) créée entre le filament et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de 3 lentilles électromagnétiques en une sonde de moins de 4 nm. Le faisceau produit des interactions en touchant la surface de l'échantillon qui peuvent être :

- des électrons secondaires,
- des électrons rétrodiffusés,
- des rayons X.

Les particules émises lors de ces interactions peuvent être collectées par un détecteur adéquat pour être ensuite converties en un signal électrique (Figure III. 30).

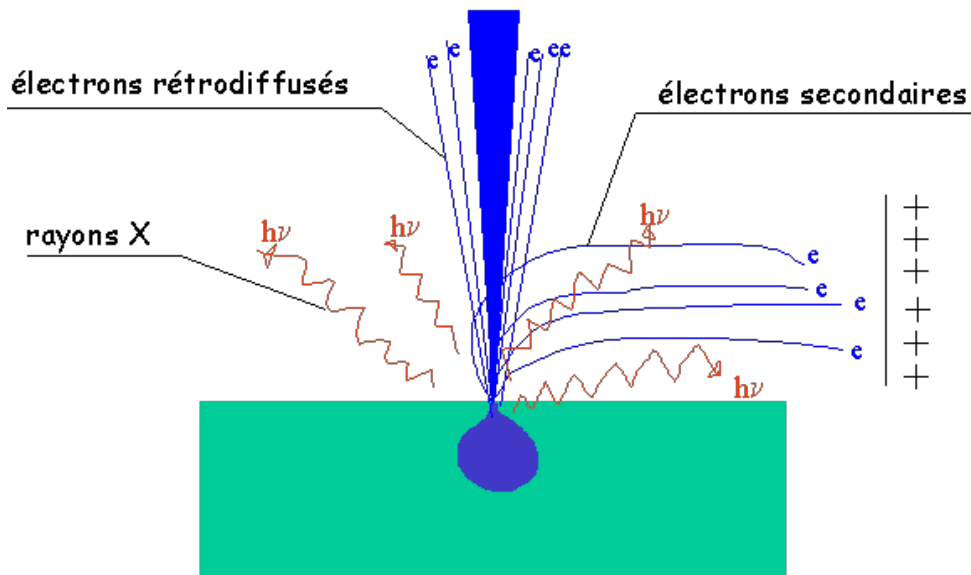


Figure III. 30. Schéma de principe des interactions électrons / matière.

III.3.1.1. Emission des électrons secondaires

Les électrons secondaires sont émis lorsque le faisceau primaire, qui a perdu une partie de son énergie, excite les atomes de l'échantillon. Les électrons secondaires possèdent une énergie faible (autour de 50 eV) suivant un large spectre. Grâce à leur faible énergie, ils sont facilement déviés avec une faible différence de potentiel afin de maximiser leur nombre sur le détecteur et donc d'obtenir une image avec un bon rapport signal / bruit. Ces électrons ne peuvent parcourir qu'un faible trajet dans l'échantillon car ils sont très vite arrêtés et donc proviennent d'une zone proche du faisceau fournissant des images avec une très bonne

résolution. Les images obtenues grâce à la détection d'électrons secondaires représentent donc essentiellement la topographie de l'échantillon (peu de contraste de phase).

III.3.1.2. Emission des électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés ou *back-scattered electrons* (BSE) sont des électrons du faisceau primaire qui ont réagi de façon quasi-élastique avec les atomes de l'échantillon. Ils sont renvoyés dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Le détecteur d'électrons rétrodiffusés est généralement placé à la verticale de l'échantillon dans l'axe du faisceau (afin de récolter le maximum d'électrons rétrodiffusés). Par conséquent, l'étude du relief de la surface de l'échantillon est difficile. En revanche, les éléments chimiques possédant un numéro atomique élevé produisent d'avantage d'électrons rétrodiffusés que ceux ayant un numéro atomique faible permettant d'obtenir un contraste de phase. Les zones de l'échantillon avec des éléments lourds seront donc plus claires que celles ayant un numéro atomique faible. Cette particularité est fortement appréciée pour juger de l'homogénéité chimique d'un échantillon en sondant la répartition spatiale des différents éléments. Les électrons rétrodiffusés peuvent être libérés à une plus grande profondeur dans l'échantillon. La résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés sera donc relativement faible (grandissement de l'ordre de 4000 fois maximum).

III.3.1.3. Emission des rayons X

L'énergie des photons X émis dans le MEB est comprise entre 0,5 et 30 keV. Le faisceau d'électrons du microscope est capable d'éjecter des électrons des différentes couches électroniques des atomes constituant le matériau observé. Lorsqu'un électron est éjecté, il est remplacé par un électron d'une couche supérieure. Un photon d'énergie égale à la différence d'énergie entre les deux couches est alors émis. Il en résulte une émission en cascade jusqu'au remplacement des électrons des dernières couches. Si le faisceau est capable d'éjecter des électrons de la couche la plus profonde, il y aura émission de toutes les raies caractéristiques de l'atome donnant lieu à un spectre de raies. Le rayonnement caractéristique d'un atome est constitué par des raies qui portent le nom de la couche sur laquelle l'électron arrive. Dans l'ordre du plus énergétique vers le moins énergétique on trouve les raies K, L, M...qui sont affectées d'une lettre grecque, et d'un chiffre pour indiquer de quelle couche et sous-couche

l'électron provient. Plus le noyau de l'atome est lourd (Z élevé), plus les énergies des photons seront importantes.

Les photons X sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy) ou leurs longueurs d'onde (WDS, Wavelength Dispersive Spectroscopy). La mesure de leur énergie permet une analyse élémentaire des éléments présents dans l'échantillon.

III.3.2. Protocole expérimental

Nos analyses ont été réalisées à l'aide de cette technique non destructive qui nous a permis de visualiser la morphologie des surfaces et la présence éventuelle de phases secondaires par analyse des électrons secondaires émis lors de l'interaction entre les électrons incidents et les électrons libres de la matière. L'observation des échantillons a été réalisée sur des morceaux prélevés sur les matériaux massifs et polis miroir.

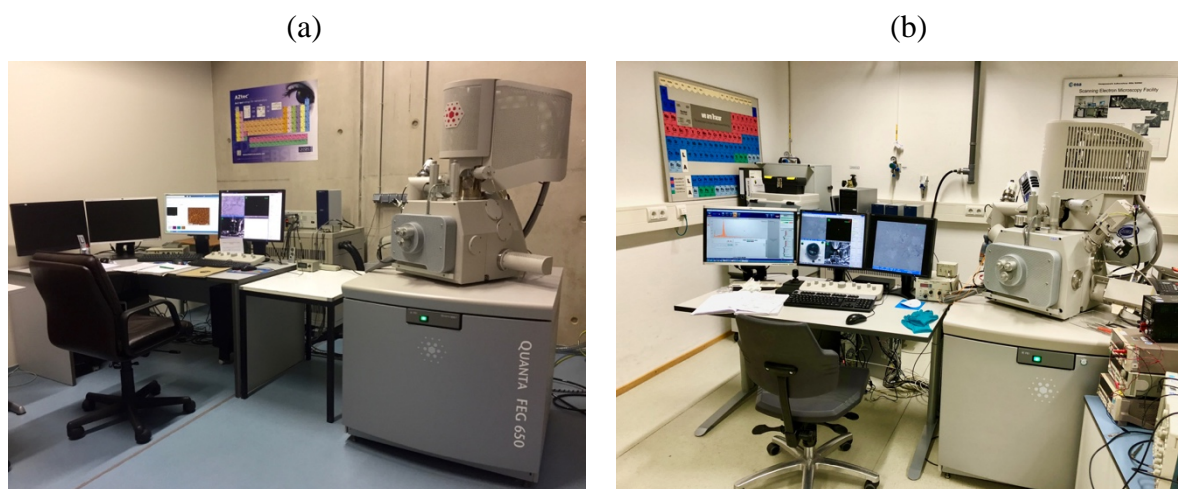


Figure III. 31. Microscopes électroniques à balayage Quanta 650 FEG disponible à (a) l'IJL et (b) l'ESTEC.

La Figure III. 31 montre les MEB installés à l'IJL et à l'ESTEC qui sont munis d'un canon à effet de champ de type Schottky (MEB-QUANTA 650 FEG), et équipés d'un système EDS type SDD (Quanta, Bruker AXS, logiciel Esprit, conditions de travail optimales : 10000 coups à une distance de travail de 11 mm) permettant de réaliser, à l'échelle du μm^3 , des analyses à très fort taux de comptage ce qui représente un avantage pour les cartographies X.

III.4. Microscopie électronique à transmission (MET)

III.4.1. Principe

Le microscope électronique à transmission (MET) permet l'observation de la structure cristalline des échantillons à l'échelle atomique. Ces analyses ont complété nos études structurales, morphologiques et chimiques effectuées avec les instruments précédents (MEB, EDS, DRX). Lors de ces analyses, l'échantillon très mince est observé "en transparence" en l'éclairant par un faisceau d'électrons à haute tension émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. En traversant l'échantillon et les atomes qui le constituent, le faisceau d'électrons produit différentes sortes de rayonnement. En général, seuls les électrons transmis sont alors analysés par le détecteur, qui traduit le signal en image contrastée (Figure III. 32).

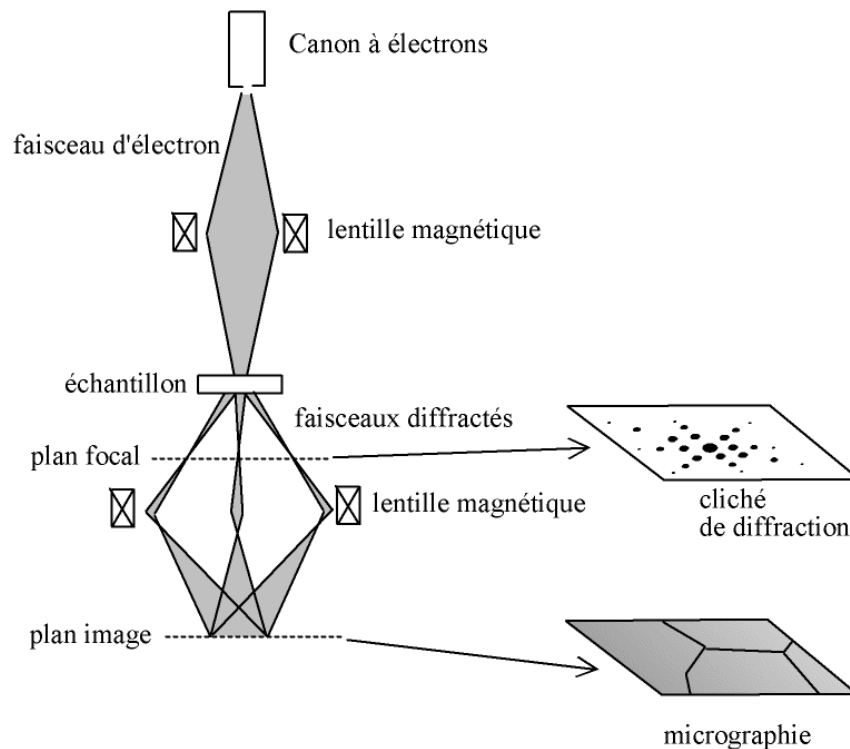


Figure III. 32. Schéma de fonctionnement du microscope électronique en transmission.

III.4.1.1. Mode image

L'image obtenue ne provient pas seulement d'un contraste d'absorption comme pour les radiographies par rayons X. En effet, les électrons en mouvement se comportent comme des

ondes et sont donc diffractés par les cristaux. Le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux, et ceux-ci se recombinent pour former l'image, grâce à des lentilles magnétiques (électro-aimants qui dévient les électrons). En sélectionnant un faisceau diffracté particulier pour former l'image, on obtient un contraste dit en "champ sombre" (*dark field*). Selon l'orientation locale d'un cristal, celui-ci laisse passer les électrons en ligne droite, donnant un contraste clair, ou bien il dévie les électrons à l'origine d'un contraste sombre. Des distorsions du réseau, notamment des défauts, induisent également des contrastes ce qui permet l'observation des différents grains, des dislocations...

III.4.1.2. Mode haute résolution (HRTEM)

En haute résolution (HRTEM), un faisceau transmis en ligne directe interfère avec un faisceau diffracté, fournissant ainsi une figure d'interférence ou apparaissent des colonnes atomiques dont le contraste dépend du numéro atomique de l'élément. La principale différence entre la microscopie électronique à transmission classique et la microscopie à haute résolution (HRTEM) est que ce dernier mode crée une image basée sur plusieurs faisceaux, tandis que le MET classique produit une image à partir d'un seul faisceau d'électrons. Les images HRTEM ont été analysées à l'aide du logiciel Digital Micrograph qui permet, à partir d'une image, la création d'un motif de diffraction par transformée de Fourier rapide (FFT).

III.4.1.3. Mode balayage en transmission (STEM)

Le microscope électronique à transmission peut être utilisé en mode STEM (*Scanning Transmission Electron Microscope*). Ce mode permet de scanner ou balayer la surface des échantillons avec une sonde de l'ordre du dixième de nanomètre. Avec un grandissement jusqu'à 2 millions, sa résolution atteint 0.8 Å en mode STEM. Ce mode est important d'un point de vue analytique car il permet de réaliser des images en fond clair (*ABF - Annular Bright Field*), des images en fond sombre (*HAADF - High Angle Annular Dark Field*), des images d'électrons rétrodiffusés où les éléments lourds peuvent être distingués des éléments légers, des analyses chimiques et des cartographies X permettant de visualiser la répartition spatiale des éléments présents dans l'échantillon à l'échelle atomique. Les atomes légers n'absorbent que très peu de lumière et par conséquent, en mode BF, leur contraste est très faible et sont donc difficiles à repérer sur fond clair. Cependant, en mode HAADF, ces atomes deviennent visibles sur fond sombre.

Cet appareil est associé à un système de microanalyse X permettant d'effectuer des cartographies X et des profils linéaires. Enfin, la spectroscopie de pertes d'énergies EELS (*Energy Electron Loss Spectroscopy*) permet d'identifier la composition élémentaire de l'échantillon.

III.4.2. Microscopes

Les observations ont été faites sur des polycristaux des composés Sn_{1+x}Te , $\text{Sn}_{1,03-x}\text{X}_x\text{Te}$ et $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}_{1-y}\text{Y}_y$ avec le Dr. Jaafar Ghanbaja de l'Institut Jean Lamour sur le microscope JEM ARM200F-cold FEG TEM/STEM doublement corrigé (en sonde et en image) (Figure III-33). La résolution est de $0,8 \text{ \AA}$ à 200 kV avec un correcteur STEM Cs incorporé en série et un détecteur Jeol SDD.

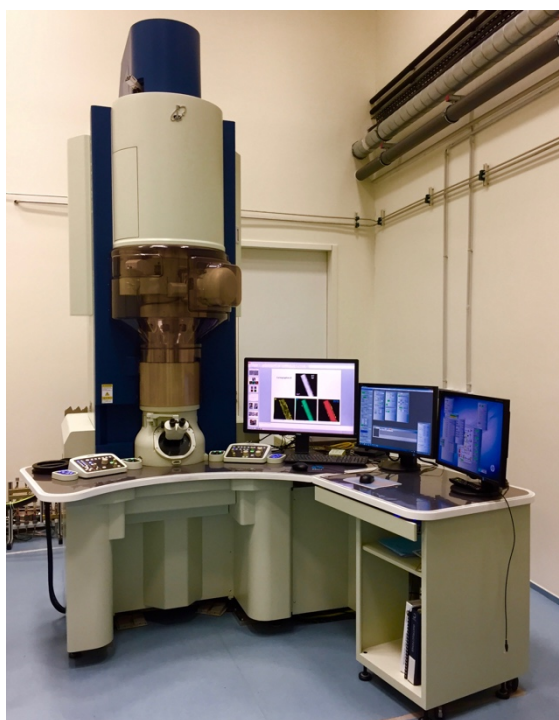


Figure III. 33. Microscope électronique à transmission JEM- ARM200F disponible à l'IJL.

III.4.3. Préparation des échantillons

Les échantillons doivent être préparés selon un protocole précis, qui doit à la fois conserver sa structure et être conducteur pour laisser passer le faisceau d'électrons. La

préparation des lames minces a été réalisée par Mme Sylvie Migot sur un MEB – FIB (*Focused Ion Beam*) Helios Nanolab 600i (FEI) disponible à l'IJL (Figure III-34) qui est constitué d'une colonne ionique montée dans un microscope électronique à balayage. Le faisceau d'ions permet d'une part d'amincir l'échantillon et d'autre part, de faire une image soit électronique soit ionique afin de contrôler l'amincissement. Ce dernier est réalisé par des ions de gallium d'énergie comprise entre 1,5 et 30 kV qui vont permettre une pulvérisation locale précise de l'échantillon. La gravure ionique est suivie *in situ* par le microscope électronique. Une source d'évaporation métallique (platine dans notre cas) est incluse dans l'appareil pour déposer un film protégeant la surface à amincir. Le FIB est équipé d'un micromanipulateur interne pour l'extraction de la lame.

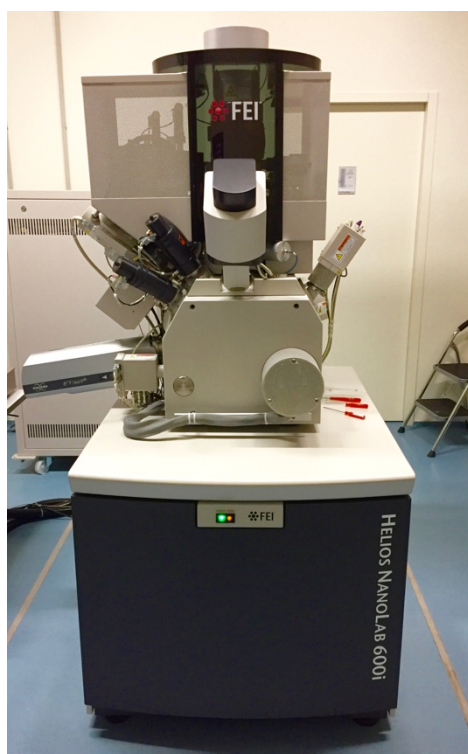


Figure III. 34. Photographie du MEB – FIB Helios Nanolab 600i de l'IJL.

La préparation des lames minces passe par plusieurs étapes (Figure III. 35). Il faut tout d'abord sélectionner la zone voulue puis déposer un film métallique de platine d'environ un micron d'épaisseur sur la surface pour la protéger pendant l'amincissement. Un amincissement ionique est alors réalisé, tout d'abord avec un faisceau d'ions de 20 à 30 keV. Puis l'échantillon est incliné de 0,5 à 1° pour procéder à un amincissement final, à faible

tension, de la zone pré-amincie. L'épaisseur des lames minces obtenues est d'environ 80 nm. Cette épaisseur peut être réduite par un complément d'amincissement à plus faible tension. Enfin, la lame mince est soudée, grâce à un micromanipulateur, sur une grille à l'intérieur du FIB. Cette grille est introduite par la suite dans le microscope électronique à transmission pour l'observation de la lame mince.

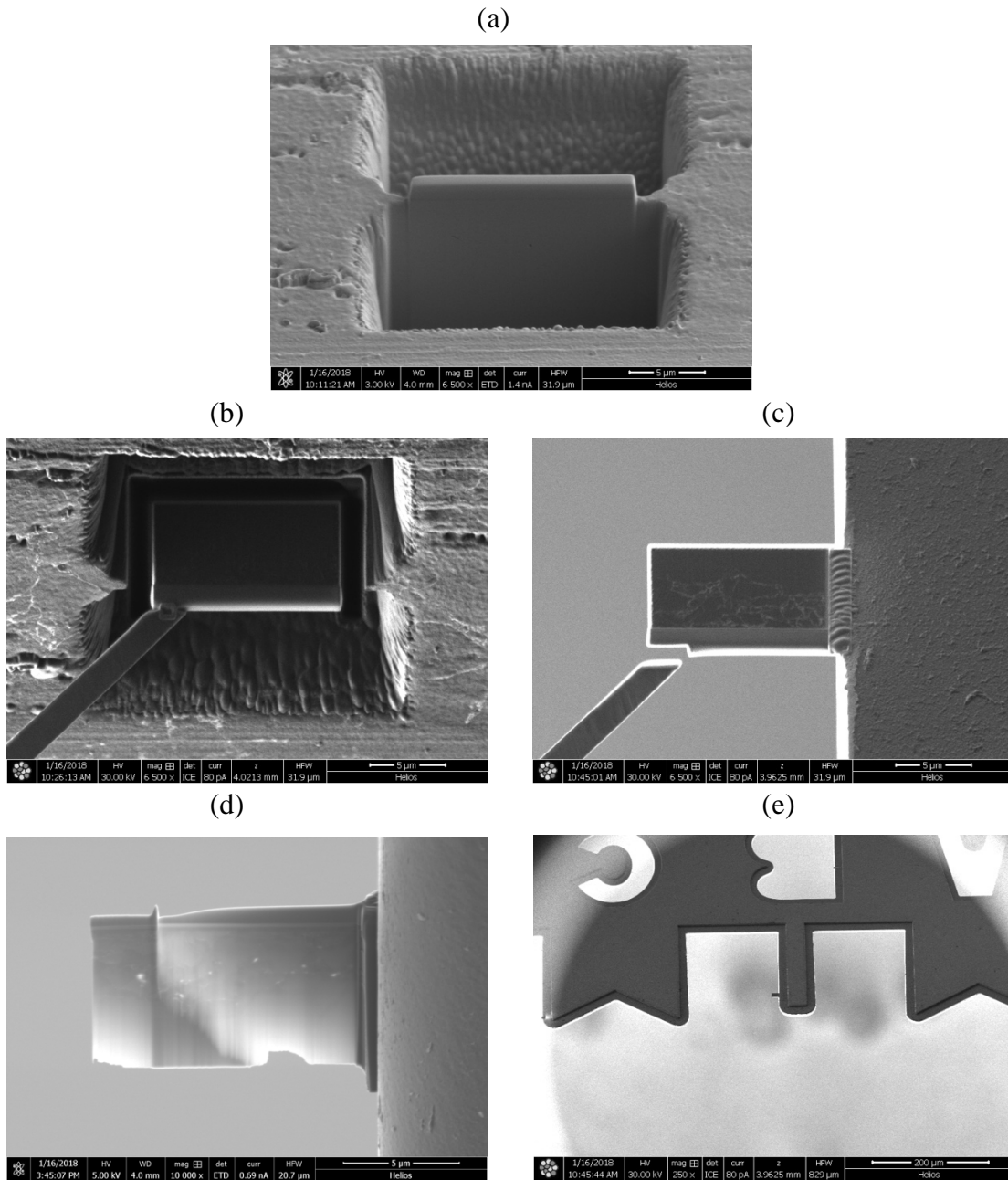


Figure III. 35. Images (a) Dépôt de platine, tranchées et amincissement. (b) Soudure avec un micromanipulateur, coupe complète et extraction de la lame. (c) Soudure sur une grille. (d) lame finie d'une épaisseur d'environ 80 nm après amincissement final. (e) Grille introduite au microscope contenant la lame mince.

IV. Techniques de caractérisation thermique : analyse thermogravimétrique (ATG)

La méthode d'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de mesurer la variation de masse d'un matériau en fonction de la température et du temps, dans une atmosphère inerte (azote, argon ou hélium pour des essais à hautes températures) ou sous atmosphère oxydante (dioxygène). Elle permet d'évaluer la volatilité des espèces, la stabilité thermique, les caractéristiques de dégradation...

Cette technique de mesure peut également être couplée avec d'autres méthodes d'analyse effectuées simultanément afin par exemple, de déterminer la nature des produits qui s'évaporent de l'échantillon.

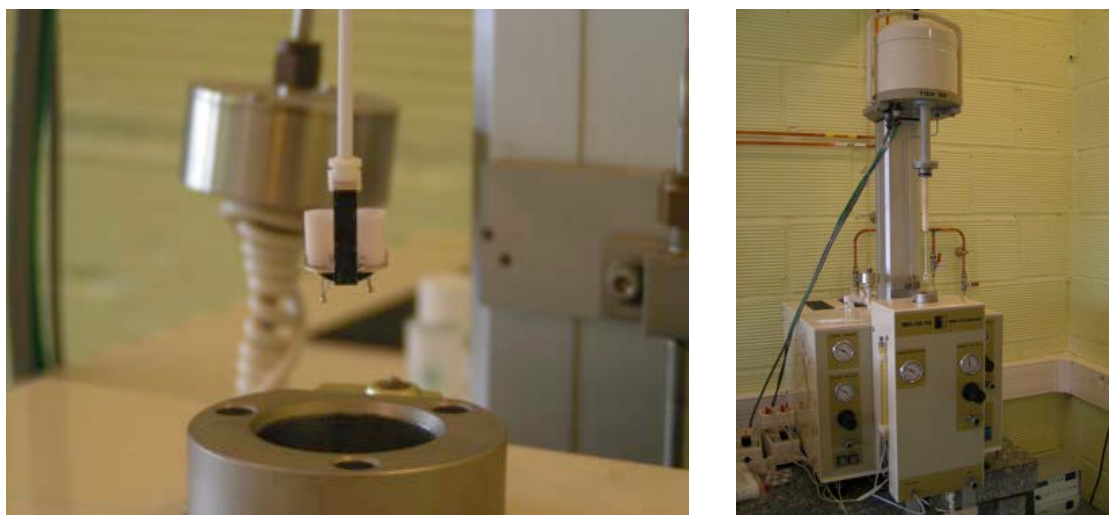


Figure III. 36. Photo de l'appareil ATG/ATD 92-16.18 (SETARAM).

L'échantillon utilisé est sous forme de poudre ou sous forme massive. La perte de masse est calculée pendant un cycle thermique par rapport à une référence étalon. L'échantillon présente généralement une masse comprise entre 10 mg et 1 g suivant l'appareil utilisé et le matériau analysé. La plage de température d'essai se situe entre 100 à 950°C. Les analyses sur nos échantillons ont été réalisées de 20 à 650°C avec une rampe de 5°C à l'aide d'une ATG/ATD 92-16.18 SETARAM (Figure III. 36), sous flux d'argon. Le creuset utilisé est en alumine.

Le signal thermogravimétrique (TG) illustré dans la Figure III. 37 montre une absence de perte de masse dans SnTe lors de la montée et la descente en température. Par conséquent, les

propriétés de transport pourront être mesurées au moins jusqu'à 800 K sans risque de décomposition du matériau.

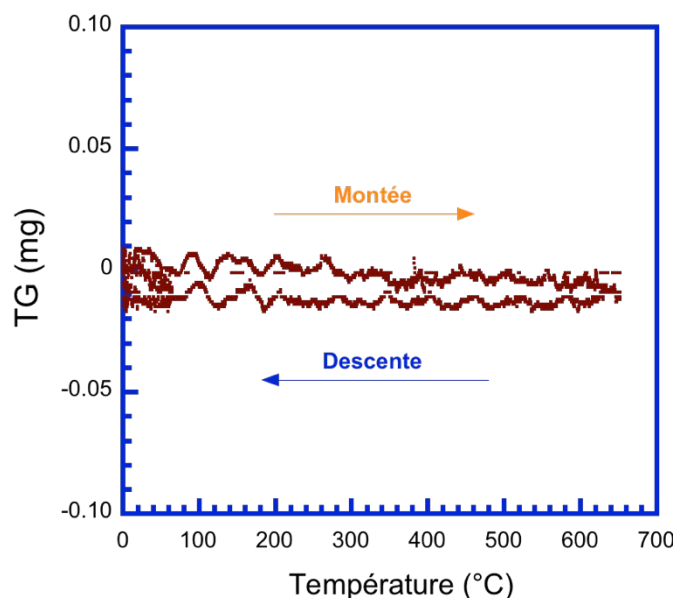


Figure III. 37. Dépendance en température du signal thermogravimétrique du composé SnTe mesurée par analyse thermique différentielle (ATG/ATD 92.16.1. SETARAM).

V. Caractérisations physico-chimiques des composés binaires SnTe

Après la synthèse de nos matériaux, nous avons entrepris une caractérisation fine de leur structure cristalline et de leur homogénéité chimique par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et en transmission, et cartographie X.

La diffraction des rayons X (DRX) a été systématiquement utilisée d'une part pour contrôler les produits de base, d'autre part pour vérifier la pureté des échantillons élaborés. Les paramètres de maille de chaque composé ont été déterminés par la méthode de Rietveld en utilisant le logiciel FULLPROF. La DRX, combinée à la microscopie électronique à balayage, nous a permis de déterminer les phases en présence ainsi que la répartition des éléments dans l'échantillon. La microscopie en transmission nous a permis, quant à elle, de visualiser directement la structure cristalline des composés Sn_{1+x}Te et d'étudier à l'échelle nanométrique la répartition de l'étain dans la matrice et de prouver la présence de lacunes d'étain.

V.1. Propriétés structurales et physico-chimiques

Les Figures III. 38 et 39 représentent les diffractogrammes de rayons X obtenus après différentes techniques de synthèse : trempe à température ambiante (t), sans trempe (nt), melt-spinning (MS) et recuit de saturation (RS), des échantillons binaires de composition nominale Sn_{1+x}Te ($x = 0 ; 0,01$ et $0,03$). Ces diffractogrammes présentent des raies intenses et fines indiquant ainsi une bonne cristallisation des matériaux élaborés. Tous les pics du composé SnTe peuvent être indexés dans le groupe d'espace cubique $Fm\bar{3}m$ de SnTe montrant que tous nos composés binaires ont été synthétisés avec succès, sans présence de phase secondaire. Par contre, dans les composés auto-compensés Sn_{1+x}Te ($x = 0,01$ et $0,03$), trois pics supplémentaires ont été détectés à $2\theta = 30,5 ; 32$ et à $34,5^\circ$ (cf. insert de la Figure III. 39). Ces pics correspondent à une phase secondaire très riche en étain indiquant que la solubilité de l'étain dans le mélange n'est pas totale. Pour les rubans obtenus par melt-spinning, certains pics apparaissent plus intenses, notamment ceux correspondants aux réflexions (200) et (220), suggérant une forte texturation des rubans MS. Selon la méthode de préparation, la position des pics n'est pas tout à fait la même, résultant probablement d'une différence de paramètre de maille liée à la composition chimique.

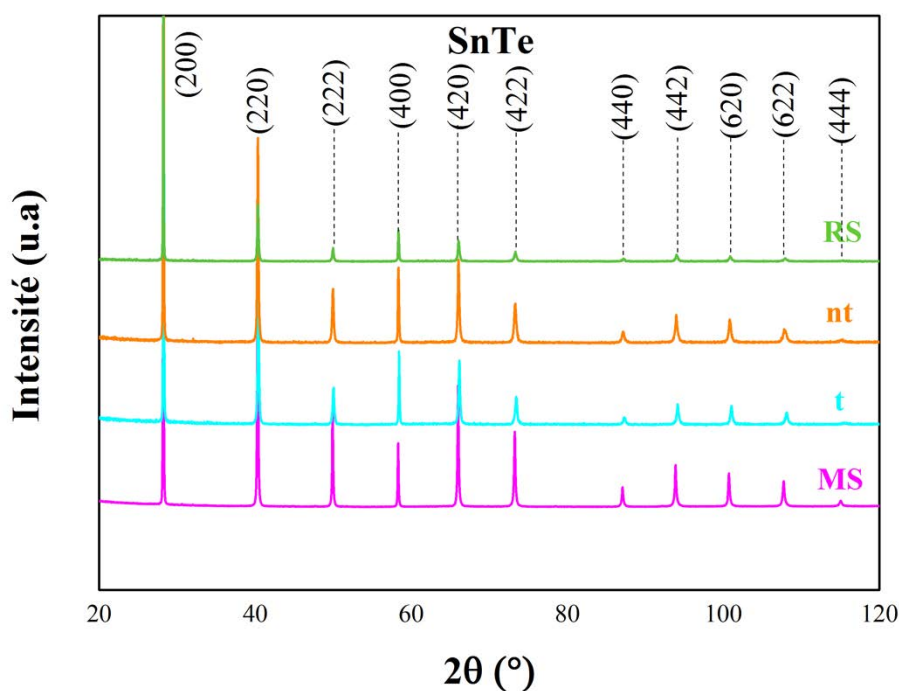


Figure III. 38. Diffractogrammes de rayons X à température ambiante des composés SnTe obtenus sans trempe, avec trempe, par melt-spinning et après recuit de saturation.

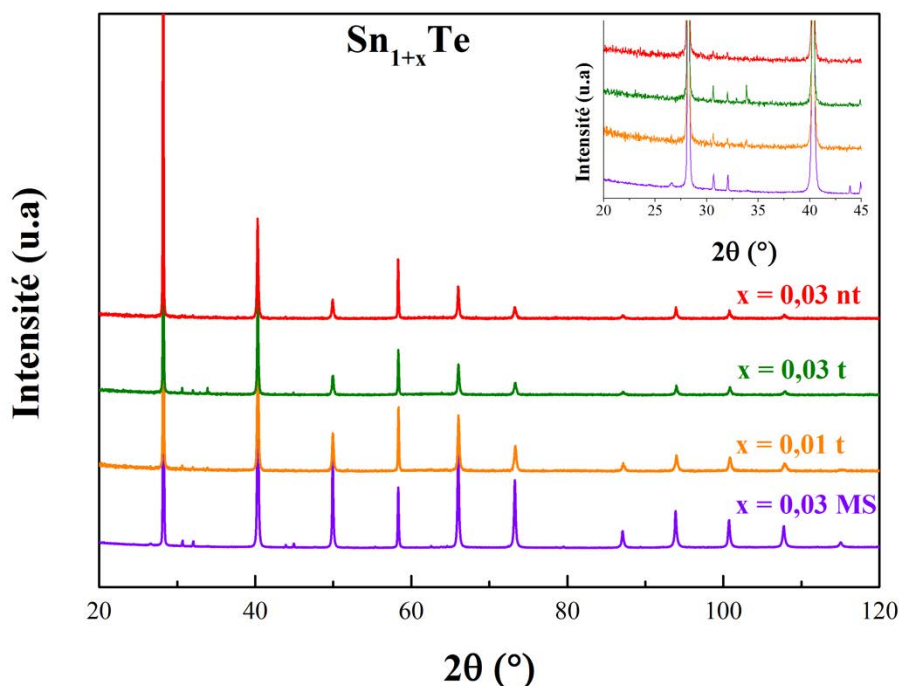


Figure III. 39. Diffractogrammes de rayons X à température ambiante des composés auto-compensés Sn_{1+x}Te obtenus sans trempe, avec trempe, par melt-spinning et par recuit de saturation avec en insert un zoom pour $2\theta = [20-45]$.

Technique de synthèse	Composition	Paramètre de maille a (Å)
Avec trempe	SnTe	6,3119(4)
	$\text{Sn}_{1,01}\text{Te}$	6,3184(5)
	$\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$	6,3201(5)
Sans trempe	SnTe	6,3219(3)
	$\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$	6,3231(9)
Melt-spinning	SnTe	6,307(2)
	$\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$	6,317(7)
Recuit de saturation	SnTe (550°C)	6,3262(2)
	SnTe (700°C)	6,3247(2)

Tableau III. 4. Les paramètres de maille calculés en utilisant le raffinement Rietveld dans les composés Sn_{1+x}Te après SPS.

Les valeurs des paramètres de maille, données dans le Tableau III. 4, sont en bon accord avec la littérature [14] [15] [16] [17] [18] [19] [20] [21] [22] [23] [24]. L'affinement de Rietveld étant difficile à faire converger en cas de forte texturation, les paramètres de maille calculés

pour SnTe et Sn_{1,03}Te MS peuvent être sous-estimés. Nous pouvons constater que quelle que soit la technique d'élaboration, le paramètre de maille augmente avec l'augmentation de la quantité d'étain dans la composition (Figure III. 40). Ce résultat laisse supposer une quantité d'étain introduite dans la maille plus importante et par conséquent une diminution de la concentration de lacunes de Sn dans le réseau cristallin. Cette diminution en lacunes de Sn devrait ainsi avoir des conséquences notables sur la concentration de porteurs de charge dans ces composés. Nous verrons au Chapitre V que cette hypothèse est effectivement vérifiée.

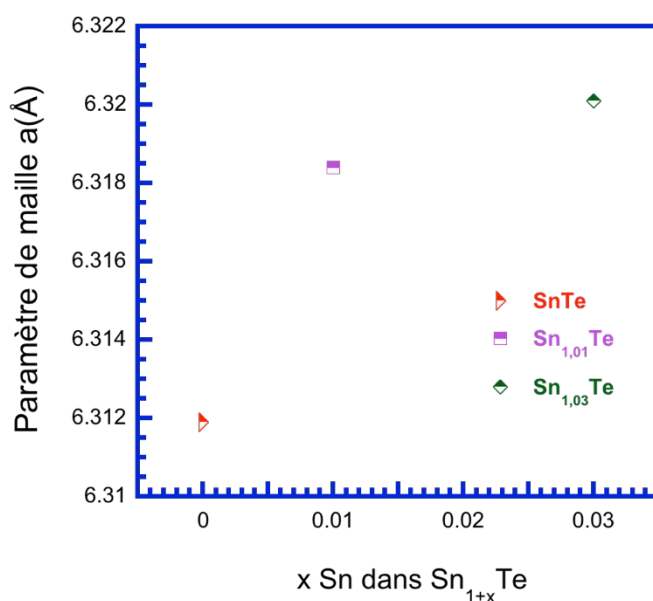


Figure III. 40. Variation du paramètre de maille a en fonction de x dans les composés Sn_{1+x}Te trempés à température ambiante avec $x = 0 ; 0,01$ et $0,03$.

V.2. Homogénéité chimique

V.2.1. Microscopie électronique à balayage

V.2.1.1. Les composés SnTe

Afin de sonder plus finement l'homogénéité de nos matériaux que par DRX (phases non détectées par exemple), nous avons réalisé des cartographies X des différents éléments chimiques présents dans les composés SnTe après SPS. Nous présenterons pour chaque matériau, l'image prise en électrons rétrodiffusés (BSE), ainsi que les cartographies X des éléments constitutifs.

Les images des Figures III. 41 et 42 ont été obtenues avec les composés SnTe non trempés et trempés, respectivement. Les images BSE permettent de visualiser certaines particules dont les tailles sont comprises dans un large intervalle. Les cartographies X montrent une distribution très homogène des éléments chimiques Sn et Te et révèlent l'absence de phases secondaires dans les deux échantillons.

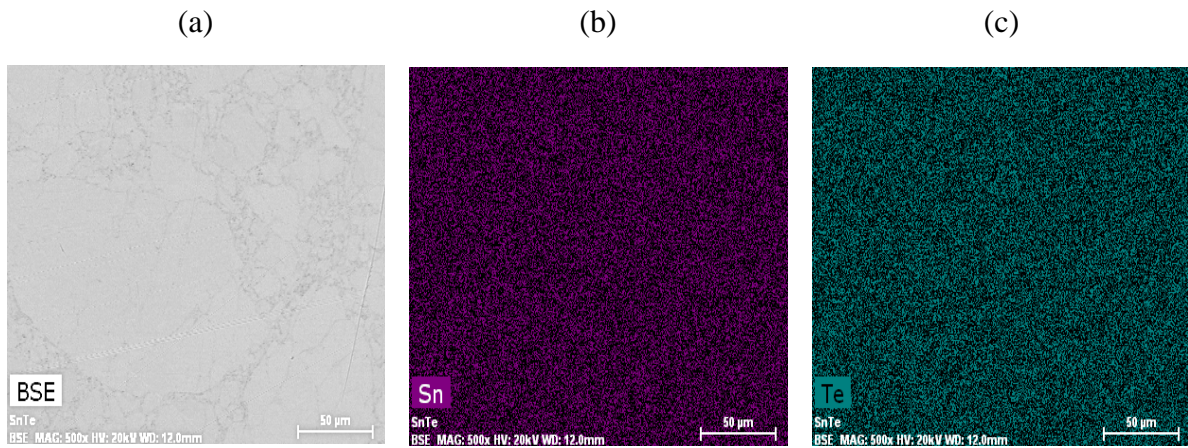


Figure III. 41. Cartographies X de l'échantillon de composition nominale SnTe non trempé préparé à partir des poudres d'éléments simples. (a) Image BSE, (b) cartographie X de l'étain et (c) du tellure.

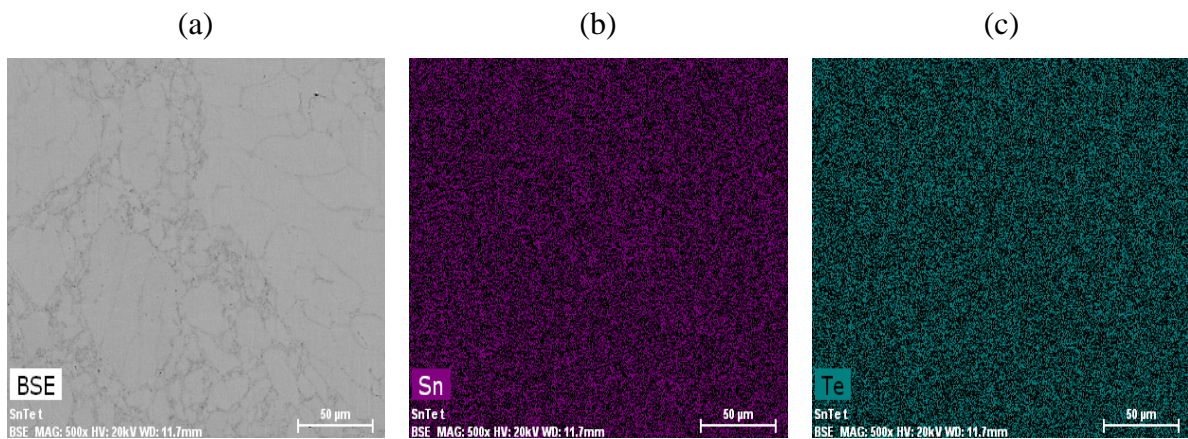


Figure III. 42. Cartographies X de l'échantillon de composition nominale SnTe trempé préparé à partir des poudres d'éléments simples. (a) Image BSE, (b) cartographie X de l'étain et (c) du tellure.

V.2.1.2. Les composés $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$

Les Figures III. 43 et 44 illustrent les cartographies obtenues avec les composés $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ non trempé et trempé, révélant la présence de la phase secondaire riche en étain détectée par DRX dans les deux composés. Celle-ci apparaît sous forme de tâches plus claires réparties aléatoirement aux joints de grains dans l'image BSE, pouvant atteindre quelques dizaines de micron en taille. La présence de ces phases est aussi observée sur les cartographies X. Bien que présentes dans les deux composés, celles-ci sont plus visibles dans le composé trempé, où elles sont plus grandes en taille. Il semblerait donc que les atomes de Sn se sont insérés avec succès dans la structure de $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ non trempé, et avec un succès moindre dans le matériau trempé. Ces résultats sont en accord avec les paramètres de maille calculés qui ont été trouvés plus petits pour le matériau trempé que pour le matériau non trempé. Ces résultats peuvent être expliqués par la présence de Te_2 gazeux dans le tube lors de la synthèse à 860°C . Lors d'un refroidissement lent, ces molécules ont le temps de réagir avec les atomes de Sn libres, laissant peu de phases riches en Sn. Lors d'un refroidissement rapide, le Te_2 sera par contre piégé sur les parois de l'ampoule (halo noirâtre), laissant plus de phases riches en Sn.

Nous avons sondé les compositions des deux zones détectées sur l'échantillon trempé d'une manière semi-quantitative (sans témoins) par analyse EDS (Figure III. 45). Les données recueillies après cette analyse sont rassemblées dans le Tableau III. 5 et montrent une composition massique de $\sim 84\%$ en Sn dans la phase secondaire (cercle) tandis que la matrice est composée d'environ 49% en poids en Sn (étoile) correspondant à $\text{Sn}_{0,95}\text{Te}$ en normalisant à un atome de Te, indiquant que même en partant avec un excès d'étain au moment de la synthèse,

la composition stoechiométrique SnTe n'est jamais atteinte en accord avec le diagramme de phase Sn-Te. On retrouve par conséquent une composition chimique Sn_{1-x}Te .

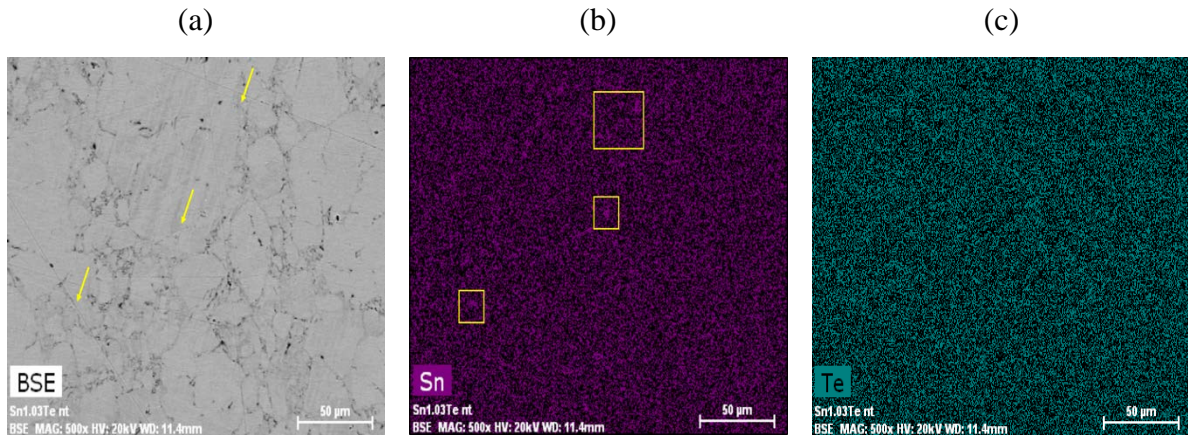


Figure III. 43. Cartographies X de l'échantillon de composition nominale $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ non trempé préparé à partir des poudres d'éléments simples. (a) Image en électrons rétrodiffusés (BSE) d'une partie de l'échantillon (échelle 50 μm), (b) cartographie X de l'étain et (c) du tellure.

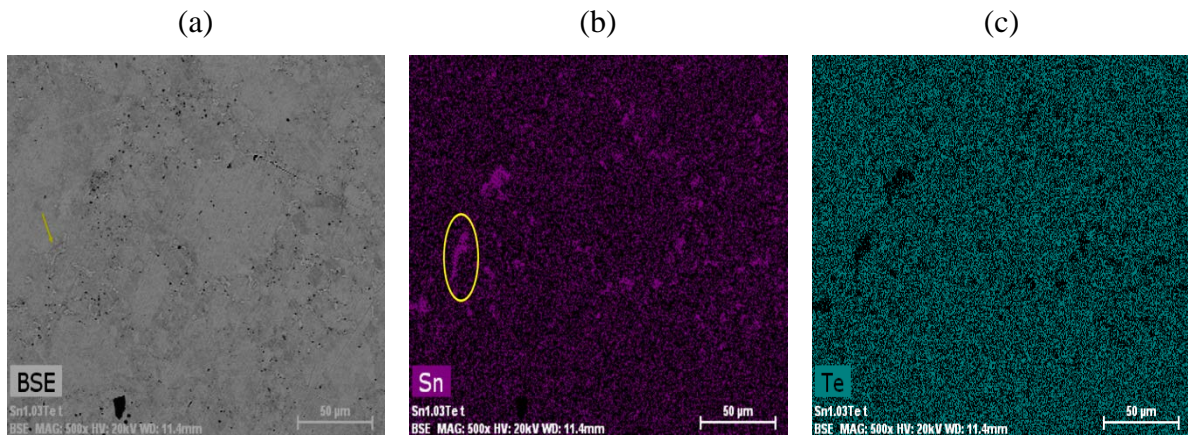


Figure III. 44. Cartographies X de l'échantillon de composition nominale $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ trempé préparé à partir des poudres d'éléments simples. (a) Image en électrons rétrodiffusés (BSE) d'une partie de l'échantillon (échelle 50 μm), (b) cartographie X de l'étain et (c) du tellure.

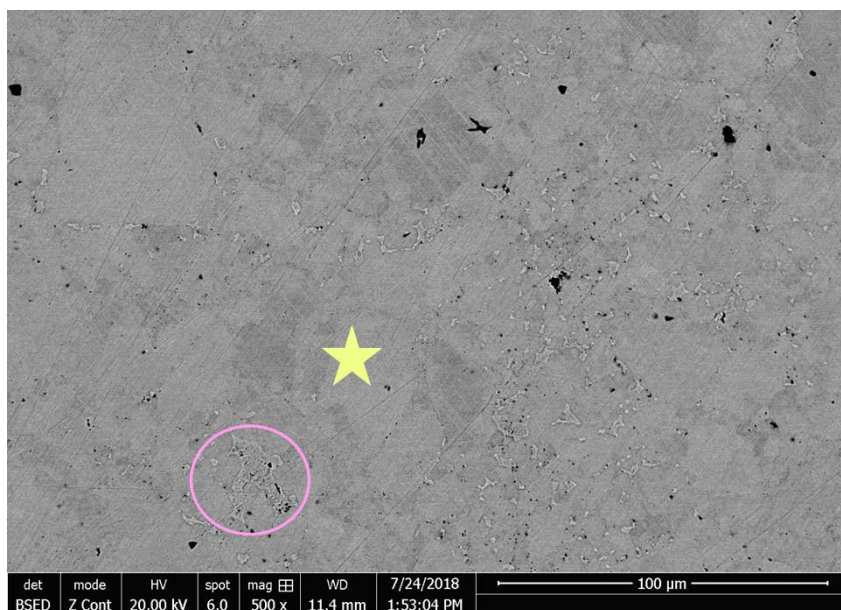


Figure III. 45. Image BSE de l'échantillon $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ préparé par trempe.

Point	Composition massique %
Matrice (étoile)	Sn / Te : (48,74 / 51,26)
Phase secondaire (cercle)	Sn / Te : (83,68 / 16,32)

Tableau III. 5. Compositions élémentaires moyennes en pourcentage massique de 2 phases présentes dans $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$, estimées à partir des spectres EDS.

V.2.1.3. SnTe melt-spinning

Pour obtenir des informations pertinentes sur la microstructure des rubans SnTe et $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ synthétisés par melt-spinning, des analyses par microscopie électronique à balayage ont été effectuées sur une surface qui était en contact avec la roue, sur une surface libre et sur une section transverse d'un ruban sélectionné au hasard (Figures III. 46 et 47).

Les surfaces libres, dans SnTe (Figures III. 46a-c) et $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ (Figures III. 47a-c), sont constituées d'un assemblage compact de grains dont la taille est d'environ un micron (sommet des colonnes de la structure colonnaire observée sur la section transverse du ruban), surmontés pour certains d'entre eux au centre d'une particule de taille nanométrique qui apparaît plus claire sur l'image BSE. La surface en contact avec la roue apparaît plus lisse et montre une

microstructure plus fine, complètement différente de la surface libre (Figures 47d-f et Figures 47d-g pour SnTe et Sn_{1,03}Te, respectivement). Les phases plus claires présentes sur les deux surfaces ont été identifiées en tant que phases riches en étain (Figures III. 46a-c et 47a-c).

Des cartographies X ont été effectuées sur les deux faces des rubans. Certaines inhomogénéités, faibles mais discernables, sont détectées sur la surface libre du ruban (Figure III. 48), alors que la surface en contact avec la roue ne présente pas, à l'échelle microscopique, de telles inhomogénéités (Figure III. 49). Les matériaux densifiés par SPS à partir des rubans mis en poudre ne montrent pas non plus d'inhomogénéité à l'échelle microscopique (Figure III. 50).

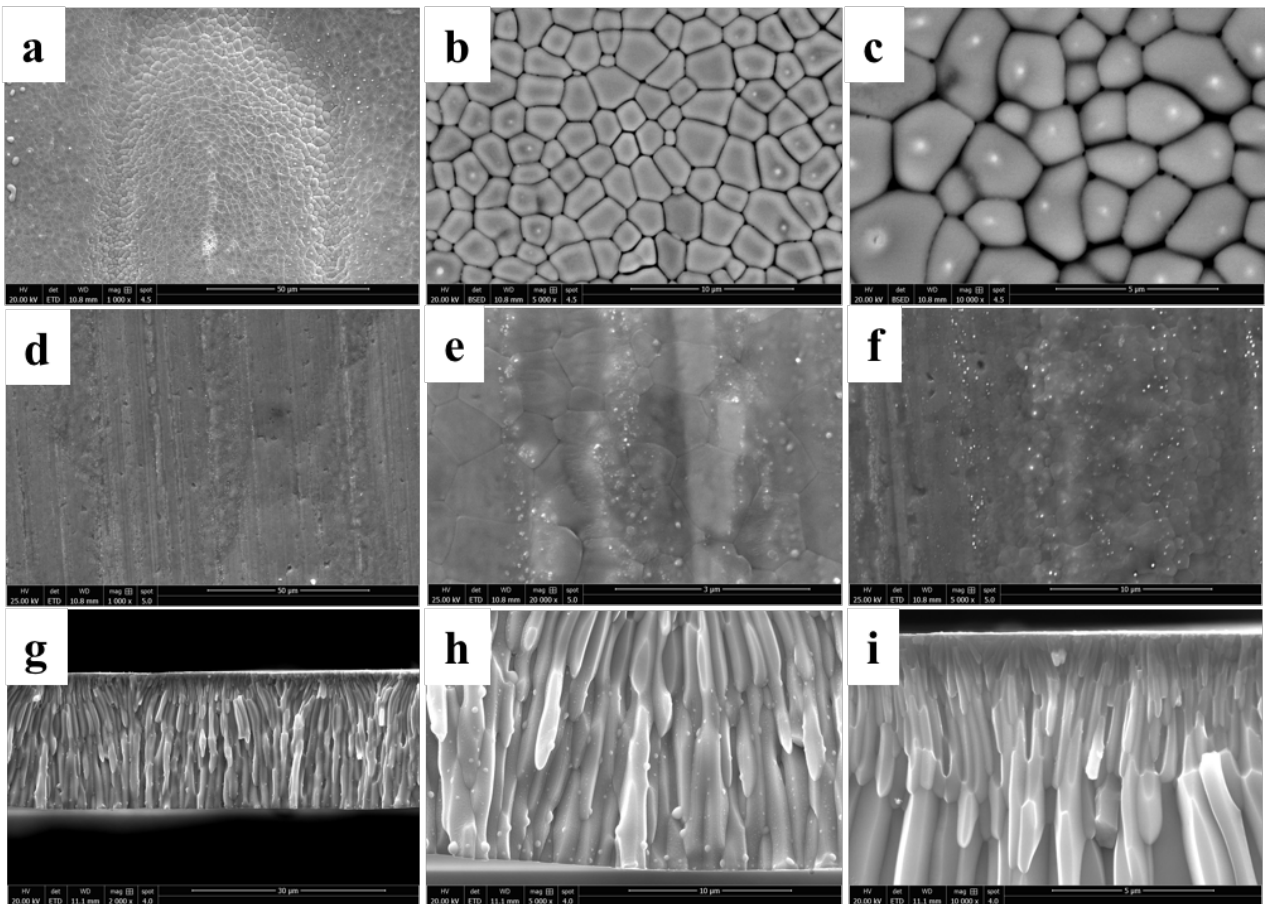


Figure III. 46. Images MEB à différentes échelles d'une surface libre (a, b et c), d'une face en contact avec la roue (d, e et f) et d'une coupe transverse dans des rubans obtenus par melt-spinning montrant une microstructure avec une croissance colonnaire.

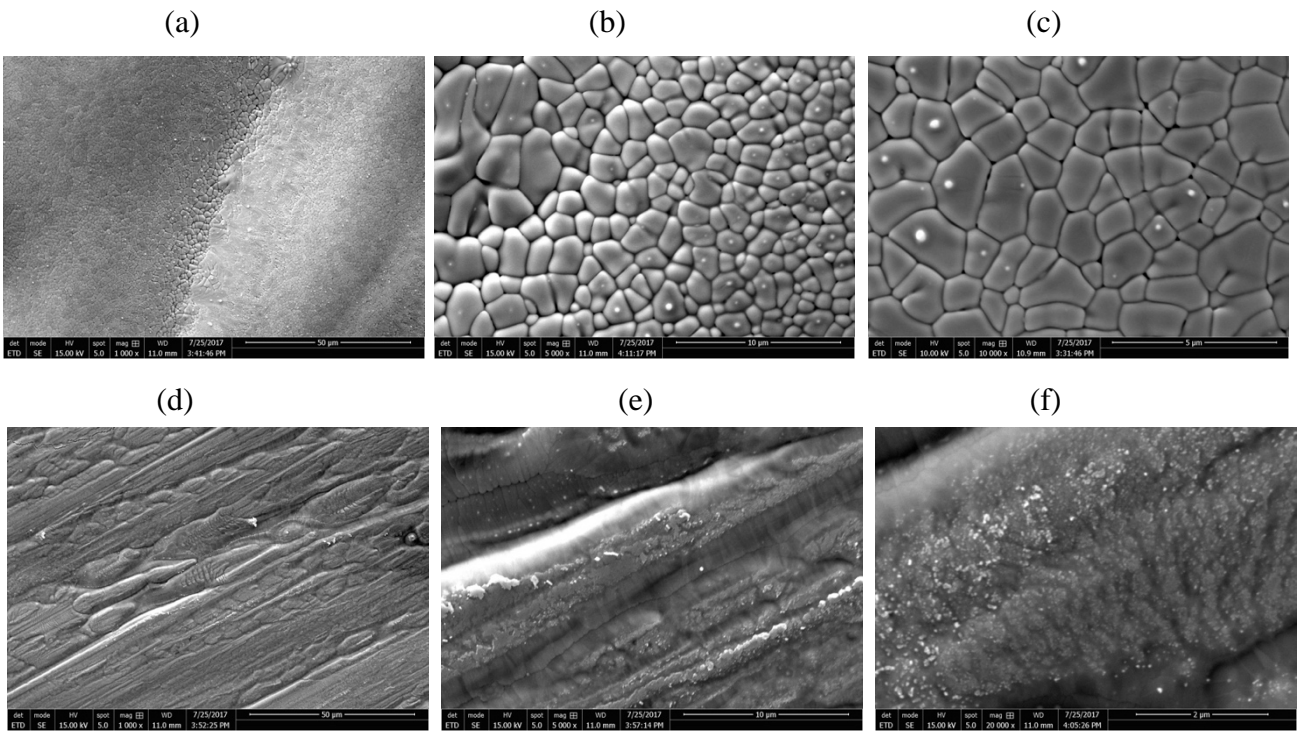


Figure III. 47. Images MEB à différentes échelles d'une surface libre (a, b et c) et d'une face en contact avec la roue (d, e, et f) dans des rubans $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ obtenus par melt-spinning.

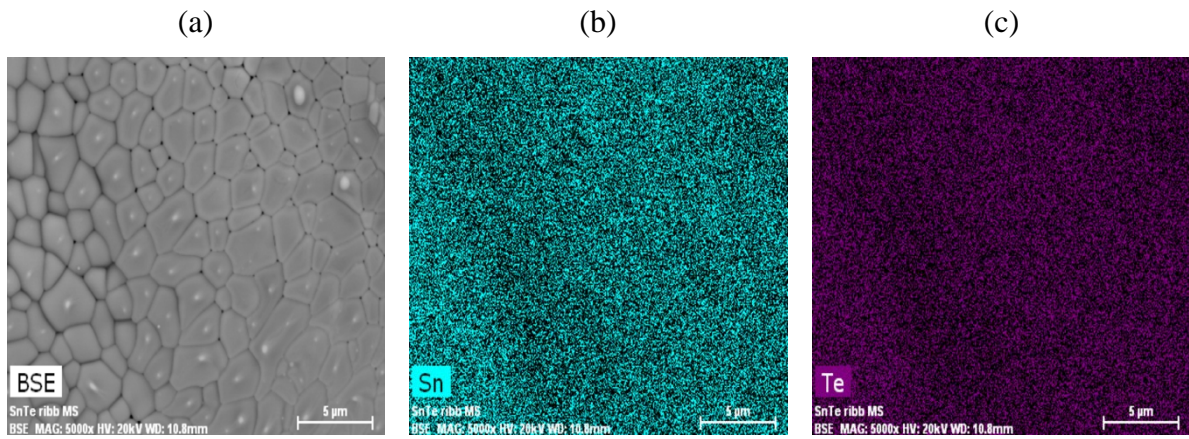


Figure III. 48. Images BSE et cartographies X correspondantes obtenues sur une surface libre d'un ruban SnTe préparé par melt-spinning.

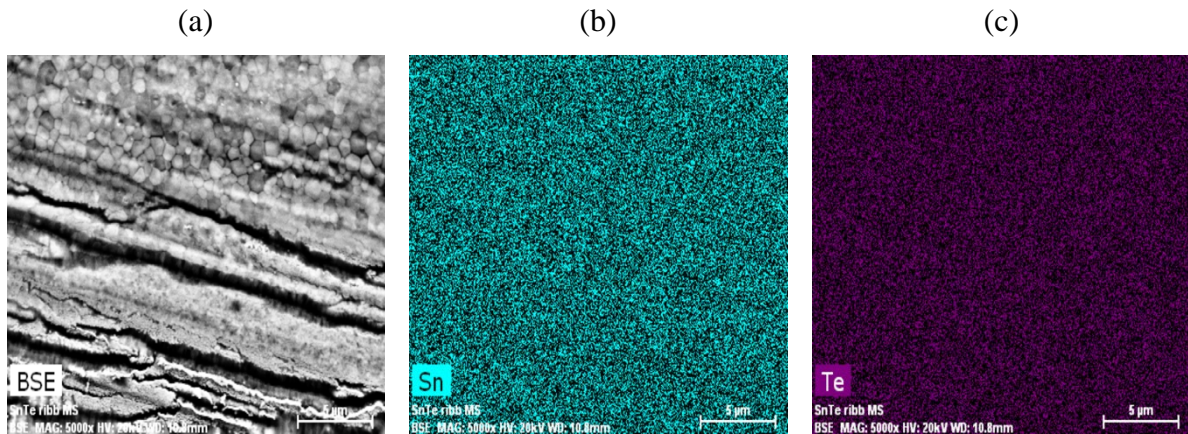


Figure III. 49. Images BSE et cartographies X correspondantes obtenues sur une face en contact avec la roue d'un ruban SnTe préparé par melt-spinnig.

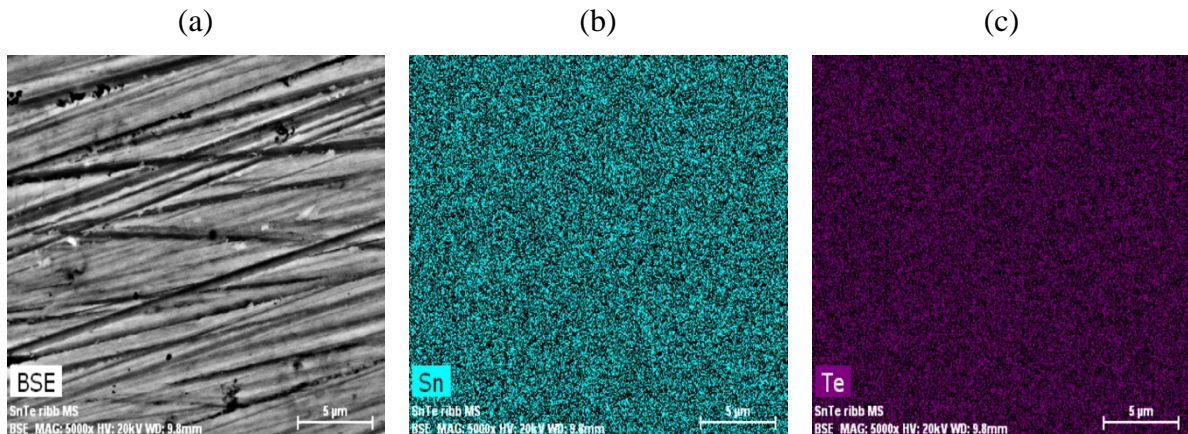


Figure III. 50. Images BSE et cartographies X correspondantes obtenues sur le composé SnTe après frittage par SPS des rubans préparés par melt-spinnig et mis en poudre.

V.2.2. Microscopie électronique en transmission (TEM) et à balayage en transmission (STEM)

Afin de compléter les descriptions précédentes plus finement, notamment dans le but de visualiser directement la structure cristalline de nos composés de base Sn_{1+x}Te et de localiser l'excès d'étain ainsi que les lacunes dans la structure, des analyses complémentaires par microscopie électronique en transmission à haute résolution en modes HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) et STEM (*Scanning Transmission Electron*

Microscopy) ont été effectuées sur des lames minces préparées par FIB à partir de polycristaux SnTe et Sn_{1,03}Te élaborés soit par trempe soit obtenus après un recuit de saturation à 700°C.

V.2.2.1. SnTe trempé

La micrographie de la Figure III. 51a réalisée en mode TEM – BF (*Bright Field*) montre la présence de dislocations (Figure 51c). Ces dernières correspondent à de petites marches qui traduisent le glissement des plans cristallins les uns par rapport aux autres, sous l'effet des contraintes mécaniques se déplaçant le long des plans atomiques. Les joints de grain présents dans SnTe bloquent les dislocations. En effet, si une dislocation veut franchir le joint de grain, elle doit changer de direction de glissement et de plan de glissement. Plus les cristaux sont petits, plus un matériau a de joints de grains et plus la limite élastique et la dureté sont élevées. La Figure III. 51b présente le cliché de diffraction correspondant à la zone sélectionnée dans la Figure. 51a. Ces réflexions s'indexent parfaitement dans la structure cubique de SnTe selon l'axe de zone [001].

La Figure III. 52 montre une micrographie réalisée en mode STEM – HAADF (*High-Angle Annular – Dark Field*), et l'insert représente l'image IFFT (*Inverse Fast Fourier Transform*). Le STEM – HAADF est une technique très puissante pour la localisation des colonnes atomiques dans les matériaux cristallins. L'intensité du signal est proportionnelle à Z^2 (Z : numéro atomique). C'est pour cette raison que ce type de micrographies est appelé « contraste de Z ». Les différents paramètres caractérisant la structure de notre matériau (nature des atomes, paramètres cristallins) obtenus à partir de ces images correspondent parfaitement avec celles obtenues par diffraction des rayons X.

Sur cette micrographie qui illustre des arrangements atomiques témoignant de l'excellente cristallinité de l'échantillon, nous avons pu superposer la structure cristalline de SnTe déterminée par diffraction des rayons X. Selon l'axe [001], les colonnes atomiques sont constituées d'une alternance périodique d'atomes Sn - Te (cf. Figure III. 52b) justifiant le contraste obtenu.

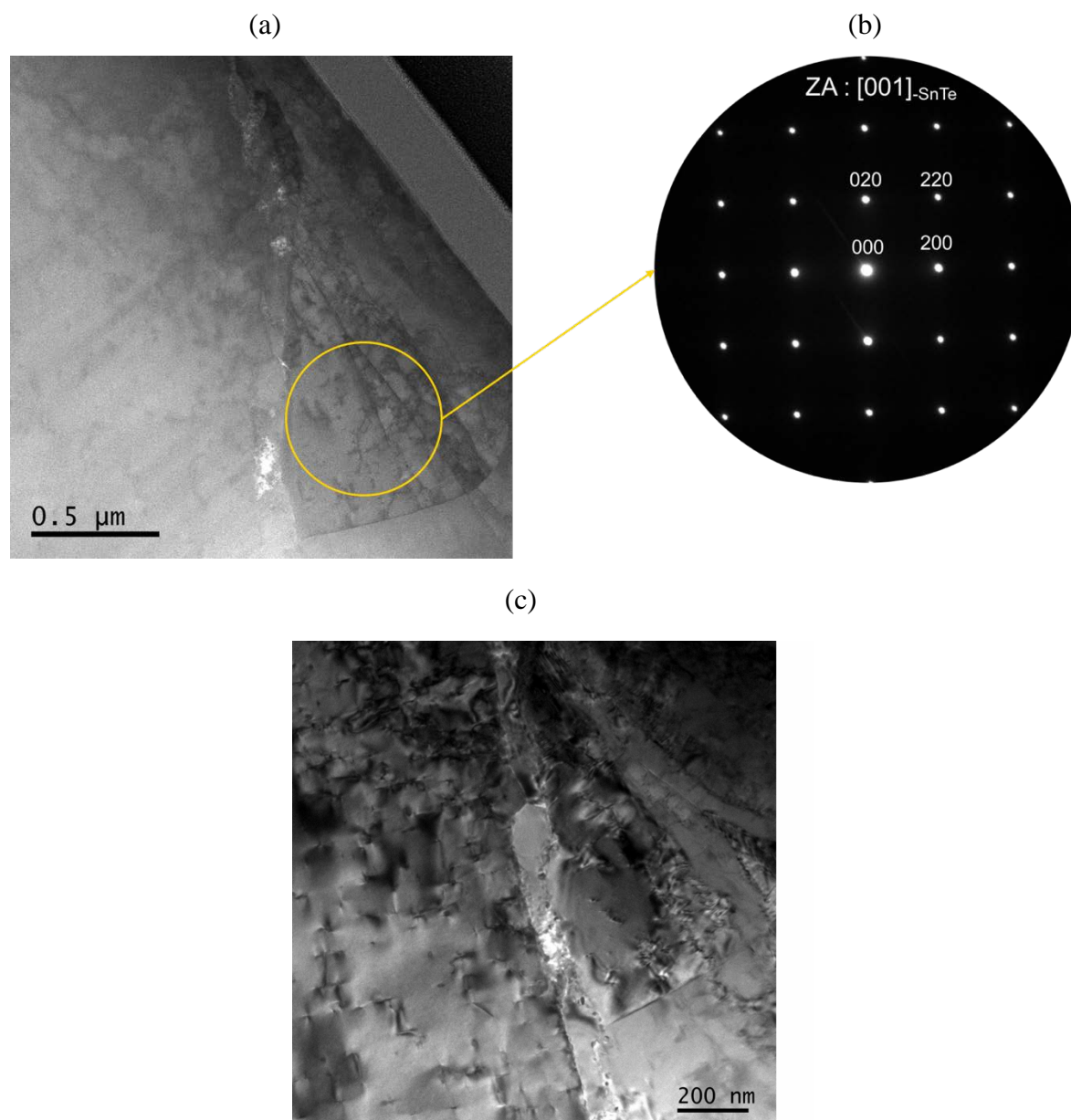


Figure III. 51. (a) Micrographie TEM – BF de SnTe, (b) cliché de diffraction correspondant orienté selon l'axe de zone [001] (c) mettant en évidence la présence des dislocations.

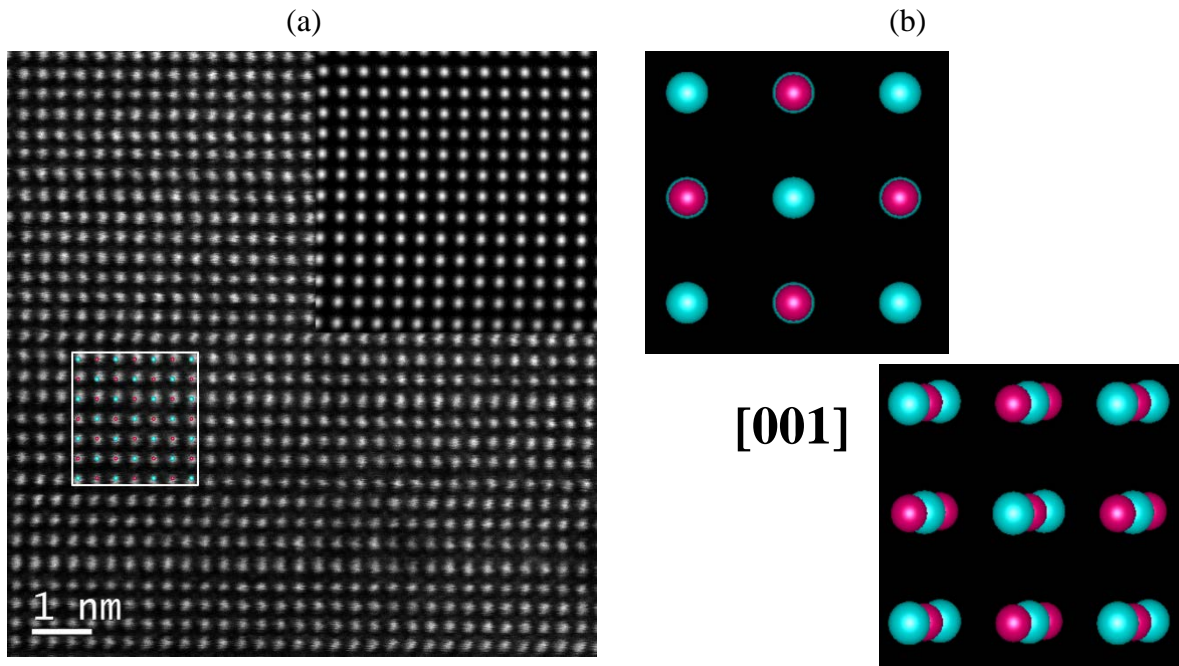


Figure III. 52. Image en mode STEM - HAADF du composé SnTe accompagnée de la IFFT, (b) Comparaison avec l'image du modèle de structure cristalline simulé selon l'axe [001]. Les atomes de Sn sont représenté en bleu ciel et les atomes de tellure en rose.

Des mesures d'intensités atomiques effectuées sur une succession de colonnes horizontales et verticales sélectionnées dans les Figures III. 53a et c sont présentées Figures III. 53b et d sous forme d'histogrammes. Ces derniers montrent des différences d'intensités vraisemblablement liées à la présence des lacunes d'étain dans le réseau du composé SnTe.

Des cartographies X présentées Figure III. 54 montrent la répartition des éléments Sn et Te présents dans le matériau. Ceux-ci sont distribués de manière homogène dans les grains, comme nous l'avons vu précédemment à l'échelle microscopique par MEB.

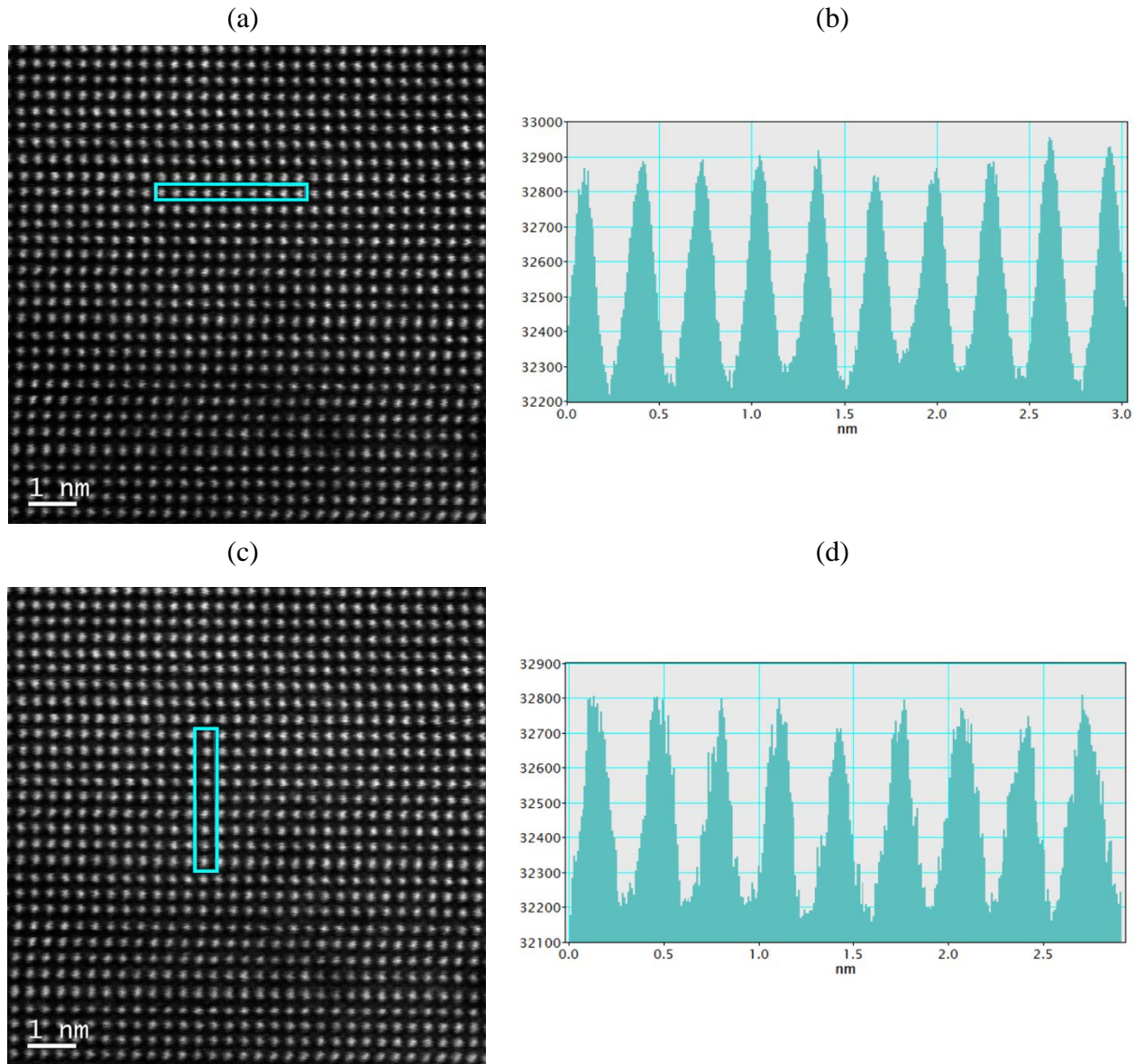


Figure III. 53. (a) et (c) Micrographies STEM - HAADF du SnTe et (b) et (d) histogrammes des intensités atomiques correspondants respectivement aux zones sélectionnées sur les images (a) et (c).

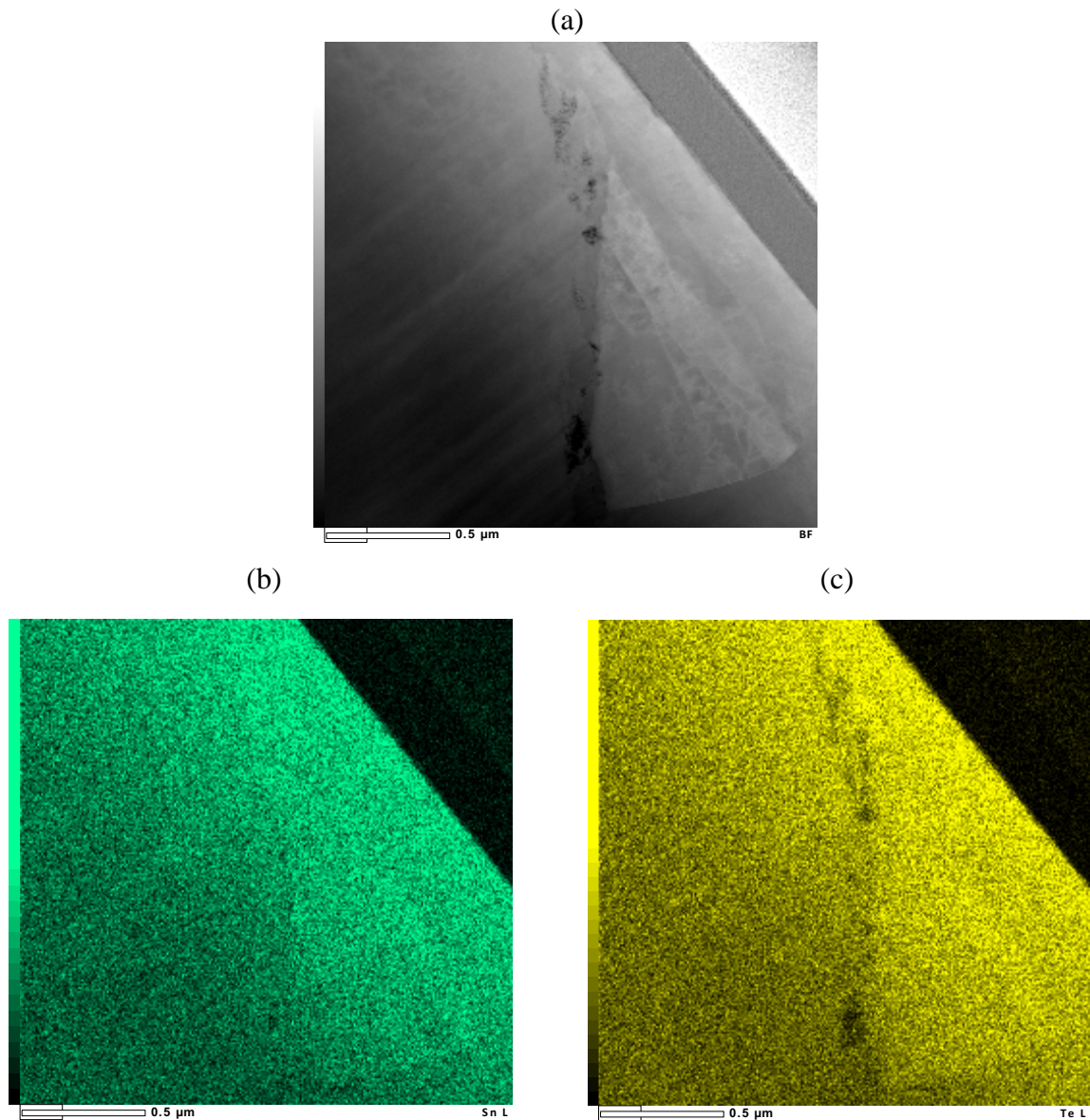


Figure III. 54. (a) Micrographie STEM - HAADF du composé SnTe accompagnée des cartographies X de (b) Sn et de (c) Te.

V.2.2.2. $Sn_{1,03}Te$ trempé

Dans le cas du composé auto-compensé $Sn_{1,03}Te$, on suppose qu'un maximum de sites vacants d'étain est compensé. De plus, avec les analyses MEB nous avons pu voir qu'une certaine quantité d'étain est rejetée hors de la matrice formant avec le tellure des phases très riches en Sn. Partant de ce constat, une analyse MET a été menée sur une lame mince préparée par FIB du composé $Sn_{1,03}Te$.

La micrographie STEM – BF correspondant à $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ selon l'axe $[001]$ est présentée Figure III. 55. Elle montre, comme dans SnTe, la présence de dislocations au sein des grains.

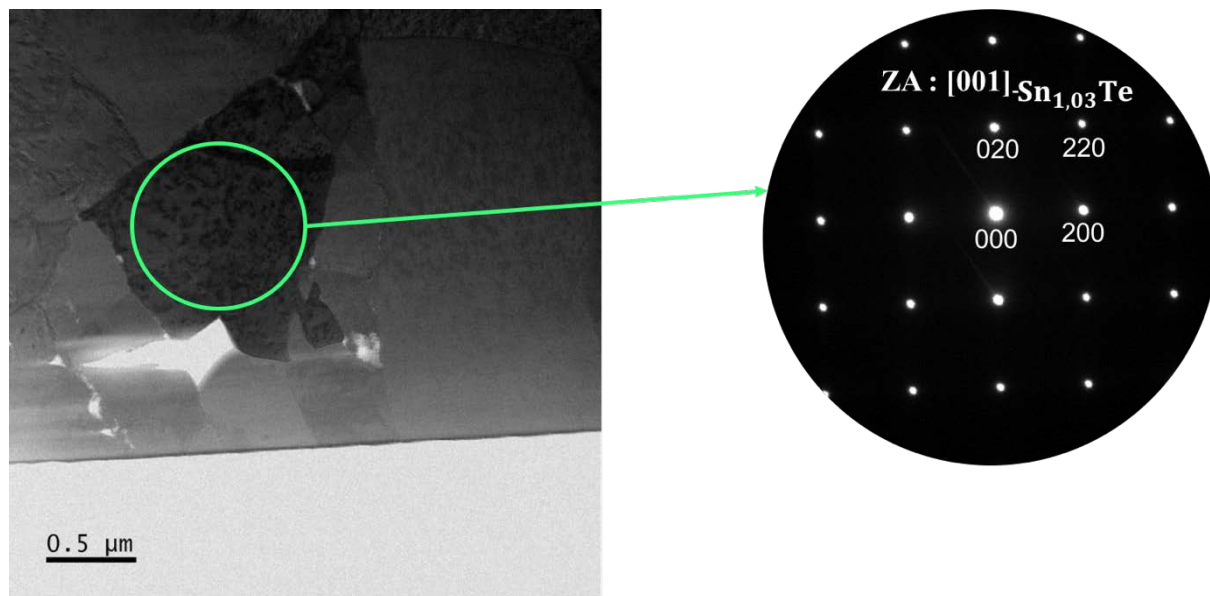


Figure III. 55. Micrographie TEM – BF de $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ et cliché de diffraction correspondant orienté selon l'axe de zone $[001]$.

Dans le but de vérifier la présence de lacunes d'étain dans $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$, la même stratégie décrite pour SnTe a été suivie. Les histogrammes d'intensité obtenus à partir d'une mesure sur une rangée atomique dans les Figures III. 56a et c sont donnés Figures III. 56b et d.

Une différence significative caractérisant les intensités des pics est observée, synonyme d'un désordre atomique localisé. Ces observations confirment donc que, même avec un excès d'étain, il existe toujours la présence de lacunes de Sn.

Il faut noter que la distance interatomique moyenne Sn-Te est égale à 3,18 Å. Elle a été calculée en mesurant la distance entre les sommets de deux pics consécutifs. Cette valeur est comparable à celle trouvée par la diffraction des rayons X (3,15 Å).

Les Figures III. 57 et 58 présentent des cartographies X réalisées dans deux zones différentes dans le composé $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$. Les populations de grain présentées montrent une répartition homogène en Sn et Te dans la matrice. Par contre, au niveau des joints des grains, on constate la présence d'étain en quantités importantes mais différentes d'un joint de grain à un autre. On peut supposer que la quantité de Sn ségrégré dépend du processus de cristallisation du matériau durant la synthèse modifiant davantage l'interface entre deux grains.

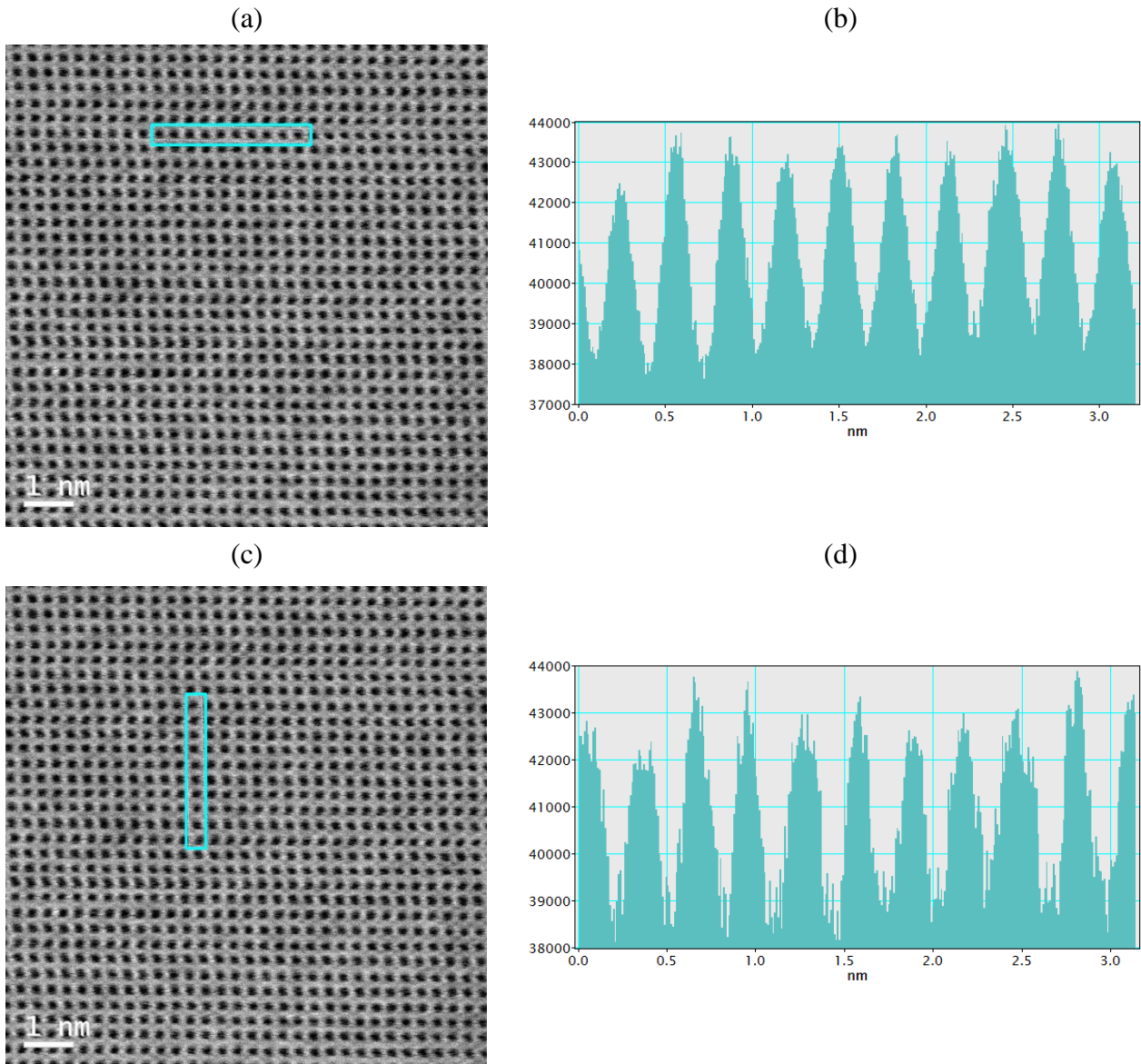


Figure III. 56. (a) et (c) Micrographies STEM – BF de Sn_{1,03}Te et (b) et (d) les histogrammes des intensités atomiques correspondants respectivement aux zones sélectionnées sur les images (a) et (c).

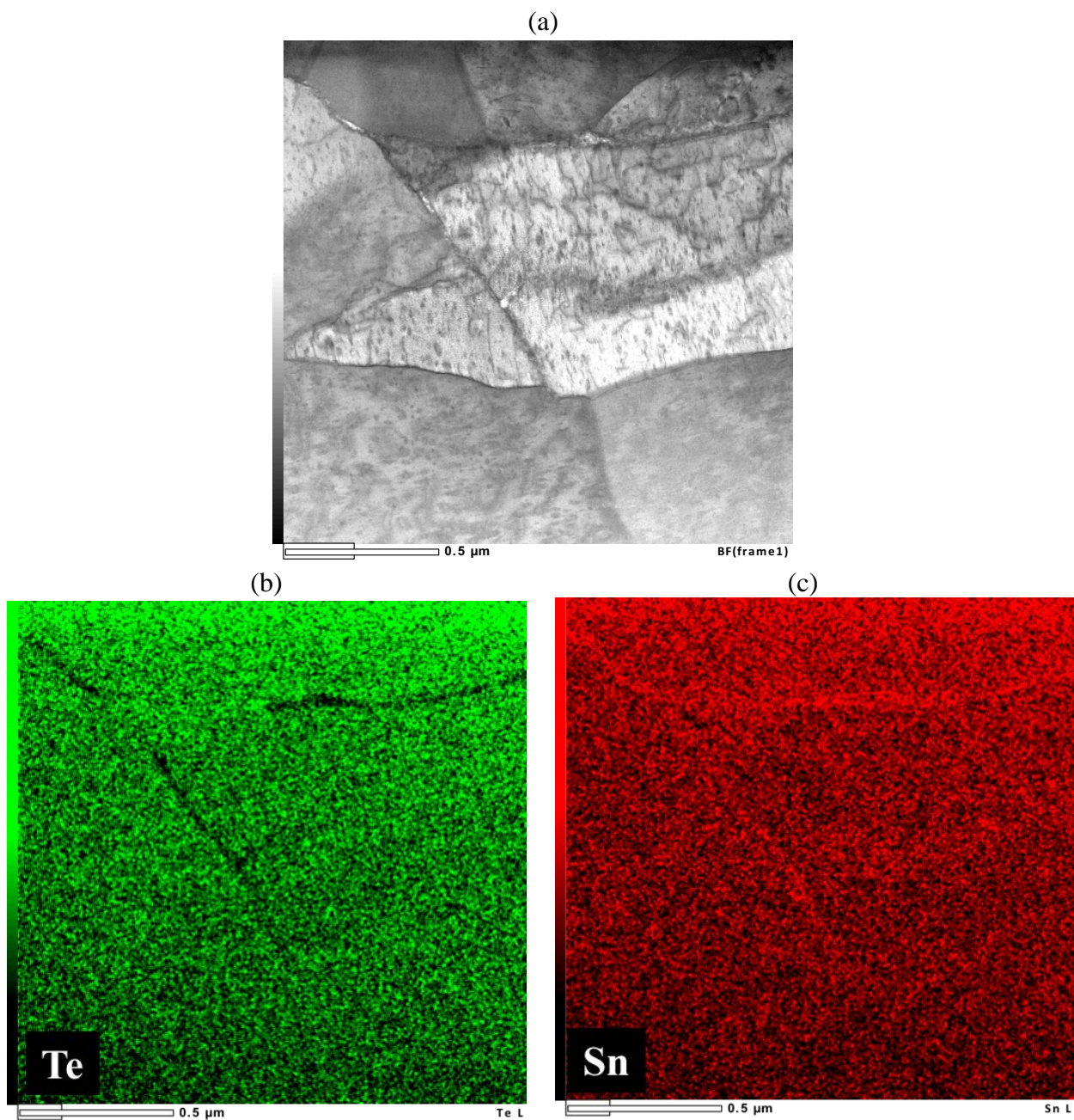


Figure III. 57. (a) Micrographie STEM - BF du composé $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ accompagnée des cartographies X de (b) Sn et de (c) Te.

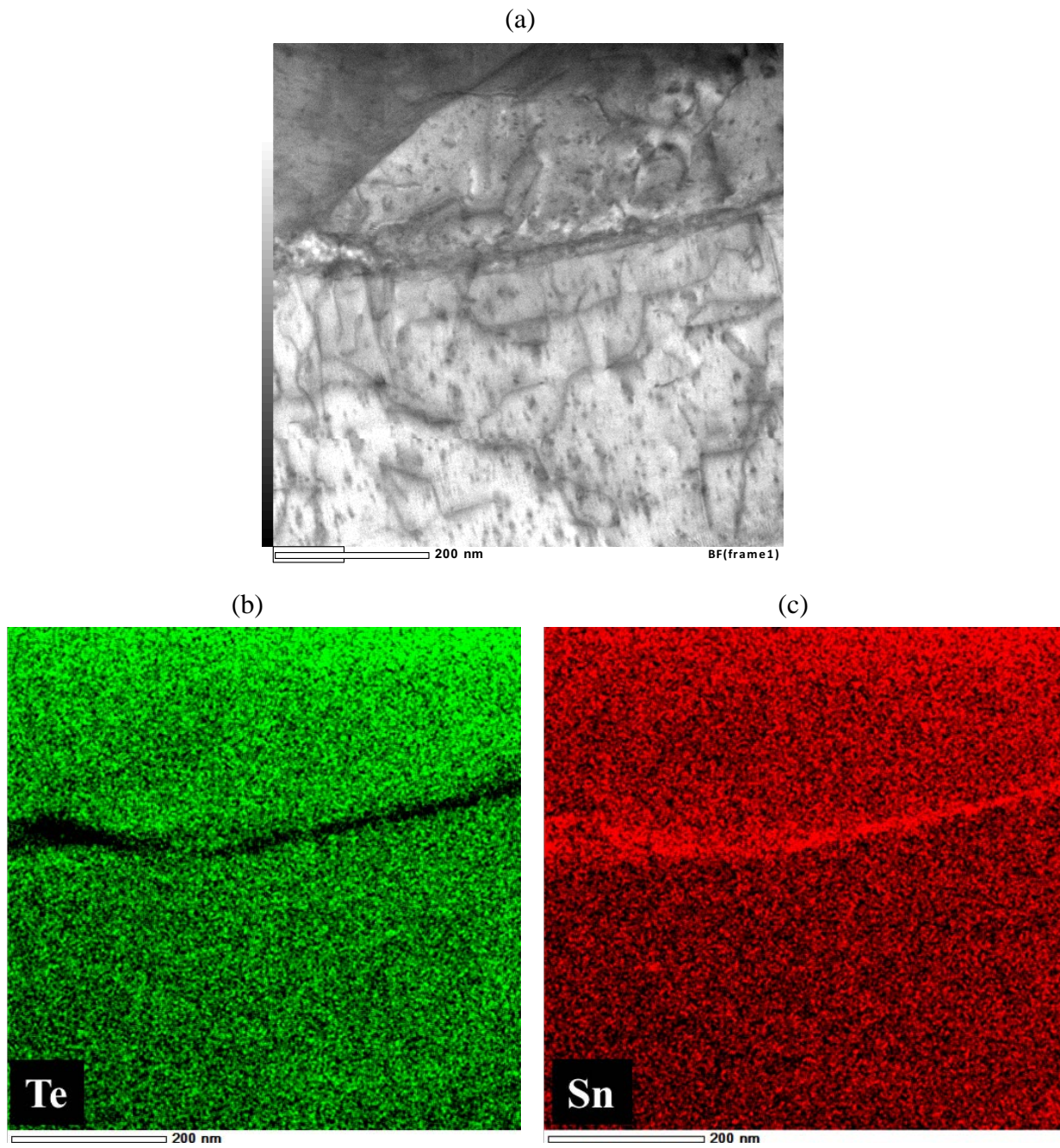


Figure III. 58. (a) Micrographie STEM-ABF du composé $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ accompagnée des cartographies X de (b) Sn et de (c) Te.

Des profils de composition chimique semi-quantitatives en Sn et Te ont été menés sur quinze points de mesure sur des distances allant de 52 à 100 nm (soit une mesure chaque 4-6 nm), représentés Figure III. 59 par des lignes en bleu. La première mesure obtenue pour les deux éléments est montrée Figure III. 59b. Les deux profils sont également superposés sur l'image TEM. Dans deux grains voisins, nous avons obtenu la même répartition massique. Par contre, dans le joint de grain faisant 8 nm d'épaisseur, la composition massique est de 76% en Sn et de 24% en Te de manière constante. Ces phases riches en Sn déjà identifiées par MEB en tant que précipités plus clairs par rapport à la matrice, sont réparties dans celle-ci d'une manière aléatoire. En se rapprochant des grains, on retrouve la composition de la phase majoritaire qui est riche en Te (47% mass. en Sn et 53% mass. en Te soit une composition équivalente à $\text{Sn}_{0,89}\text{Te}$).

Une autre mesure a été effectuée le long de deux interfaces différentes limitant le même grain. Cette analyse révèle deux compositions chimiques différentes (Figure III. 59c-f). En effet, le profil représenté Figure III. 59d montre une concentration d'éléments uniforme sur toute la ligne du profil même au niveau du joint de grain. La composition massique moyenne obtenue est constituée de 53,14% en Te et de 46,86% en Sn ($\text{Sn}_{0,88}\text{Te}$). Par contre, la deuxième mesure (Figure III. 59e), montre une phase riche en Sn en un seul point (30% de Te et 70% de Sn). De part et d'autre de ce point, les concentrations massiques des deux éléments, diminuent et augmentent, respectivement, pour retrouver la composition massique de la phase majoritaire (excès de Te).

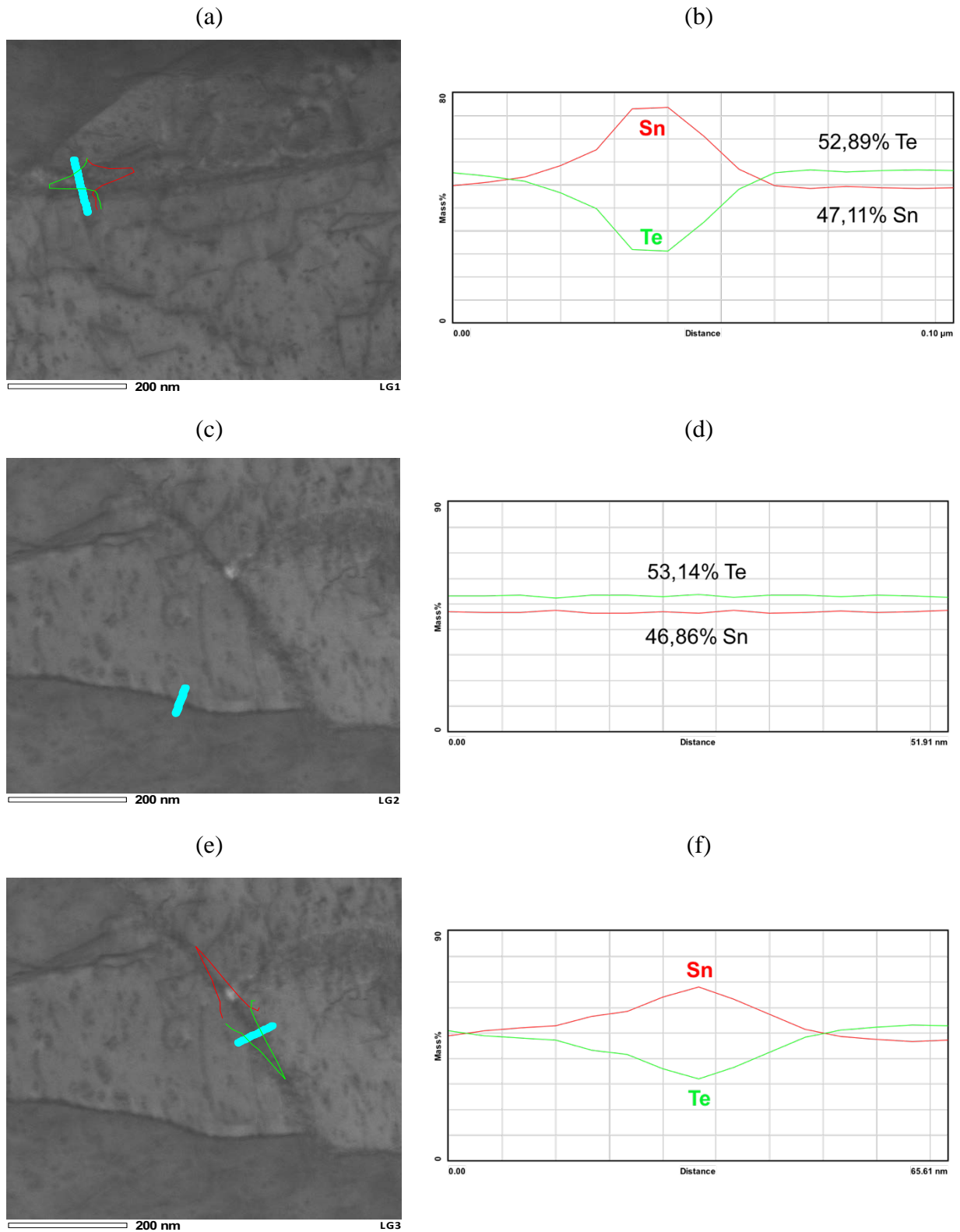


Figure III. 59. Analyse EDS / TEM révélant l'évolution de la composition chimique à travers les limites des joints de grain : le profil EDS (15 points) est effectué le long de la ligne bleue, montrant les fluctuations des concentrations en Sn et Te dans et aux limites des joints grains du composé $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$.

V.2.2.3. SnTe recuit

Nous avons reproduit les analyses TEM et STEM sur un échantillon obtenu après un recuit à 700°C en présence d'une source de saturation riche en Sn visant à obtenir un état à l'équilibre thermodynamique. Les cartographies X présentées Figure III. 60 montrent une répartition très homogène des deux éléments Sn et Te dans toutes les populations de grains ainsi qu'au niveau des joints de grain. Aucune trace d'étain résiduel n'a été détectée sur la surface analysée. Un scan EDS effectué (ligne bleue) révèle une composition homogène dans tout le composé, ainsi qu'aux joints de grains. Ainsi, les recuits de saturation, suivi d'un refroidissement suffisamment rapide (trempe), permettent donc de fixer la composition finale sur le solidus côté riche en Sn, suggérant que l'équilibre thermodynamique a été atteint dans nos polycristaux.

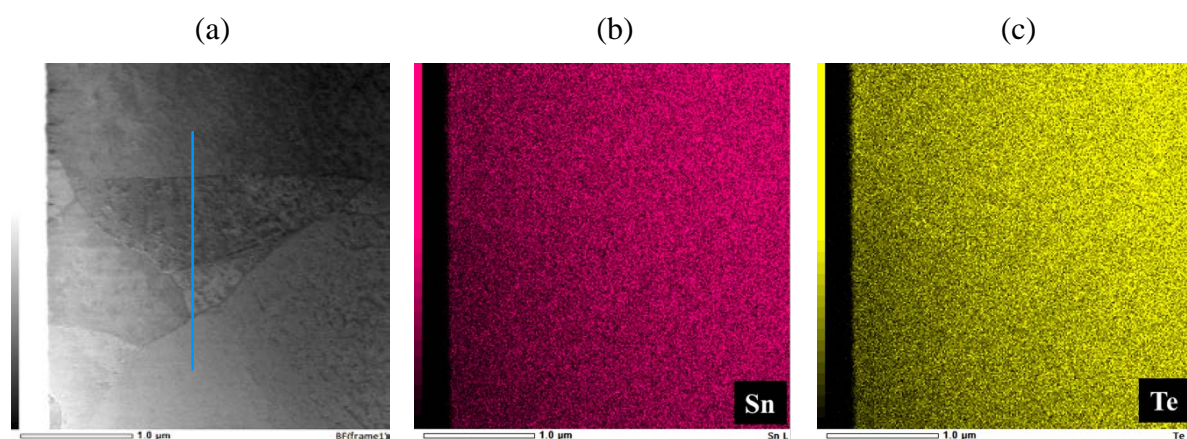


Figure III. 60. (a) Micrographie STEM – BF du composé SnTe recuit à 700°C accompagnée des cartographies X de (b) Sn et de (c) Te.

VI. Caractérisations physico-chimiques des composés SnTe substitués

Notre stratégie de substitution a été basée sur le remplacement des atomes (sites) de l'étain, du tellure ou des deux en même temps par d'autres atomes en supposant qu'ils ne modifient pas la structure cristalline du composé de référence SnTe. En effet, les atomes ajoutés sont considérés comme des impuretés insérées dans le composé SnTe, en prenant en compte leur limite de solubilité ainsi que leur degré d'oxydation. Ces alliages binaires (SnTe), ternaires,

voire quaternaires ont été obtenus comme nous l'avons mentionné précédemment par fusion, cristallisation, puis frittage de poudres par SPS.

Nous allons présenter dans une première partie les analyses de DRX sur poudre d'une sélection de composés afin de vérifier la structure et la pureté des composés. Dans une deuxième partie, nous montrerons les résultats des cartographies X des différents éléments chimiques présents après SPS dans ces mêmes composés. Ces analyses avaient toutefois été menés sur tous les composés préparés, c'est-à-dire : (i) les matériaux substitués sur le site de l'étain $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{Te}$ ou $\text{Sn}_{1,03-x}\text{M}_x\text{Te}$ où M représente soit un métal de transition (Y), un chalcogène (Sb), un alcalin (Na ou Li), un métal (Al) ou une terre rare (Yb ou Er), (ii) les matériaux substitués sur le site du Te $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}_{1-y}\text{N}_y$ avec N un halogène ou un chalcogène (I ou S), (iii) les composés doublement substitués $\text{Sn}_{1,03-x}\text{M}_x\text{Te}_{1-y}\text{N}_y$ avec $M = \text{Sb}$ et $N = \text{I}$.

Dans ce qui suit, nous allons présenter uniquement les résultats des composés substitués à l'erbium, à l'yttrium et à l'iode pour ne pas alourdir l'exposé.

VI.1. Substitution sur le site de l'étain

La Figure III. 61 présente les diffractogrammes obtenus après la synthèse des composés ternaires $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Er}_x\text{Te}$ ($x = 0 ; 0,03 ; 0,05$ et $0,07$). Ces diffractogrammes révèlent l'existence de pics supplémentaires par rapport au composé de référence $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$, à 29, 42, 52, 69 et 77° avec des intensités plus ou moins marquées. Le diagramme de phase ternaire des composés $\text{Sn}_{1-x}\text{Er}_x\text{Te}$ proposé par Zhang et coll. [25] montre qu'au-delà de la solubilité maximale de Er dans SnTe (7,5%), une phase secondaire ErTe se forme. Les pics de diffraction de la phase secondaire détectée correspondent parfaitement avec ceux de ErTe. Nous avons observé une limite de solubilité plus faible (~3% atomique) pour nos composés $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Er}_x\text{Te}$ préparés avec un excès d'étain.

Le faible décalage observé entre les pics de diffraction des composés à l'erbium et du composé parent $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ est très probablement dû à une modification des paramètres de maille et semble indiquer que l'erbium s'est inséré avec succès dans la structure cristalline.

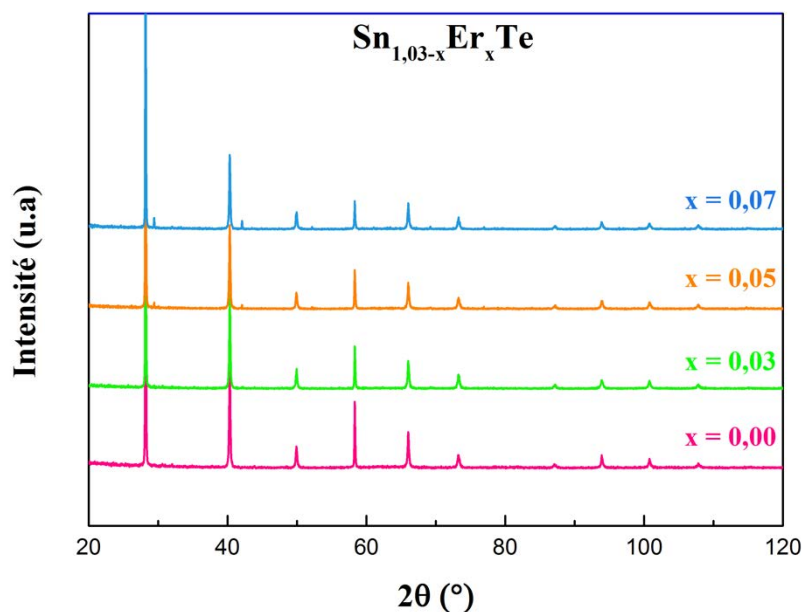


Figure III. 61. Diffractogrammes des composés $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Er}_x\text{Te}$ ($x = 0 ; 0,03 ; 0,05$ et $0,07$).

Les cartographies X des éléments constitutifs des composés $\text{SnEr}_{0,03}\text{Te}$ et $\text{Sn}_{0,96}\text{Er}_{0,07}\text{Te}$ et les images BSE correspondantes sont rassemblées sur les Figures III. 62 et III. 63, respectivement. Nous observons sur la figure III. 62 une distribution considérée comme homogène des éléments Sn, Te et Er dans la matrice (zones grises sur l'image en BSE) ainsi que la présence d'une autre phase plus sombre (figure III. 63a), déterminée comme étant ErTe par EDS. Cette phase, aussi détectée par DRX, est en faible proportion sur l'ensemble de l'échantillon. Cette dernière est également mise en évidence sur les cartographies X où l'intensité du tellure y est plus faible qu'autour de celle-ci, tandis que l'intensité de l'erbium y est supérieure. La taille de ces phases peut atteindre jusqu'à quelques dizaines de micron ($30\ \mu\text{m}$) en surface. Sur l'image BSE (Figure III. 62a), nous pouvons aussi observer la présence de quelques zones très claires, caractéristiques de la présence de la phase riche en étain.

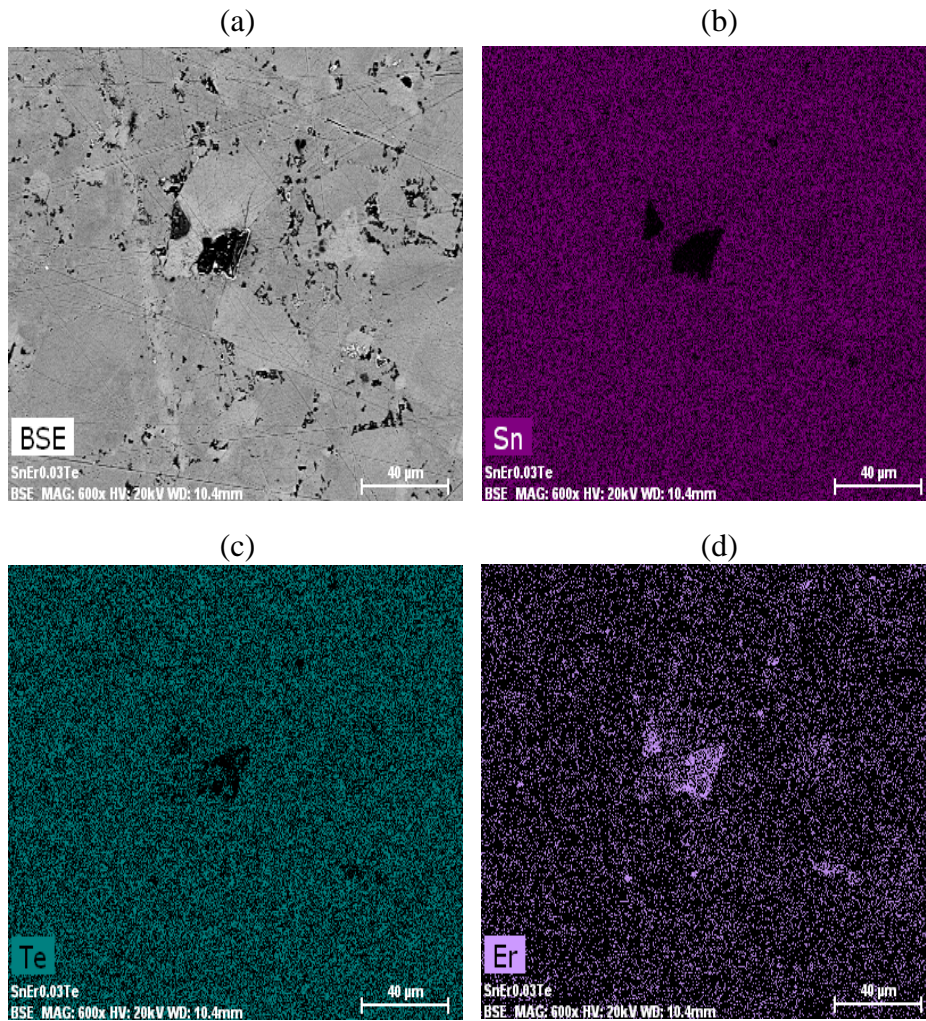


Figure III. 62. Cartographies X de l'échantillon de composition nominale $\text{SnEr}_{0,03}\text{Te}$ préparé sans trempe.

Lorsque la teneur en erbium augmente ($\text{Sn}_{0,96}\text{Er}_{0,07}\text{Te}$), on remarque que la taille des précipités ErTe (taches noires dont l'une est entourée par un cercle dans la Figure III. 63a) est plus petite, de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$ (Figure III. 63d) que celle observée dans $\text{SnEr}_{0,03}\text{Te}$ indiquant qu'une quantité plus importante en erbium s'est parfaitement insérée dans la structure. Par conséquent, l'étain substitué s'est ségrégué dans la matrice en quantité plus importante et sur toute la surface analysée (Figure III. 63b). De l'erbium libre non détecté par DRX, est observé sous forme des taches très brillantes dont l'une est délimitée par un carré (Figure III. 63a).

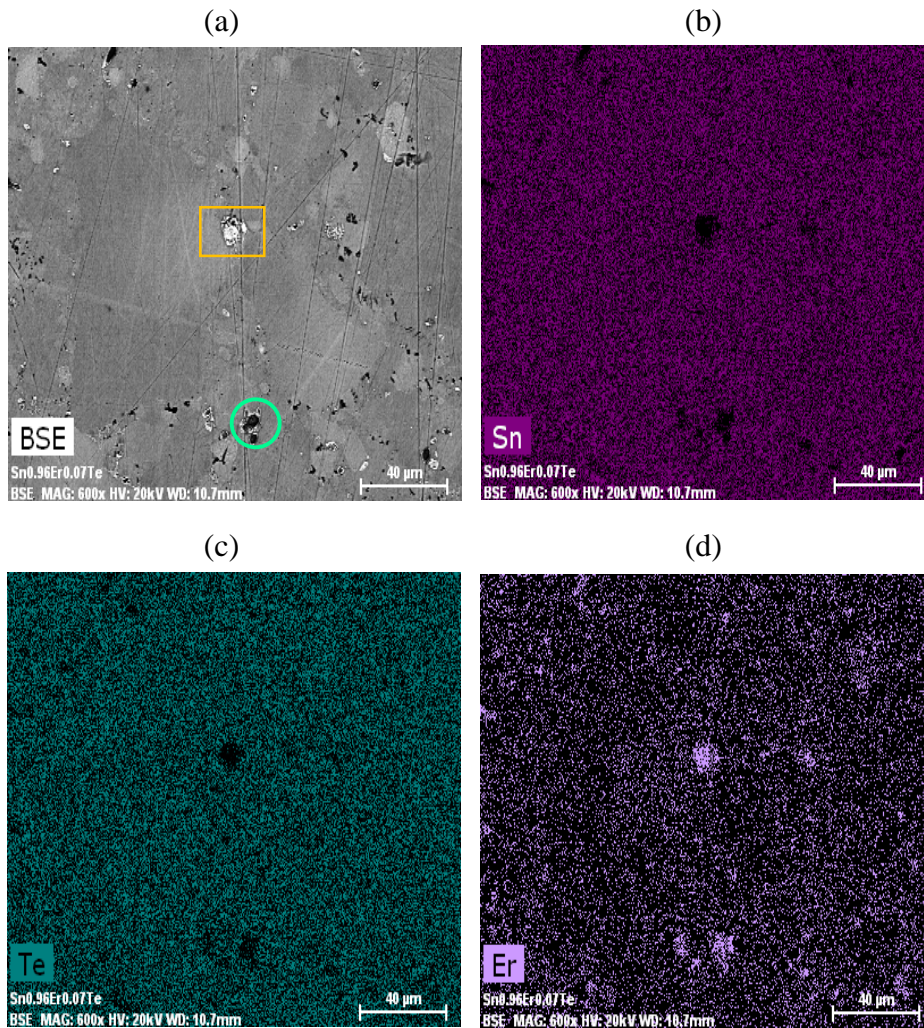


Figure III. 63. Cartographies X de d'une partie de l'échantillon (échelle 40 μm) de composition nominale $\text{Sn}_{0,96}\text{Er}_{0,07}\text{Te}$ préparé sans trempe.

VI.2. Substitution sur le site du tellure

La Figure III. 64 illustre les diffractogrammes obtenus après une substitution à l'iode des composés $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}_{1-y}\text{I}_y$ ($y = 0,01$ et $0,02$). La synthèse de ces composés a permis d'obtenir des composés exempts de phases secondaires. Tous les pics de diffraction observés peuvent être indexés en considérant la structure cristalline du composé SnTe. Ces premiers résultats suggèrent que les atomes d'iode se sont bien insérés dans la structure cristalline. Par contre, les petits pics à $2\theta = 30,5$; 32 et à $34,5^\circ$ révèlent la présence d'un excès d'étain dans la matrice.

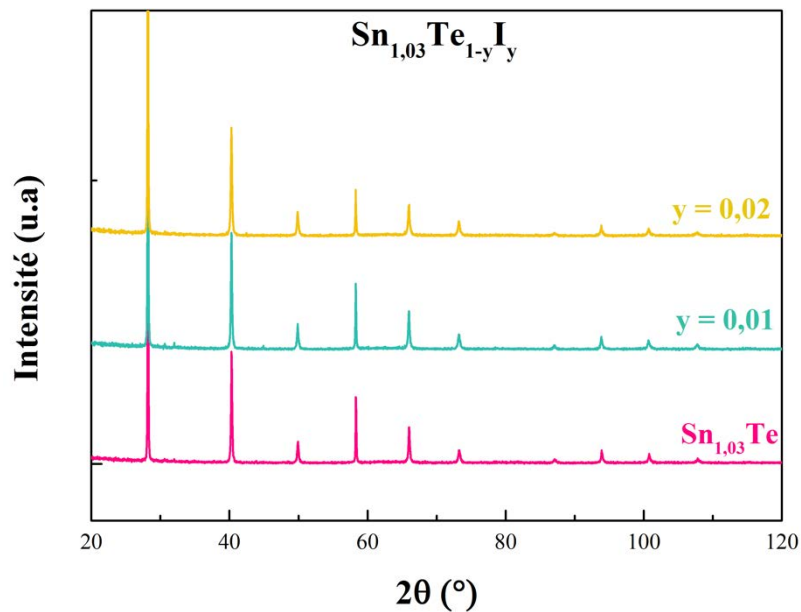
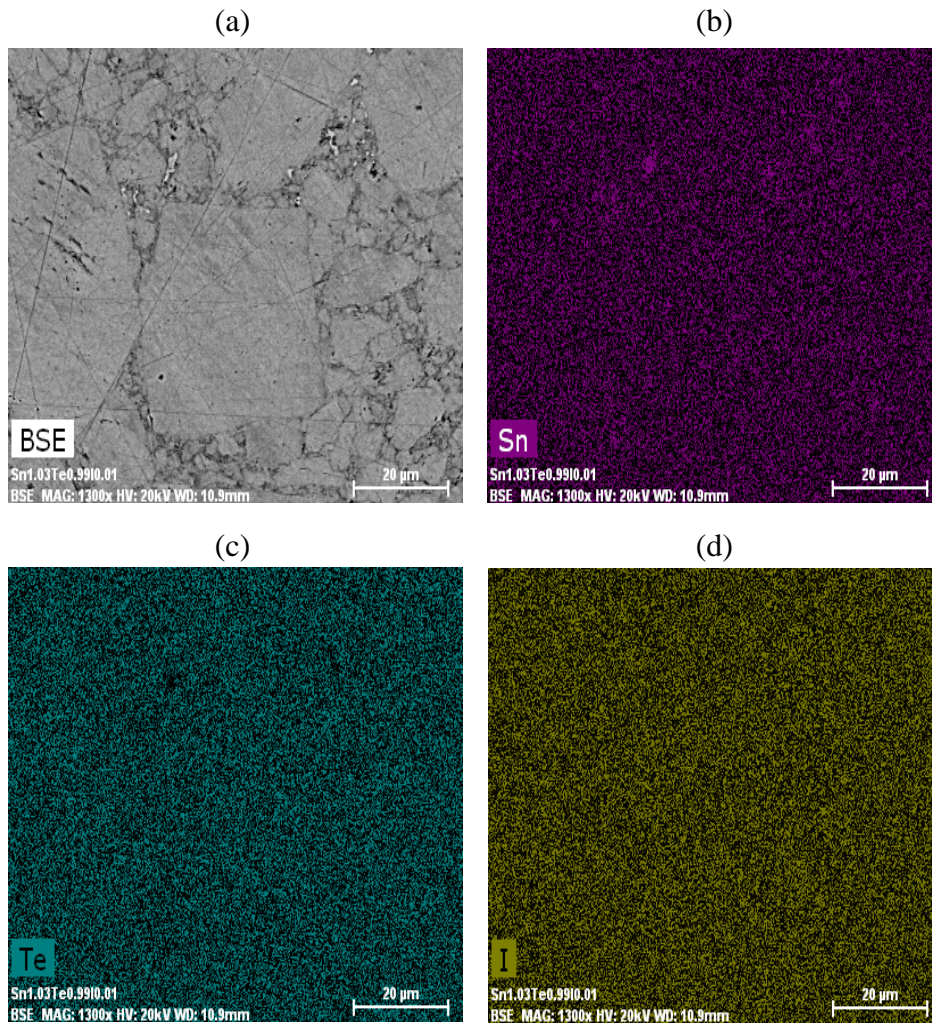


Figure III. 64. Diffractogrammes des échantillons $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}_{1-y}\text{I}_y$ ($y = 0,01$ et $0,02$).

Les images obtenues en mode BSE (Figure III. 65) du composé $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}_{0,99}\text{I}_{0,01}$ montre une répartition homogène des éléments dans la matrice. L'iode s'est bien inséré dans la structure du composé $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$. Nous retrouvons toujours des traces de la phase plus riche en étain. L'échantillon plus riche en iode $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}_{0,98}\text{I}_{0,02}$ montre une distribution d'éléments similaire à celle obtenue dans le composé $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}_{0,99}\text{I}_{0,01}$.



III. 65. Image en électrons diffusés (BSE) et cartographies X du composé $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}_{0,99}\text{I}_{0,01}$ préparé sans trempe.

VII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit en détail les procédures expérimentales de synthèse des échantillons qui font l'objet de cette thèse ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour déterminer la microstructure et la qualité structurale et chimique des échantillons préparés. La dernière partie montre les résultats de ces caractérisations.

Nous avons mis en évidence que de la microstructure ainsi que l'homogénéité chimique des composés binaires dépendent fortement de la composition des alliages et des conditions de préparation impliquant différents types de refroidissement ou de traitement thermique (avec trempe jusqu'à la température ambiante, sans trempe, melt-spinning et recuit de saturation).

En effet, l'hypertrempe effectuée par melt-spinning, a permis d'obtenir des microstructures modifiées par rapport à celles obtenues après un refroidissement lent (sans trempe) ou rapide (trempe). Les recuits de saturation ont suggéré quant à eux l'obtention d'un état d'équilibre thermodynamique. Par voie de conséquence, nous pouvons espérer que les propriétés de transport seront affectées selon le cas d'une manière plus ou moins bénéfique. Les écarts à la stœchiométrie idéale dans les composés binaires Sn_{1+x}Te ont été clairement révélés par microscopie électronique en transmission.

Les techniques de synthèse utilisées pour préparer les échantillons binaires de référence ont ensuite été étendues avec succès à la préparation des composés ternaires et quaternaires dans lesquels une partie des atomes d'étain et/ou des atomes du tellure a pu être substituée par différents éléments tels que, entre autres, l'erbium, l'iode, l'yttrium et l'antimoine. Ces analyses ont montré que de manière générale, les composés préparés présentent une très bonne homogénéité chimique.

Nous découvrirons en détail l'impact de ces modifications chimiques et microstructurales sur les propriétés de transport dans le chapitre V mais avant, nous allons décrire dans le chapitre IV suivant les techniques expérimentales mises en œuvre afin de caractériser le plus finement possible les propriétés physiques de ces composés à basses (5 – 300 K) et à hautes températures (300 – 800 K).

VII. Références

- [1] Z.-H. Zhang, Z.-F. Liu, J.-F. Lu, X.-B. Shen, F.-C. Wang, and Y.-D. Wang, 'The sintering mechanism in spark plasma sintering – Proof of the occurrence of spark discharge', *Scr. Mater.*, vol. 81, pp. 56–59, Jun. 2014.
- [2] J. R. Taylor, 'Apparatus for Making Hard Metal Compositions', *US Patent*, pp. 896–854, 1933.
- [3] M. Nygren and Z. Shen, 'On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering', *Solid State Sci.*, vol. 5, no. 1, pp. 125–131, Jan. 2003.
- [4] C. Estournes, 'Mise en forme de matériaux par frittage flash', in *Techniques de l'ingénieur Innovations en matériaux avancés*, 2006, p. 56.
- [5] H. Sherrer, 'Thèse d'Etat Nancy', Nancy, 1980.
- [6] B. Tuck, 'Introduction to diffusion in semiconductors', *IEE Monograph series*, London, p. 16, 1974.
- [7] H. A. Davies, 'Rapidly Quenched Metals', North-Holland, Amsterdam: S Steeb and H Warlimont, 1985, p. 101.
- [8] B. Cantor, 'Rapidly Quenched Metals III', *Metals Society*, London, 1978.
- [9] H. Li, X. Tang, Q. Zhang, and C. Uher, 'High performance InxCeYCo4Sb12 thermoelectric materials with in situ forming nanostructured InSb phase', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 10, p. 102114, Mar. 2009.
- [10] S. Fan, J. Zhao, J. Guo, Q. Yan, J. Ma, and H. H. Hng, 'p-type Bi0.4Sb1.6Te3 nanocomposites with enhanced figure of merit', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 18, p. 182104, May 2010.
- [11] V. Ohorodniichuk, 'Influence de la nanostructuration sur les propriétés thermoélectriques de matériaux massifs de type p à base de (Bi, Sb, Te)', Nancy, 2014.
- [12] 'UE Ondes Matière et Rayonnement'. [Online]. Available: http://hebergement.u-psud.fr/l3papp/wp-content/uploads/2017/01/Poly_RX.pdf. [Accessed: 15-Jul-2018].
- [13] J. Rodríguez-Carvajal, 'AN INTRODUCTION TO THE PROGRAM', p. 139.
- [14] G. Tan *et al.*, 'Extraordinary role of Hg in enhancing the thermoelectric performance of p-type SnTe', *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 267–277, 2015.
- [15] G. Tan *et al.*, 'High Thermoelectric Performance of p-Type SnTe via a Synergistic Band Engineering and Nanostructuring Approach', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 19, pp. 7006–7017, May 2014.

- [16] Q. Zhang *et al.*, ‘High thermoelectric performance by resonant dopant indium in nanostructured SnTe’, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 110, no. 33, pp. 13261–13266, 2013.
- [17] M. Zhou *et al.*, ‘Optimization of thermoelectric efficiency in SnTe: the case for the light band’, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 38, pp. 20741–20748, 2014.
- [18] A. Banik, U. S. Shenoy, S. Anand, U. V. Waghmare, and K. Biswas, ‘Mg Alloying in SnTe Facilitates Valence Band Convergence and Optimizes Thermoelectric Properties’, *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 2, pp. 581–587, Jan. 2015.
- [19] J. He *et al.*, ‘Valence band engineering and thermoelectric performance optimization in SnTe by Mn-alloying via a zone-melting method’, *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 39, pp. 19974–19979, 2015.
- [20] L. Zheng, W. Li, S. Lin, J. Li, Z. Chen, and Y. Pei, ‘Interstitial Defects Improving Thermoelectric SnTe in Addition to Band Convergence’, *ACS Energy Lett.*, vol. 2, no. 3, pp. 563–568, Mar. 2017.
- [21] R. Al Rahal Al Orabi *et al.*, ‘Band Degeneracy, Low Thermal Conductivity, and High Thermoelectric Figure of Merit in SnTe–CaTe Alloys’, *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 376–384, Jan. 2016.
- [22] L. Zhang, J. Wang, Z. Cheng, Q. Sun, Z. Li, and S. Dou, ‘Lead-free SnTe-based thermoelectrics: enhancement of thermoelectric performance by doping with Gd/Ag’, *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 20, pp. 7936–7942, 2016.
- [23] W. Li *et al.*, ‘Promoting SnTe as an Eco-Friendly Solution for p-PbTe Thermoelectric via Band Convergence and Interstitial Defects’, *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 17, p. 1605887, May 2017.
- [24] Z. Zhou *et al.*, ‘Multiple effects of Bi doping in enhancing the thermoelectric properties of SnTe’, *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 34, pp. 13171–13175, 2016.
- [25] G. Zhang, Y. Zhan, and C. Li, ‘Phase diagram of Er-Sn-Te system for diluted magnetic semiconductor developments’, *J. Rare Earths*, vol. 31, no. 8, pp. 800–803, Aug. 2013.

CHAPITRE IV

TECHNIQUES DE MESURE DES PROPRIÉTÉS THERMOÉLECTRIQUES, THERMODYNAMIQUES ET GALVANO-MAGNETIQUES

I. Introduction	189
II. Mesures thermoélectriques à basse température.....	190
II.1. Principe des mesures.....	190
II.1.1. Résistivité électrique	190
II.1.2. Conductivité thermique et pouvoir thermoélectrique	191
II.2. Equipements et protocoles expérimentaux	192
II.3. Mesure de la chaleur spécifique	196
III. Mesures galvano-magnétiques à basse température	199
III.1. Théorie de l'effet Hall.....	199
III.2. Protocole expérimental	200
IV. Mesures thermoélectriques à haute température	202
IV.1. Mesure de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique.....	202
IV.1.1. Principe des mesures.....	202
IV.1.2. Protocole expérimental.....	202
IV.2. Conductivité thermique par la technique laser flash	204
IV.2.1. Principe des mesures.....	204
IV.2.2. Protocole expérimental.....	207
IV.2.3. Mesure de la chaleur spécifique	209
V. Calibration des mesures et incertitudes.....	210
VI. Conclusion.....	211

VII. Références 212

LISTE DE FIGURES

Figure IV. 1. Schéma de principe de la mesure de la résistivité électrique par la méthode à quatre contacts.....	190
Figure IV. 2. Représentation schématique du principe de mesure de la conductivité thermique et du pouvoir thermoélectrique. La mesure de la température est ici schématisée par l'emploi de thermocouples a-b.....	191
Figure IV. 3. Photographie d'une scie à fil diamanté.	193
Figure IV. 4. Photos (a) du porte-échantillon TTO et (b) d'un zoom sur l'assemblage. Une plaquette de cuivre est enserrée dans l'étau du puits thermique à l'aide d'une vis pour fixer le barreau sur le porte-échantillon. Les différents composants (four, capteurs de température et de potentiel) sont vissés aux contacts en cuivre. Le pulse de chaleur est délivré par un petit four résistif. Le courant I traverse l'échantillon à partir du four ($I+$) jusqu'au puits thermique ($I-$). Les tensions résultantes ($V+$, $V-$) ainsi que les différences de température (T_C , T_F) sont prises au niveau des deux contacts en cuivre.....	194
Figure IV. 5. Exemple d'extrapolation de $\Delta T(t)$ (ou $\Delta V(t)$) pour modéliser l'état stationnaire et continu.....	196
Figure IV. 6. Porte échantillon utilisé pour les mesures de chaleur spécifique.....	198
Figure IV. 7. Photographie du dispositif PPMS Quantum Design utilisé à l'IJL.	200
Figure IV. 8. Mesure d'effet Hall à 4 contacts (a) et à 5 contacts (b).....	201
Figure IV. 9. Photo et schéma du porte-échantillon utilisé pour les mesures galvano-magnétiques.	201
Figure IV. 10. Dispositif de mesure ZEM-3 de l'équipe.....	202
Figure IV. 11. (a) Schéma d'un échantillon placé entre les deux électrodes de platine. Les deux thermocouples sont pressés contre l'échantillon afin d'assurer un bon contact électrique et thermique pendant la mesure. (b) Photographie de la chambre de mesure.	203
Figure IV. 12. Principe de la méthode LFA.....	205
Figure IV. 13. Thermogramme type obtenu lors d'une mesure de diffusivité thermique. Le signal est proportionnel à la température de la face arrière. Le temps de demi-montée joue un rôle capital dans le modèle de Parker. Le signal généré par le pulse laser est présenté en insert.	205
Figure IV. 14. Dispositif LFA 427 (Netzsch) de l'équipe.	208

Figure IV. 15. Schéma du dispositif de mesure de la diffusivité thermique (LFA 427 Netzsch).

..... 209

I. Introduction

Les performances d'un matériau thermoélectrique sont intimement liées à la valeur du facteur de mérite adimensionnel ZT qui est fonction, comme nous l'avons mentionné dans le Chapitre I, du pouvoir thermoélectrique S , de la résistivité électrique ρ et de la conductivité thermique totale κ . L'estimation de ce facteur à une température donnée passe donc naturellement par la mesure de ces trois grandeurs physiques.

Dans le but de mieux comprendre les phénomènes physiques qui régissent le transport thermique et électrique de nos composés, il est indispensable d'étudier ces trois propriétés de transport sur une gamme de température la plus large possible. Au cours de nos travaux, nous avons mesuré ces différentes propriétés sur une gamme de température allant de 5 à 800 K. L'étude des propriétés physiques sur une gamme de température aussi large requiert l'utilisation de plusieurs techniques adaptées soit aux basses températures (5 - 300 K) afin de comprendre les mécanismes microscopiques qui gouvernent les propriétés de transport, soit aux hautes températures (300 - 800 K) afin de déterminer le domaine de température où le ZT est maximum. En plus de ces mesures thermiques et électriques, nous avons réalisé des mesures complémentaires comme des mesures thermodynamiques (chaleur spécifique) entre 2 et 300 K et galvano-magnétiques (transport sous champ magnétique) entre 5 et 300 K. Les mesures galvano-magnétiques nous ont permis d'obtenir des informations sur la nature, la concentration et la mobilité des porteurs de charge et sur leur évolution en fonction de la température. Les mesures de chaleur spécifique permettent quant à elles d'obtenir des informations pertinentes sur la densité d'état au niveau de Fermi et sur les propriétés de vibration du réseau (phonons).

Ce chapitre décrit en détail la préparation des échantillons ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés entre 5 et 300 K et entre 300 et 800 K. Un soin tout particulier a été apporté à la préparation des échantillons afin d'obtenir des mesures de qualité et des résultats reproductibles et les plus précis possible.

II. Mesures thermoélectriques à basse température

II.1. Principe des mesures

II.1.1. Résistivité électrique

Afin de mesurer la résistivité électrique de nos échantillons à basse température, nous avons opté pour une méthode à quatre contacts. Cette méthode de mesure est parfaitement adaptée à nos échantillons qui ont une résistance électrique assez faible ($\ll 0,1 \Omega$ entre 2 et 300 K). De plus, cette technique de mesure permet de s'affranchir des résistances parasites liées aux contacts électriques et aux fils de mesure et de mesurer des résistivité électriques comprises entre 10^{-5} et $10^{-6} \Omega.m$.

Dans cette méthode, deux fils servent au passage d'un courant électrique d'intensité I reliés aux extrémités de l'échantillon découpé sous forme d'un barreau parallélépipédique. Les deux autres contacts métalliques, éloignés d'une distance l , servent à mesurer la tension résultante ΔV (figure IV. 1). La résistivité électrique ρ est alors simplement donnée par la loi d'Ohm :

Equation IV. 1 :

$$\rho = \frac{\Delta V s}{I l}$$

où s représente la section de l'échantillon. Afin de minimiser l'erreur expérimentale associée à ce facteur géométrique, il est nécessaire que l'échantillon présente une section constante sur toute sa longueur et des faces parfaitement parallèles deux à deux.

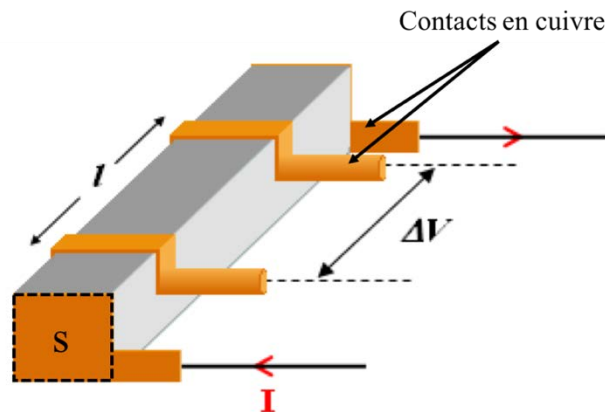


Figure IV. 1. Schéma de principe de la mesure de la résistivité électrique par la méthode à quatre contacts.

II.1.2. Conductivité thermique et pouvoir thermoélectrique

Le pouvoir thermoélectrique et la conductivité thermique ont été mesurés simultanément en utilisant une méthode à quatre contacts dérivée de la méthode stationnaire que nous décrivons ici. Pour effectuer des mesures stationnaires, il faut maintenir une extrémité de l'échantillon à une température fixe par un puits thermique. Idéalement, la température de celui-ci est invariante quelle que soient les échanges d'énergie avec le milieu extérieur. Expérimentalement, cela signifie que sa capacité thermique doit être suffisamment élevée pour que ses variations de température soient négligeables. L'autre extrémité de l'échantillon doit être en bon contact thermique avec un four résistif. Le passage d'un courant électrique dans ce four (de puissance électrique P) génère un flux de chaleur unidimensionnel (si l'échantillon est long suivant une direction) qui s'écoule à travers le matériau, créant ainsi un gradient thermique. Deux capteurs de température connectés sur la partie centrale de l'échantillon et distants d'une longueur l permettent de relever la chute de température ΔT (figure IV. 2). La conductivité thermique κ est alors donnée par :

Equation IV. 2 :

$$\kappa = C \frac{l}{s} = \frac{P l}{\Delta T s}$$

où C [W/K] est la conductance thermique de l'échantillon.

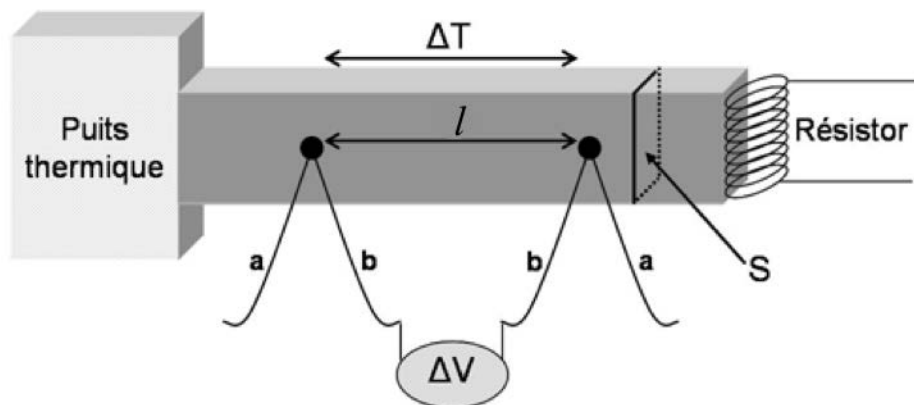


Figure IV. 2. Représentation schématique du principe de mesure de la conductivité thermique et du pouvoir thermoélectrique. La mesure de la température est ici schématisée par l'emploi de thermocouples a-b.

L'apparition du gradient de température engendre également une tension thermoélectrique ΔV en raison de l'effet Seebeck. Si la borne positive du voltmètre est connectée au côté chaud de l'échantillon, le pouvoir thermoélectrique S de l'échantillon est alors donné par :

Equation IV. 3 :

$$S = S_{fil} - \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

où S_{fil} représente le pouvoir thermoélectrique des fils de mesure de la tension (sur la figure IV.2 les fils a ou b). Les fils de mesures n'étant pas isothermes, il est nécessaire de prendre en compte cette contribution.

La mesure de la conductivité thermique par cette méthode est toutefois très délicate et de nombreuses précautions expérimentales sont nécessaires pour que le flux de chaleur généré par le four traverse intégralement l'échantillon. Différentes pertes thermiques sont ainsi à éviter telles que les pertes par conduction et convection gazeuses, les pertes par conduction dans les thermocouples d'alimentation du four et les thermocouples connectés à l'échantillon pour les mesures de la température et du potentiel ou les pertes par rayonnement dues au four et à l'échantillon vers les parties les plus froides du système de mesure.

Les pertes par conduction et convection gazeuses deviennent négligeables si la mesure est effectuée sous vide secondaire ($< 10^{-5}$ mbar). Les pertes par les thermocouples de mesure peuvent être minimisées en utilisant des alliages métalliques (tels que le chromel, le constantan ou le manganin) plutôt que des métaux purs. De façon similaire, des thermocouples de faible diamètre et de grande longueur sont utilisés de façon à rendre leur conductance négligeable devant celle de l'échantillon. Les pertes par radiation, importantes essentiellement à des températures supérieures à 150 K, peuvent être réduites en protégeant la cellule de mesure d'un écran de radiation maintenu à la température du puits thermique.

II.2. Equipements et protocoles expérimentaux

Les mesures de résistivité électrique, de pouvoir thermoélectrique et de conductivité thermique ont été réalisées à l'aide d'un système PPMS (Physical Property Measurement System). Il s'agit d'un équipement commercial de la société Quantum Design, équipé de l'option

de transport thermique (TTO) opérant sous vide secondaire grâce à l'emploi d'une cryo-pompe et assurant un environnement adapté pour les mesures des propriétés de transport à basse température. Celle-ci s'adapte sur un doigt froid qui permet de balayer la gamme de température 5 - 300 K. Les mesures des trois coefficients peuvent être effectuées simultanément sur le même échantillon de forme parallélépipédique.

Des barreaux de longueur $l \sim 7-8$ mm et de section $s \sim 2 \times 2$ cm² ont été découpés dans les lingots cylindriques obtenus après frittage flash (SPS) au moyen d'une scie à fil diamanté (figure IV. 3). Le porte-échantillon (figure IV. 4a) est bien adapté pour mesurer des échantillons massifs ayant de bonnes propriétés mécaniques. En effet, toutes les connexions entre le barreau et les composants (puits thermique, four, capteurs de tension et de température) du porte-échantillon sont réalisées à l'aide de vis (figure IV. 4b).

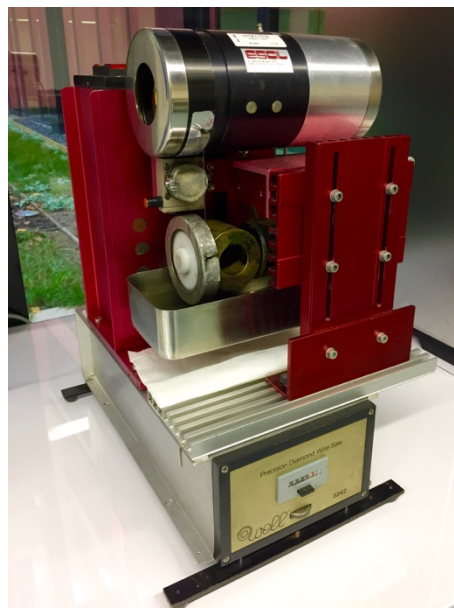


Figure IV. 3. Photographie d'une scie à fil diamanté.

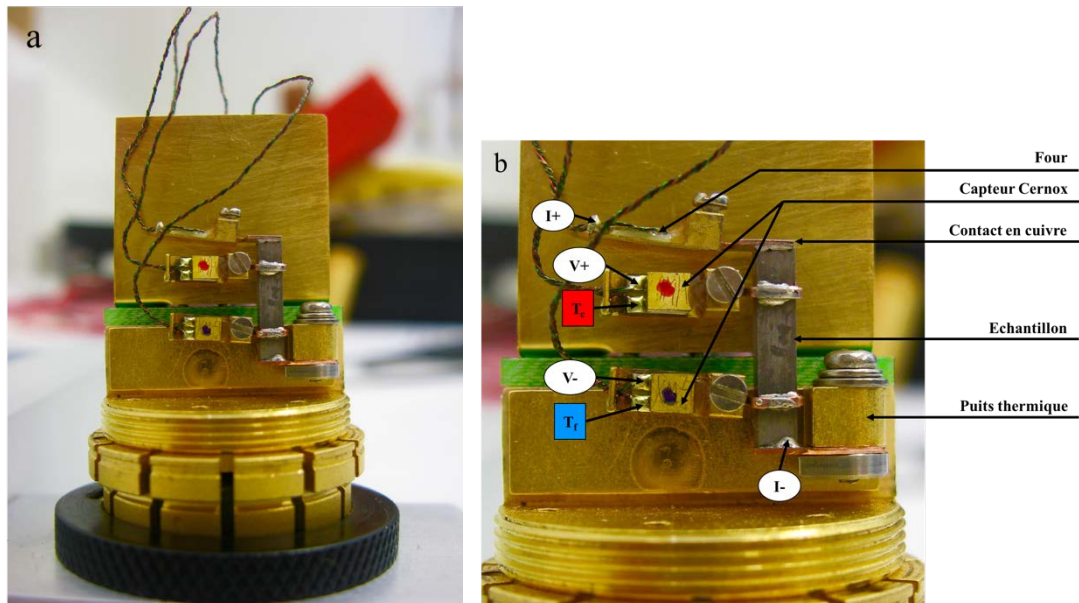


Figure IV. 4. Photos (a) du porte-échantillon TTO et (b) d'un zoom sur l'assemblage. Une plaquette de cuivre est enserrée dans l'étau du puits thermique à l'aide d'une vis pour fixer le barreau sur le porte-échantillon. Les différents composants (four, capteurs de température et de potentiel) sont vissés aux contacts en cuivre. Le pulse de chaleur est délivré par un petit four résistif. Le courant I traverse l'échantillon à partir du four ($I+$) jusqu'au puits thermique ($I-$). Les tensions résultantes ($V+$, $V-$) ainsi que les différences de température (T_C , T_F) sont prises au niveau des deux contacts en cuivre.

Afin de minimiser l'incertitude sur le facteur géométrique s/l qui influence la mesure de la résistivité électrique et de la conductivité thermique, un soin particulier a été apporté au polissage de chaque échantillon afin d'obtenir des faces parfaitement parallèles. Il est important de noter que ni le pouvoir thermoélectrique ni le facteur ZT (si ρ et κ sont mesurées à la même température) ne dépendent de ce facteur géométrique.

Sur le même barreau, quatre contacts, deux aux extrémités et deux le long du barreau, sont nécessaires pour les mesures électriques et thermiques. Des contacts en cuivre ont été réalisés pour assurer une bonne connexion avec les assemblages vissés intégrés dans le porte-échantillon. Ces éléments, qui sont initialement sous la forme de fils de diamètre 0,5 mm ou de plaques d'épaisseur 0,4 mm, doivent être mis en forme (étapes de laminage, de découpage et de pliage) pour être adaptés à la mesure de chaque échantillon afin de garantir des conditions

de mesure idéales. En outre, une résine chargée à l'argent (Epo-Tech H20E) a été utilisée pour assurer de bons contacts électriques et thermiques entre l'échantillon et les éléments en cuivre.

La première étape de montage sur le porte-échantillon TTO commence par la connexion de l'échantillon au puits thermique. Cette opération est effectuée en plaçant une plaquette de cuivre située à l'extrémité de l'échantillon dans un petit étau serré par une vis. Ensuite, le four résistif et les deux capteurs de température (Cernox) sont connectés. Ces trois éléments sont collés sur une petite pièce de cuivre revêtue d'or ayant une cavité (diamètre ~ 1 mm) à son extrémité où le fil de cuivre est placé. Une petite vis bloque le fil ce qui assure le contact thermique et électrique. Cette procédure doit être effectuée avec délicatesse tout en assurant un serrage suffisant. En outre, des fils supplémentaires qui assurent le contrôle du four et des thermomètres sont inclus pour l'alimentation électrique et les prises de courant. Ils sont constitués d'alliages composites (manganin ou alliage de cuivre pour l'alimentation en courant) et possèdent un petit diamètre ($\sim 0,08$ mm) pour réduire les pertes par conduction thermique le long des fils. Deux écrans de radiation en cuivre doré sont installés pour protéger l'échantillon de l'influence des connecteurs électriques et de l'environnement extérieur. Le premier écran se présente sous forme d'une plaque et le second sous forme d'un cylindre vissé sur le porte-échantillon. Notons que l'étalonnage des thermomètres Cernox ainsi que le calibrage du four type résistif ($\sim 2000 \Omega$ à température ambiante) est une étape nécessaire qui peut être implémentée assez simplement.

Deux modes sont disponibles pour la mesure de la conductivité thermique et du pouvoir thermoélectrique sous vide secondaire ($< 10^{-5}$ mbar). Dans le premier mode, dit stationnaire, une fois le four alimenté, les mesures de ΔT et ΔV sont effectuées à température constante après que les conditions d'état stationnaire ont été atteintes. Les valeurs de κ et S sont alors déduites. Le second mode, appelé continu, est beaucoup plus sophistiqué. Dans ce cas, le four fournit une puissance électrique pendant un court laps de temps seulement (le courant se présente sous la forme illustrée dans la figure IV.5, la période du signal pouvant varier de 30 à 1200 s). Durant la mesure, les différence de température et de tension sur l'échantillon évoluent mais n'atteignent pas l'état stationnaire. Celui-ci est en fait extrapolé à partir de l'évolution des signaux $\Delta T(t)$ et $\Delta V(t)$ enregistrés sur une demi-période (la période comprend les phases de chauffage et de refroidissement), comme le montre la figure IV.5.

Deux constantes de temps interviennent lors de la description du transfert de chaleur à travers un modèle thermique connu sous le nom de "modèle 2τ ". Ce modèle est basé sur la modélisation développée à l'origine par Maldonado [1] décrivant les réponses thermiques et

thermoélectriques d'un échantillon soumis à une impulsion de chaleur de basse fréquence et de l'expérience de Quantum Design pour l'extraction de la chaleur spécifique (méthode de relaxation).

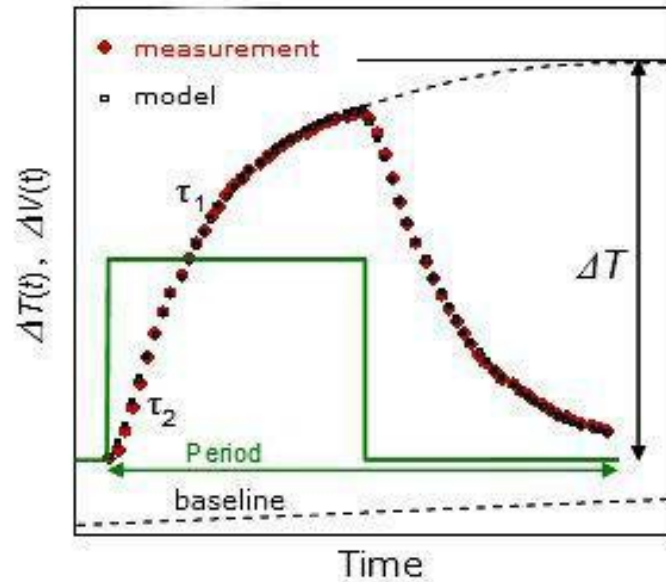


Figure IV. 5. Exemple d'extrapolation de $\Delta T(t)$ (ou $\Delta V(t)$) pour modéliser l'état stationnaire et continu.

Nous avons choisi d'effectuer toutes nos mesures en mode continu. Ce mode permet une acquisition des données plus rapide que dans le mode stationnaire. De plus, ce mode est fortement recommandé par les développeurs du module TTO. En outre, le contrôle des différents paramètres de mesure et l'ajustement de la période et la puissance du four sont contrôlés par un algorithme sophistiqué, ce qui n'est pas possible en mode stationnaire. Les pertes par radiation (observables pour $T > 150$ K lorsque l'échantillon possède une faible conductance thermique) sont également estimées mais il s'avère, si l'on se réfère aux données collectées à haute température, qu'elles sont souvent sous-estimées. Ainsi, plus la conductance de l'échantillon est faible, plus l'écart est élevé.

II.3. Mesure de la chaleur spécifique

La chaleur spécifique C_p représente la capacité d'un matériau à emmagasiner de la chaleur. Elle est définie par la quantité de chaleur à apporter à 1 g du matériau pour élever sa

température de 1 K. Plus le matériau est dense et plus sa chaleur spécifique est élevée. L'unité généralement utilisée est le Joule par gramme et par Kelvin ($J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$). La mesure de cette grandeur permet d'obtenir des informations pertinentes sur la densité d'état au niveau de Fermi ainsi que sur la température de Debye du matériau, d'estimer la constante de couplage électron-phonon dans les supraconducteurs ou encore d'étudier des transitions de phase du premier et du second ordre telles que les transitions magnétiques ou supraconductrices. Cependant, il est important de noter que la chaleur spécifique peut être à pression constante C_p ou à volume constant C_v . Il est bien évidemment plus facile de réaliser une mesure à pression constante. La relation entre ces grandeurs est exprimée par la relation thermodynamique suivante :

Equation IV. 4 :

$$C_p - C_v = 9BV\alpha^2T$$

où α est le coefficient de dilatation thermique, B le module de rigidité, V le volume de l'échantillon et T la température. Pour les solides, la différence entre ces deux grandeurs est négligeable en dessous de la température de Debye du matériau.

La chaleur spécifique a été mesurée à basse température (2 – 300 K) sur le dispositif PPMS en utilisant le modèle à deux τ . L'échantillon est placé sur un support qui se trouve au centre d'une membrane en polymère (figure IV.6). Il est collé à ce support grâce à une graisse spéciale (Apiezon N) qui permet d'assurer un bon contact thermique. Ce porte-échantillon permet de mesurer la chaleur spécifique par la technique de relaxation. Partant d'une température d'équilibre T_0 , un petit élément chauffant placé sous la membrane fournit une puissance thermique. Un thermomètre fixé au dos de la membrane permet de suivre l'évolution temporelle de la température. La montée en température de la membrane suit une fonction exponentielle (équation IV. 5) qui est mesurée et lissée par un programme qui permet d'extraire la capacité calorifique de l'échantillon après calibration de la capacité calorifique du support.

Equation IV. 5

$$T = T_0 + \Delta T e^{-t/\tau_1}$$

Dans cette relation, ΔT représente la différence entre la température du puits thermique T_0 et la température T de l'échantillon après que celui-ci ait été soumis à l'impulsion thermique et τ_1 une constante de temps caractéristique décrivant la relaxation thermique de l'échantillon.



Figure IV. 6. Porte échantillon utilisé pour les mesures de chaleur spécifique.

La chaleur spécifique de l'échantillon est obtenue après soustraction de la chaleur spécifique du porte-échantillon par la relation suivante :

Equation IV. 6 :

$$C_p = K \times \tau_1$$

où K est la conductance thermique des quatre fils qui maintiennent le support de l'échantillon. La valeur de K est déterminée à partir de la différence de température ΔT et de la puissance thermique P transmise à l'échantillon via la relation $K = P/\Delta T$.

Lorsque la conductance thermique de l'échantillon mesurée est faible, l'impulsion thermique à laquelle est soumis ce dernier engendre un gradient thermique qui peut conduire à une déviation importante par rapport à la décroissance exponentielle décrite par l'équation IV. 5. Cet effet est caractérisé par une constante de temps τ_2 avec $\tau_2 = C_p / K_{\text{éch}}$ où $K_{\text{éch}}$ est la conductance thermique de l'échantillon. Le modèle à deux τ permet d'ajuster la réponse de l'échantillon à l'impulsion thermique et par conséquent, de s'affranchir de cet effet parasite.

III. Mesures galvano-magnétiques à basse température

III.1. Théorie de l'effet Hall

Lorsque qu'un matériau, se présentant sous la forme d'un barreau, est parcouru par un courant électrique et qu'on lui applique un champ magnétique B perpendiculaire à la direction du courant, la trajectoire des porteurs de charge est défléchie vers les faces latérales de l'échantillon sous l'effet de B . Par conséquent, un champ électrique transverse apparaît tendant à contrebalancer la force de Lorentz, ce qui engendre, en régime stationnaire, une tension transverse V_H . Cet effet est plus connu sous le nom d'effet Hall et permet de déterminer la concentration et la nature de porteurs de charge dans un métal ou un semi-conducteur extrinsèque. La constante de Hall R_H est définie par la relation suivante :

Equation IV. 7 :

$$R_H = \frac{V_H d}{I_s B} = \frac{\rho_H}{B}$$

où R_H est le coefficient de Hall, d la dimension transverse de l'échantillon et ρ_H la résistivité électrique de Hall.

Lorsque le matériau est un métal ou un semi-conducteur avec un seul type de porteurs de charge, la constante de Hall permet de déterminer leur densité (électrons n ou trous p), selon la relation :

Equation IV. 8 :

$$p_H (n_H) = (-) \frac{1}{e \times R_H}$$

où e est la charge élémentaire de l'électron. La mobilité de Hall des porteurs de charge μ_H peut également être déterminée à partir du coefficient R_H et de la résistivité électrique :

Equation IV. 9 :

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho}$$

où ρ est la résistivité électrique de l'échantillon sous champ nul.

III.2. Protocole expérimental

Les mesures galvano-magnétiques ont été effectuées à l'aide de l'option ACT du PPMS entre 5 et 300 K. Le cryostat est équipé d'une bobine supraconductrice permettant de générer un champ magnétique allant de -7 à 7 Tesla (figure IV. 7). Les mesures ont été réalisées avec un courant alternatif (103 Hz). Les échantillons sont les mêmes que ceux utilisés pour les mesures de transport électrique et thermique à basse température.



Figure IV. 7. Photographie du dispositif PPMS Quantum Design utilisé à l'IJL.

La mesure de la constante de Hall est souvent délicate. En effet, elle nécessite que les deux contacts servant à mesurer la tension de Hall V_H soient parfaitement alignés suivant une droite perpendiculaire aux lignes de champ électrique. Avec une méthode à 4 contacts, cette condition est difficilement réalisable, et la tension mesurée V_{mes} est en fait la somme de la tension de Hall V_H et d'une tension longitudinale magnétorésistive V_{res} (figure IV. 8a). Pour s'affranchir de ces difficultés, une méthode à 5 contacts permettant de mesurer précisément la tension de Hall a été privilégiée (figure IV. 8b).

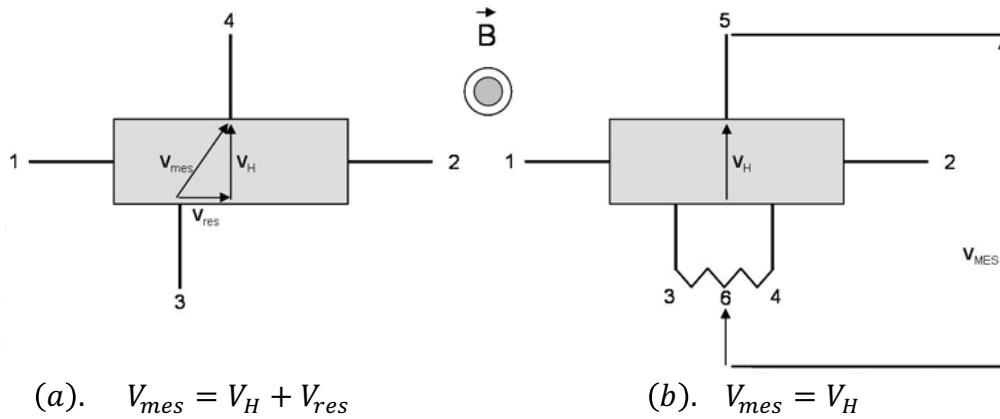


Figure IV. 8. Mesure d'effet Hall à 4 contacts (a) et à 5 contacts (b).

Deux fils (1 et 2) servent au passage du courant et les trois autres fils (3, 4 et 5) permettent de mesurer la tension de Hall selon une méthode potentiométrique. Sous champ magnétique nul, un potentiomètre entre les fils 3 et 4 est utilisé pour supprimer la tension entre les fils 5 et 6 qui correspond uniquement à la tension de Hall lorsqu'un champ magnétique non nul est appliqué. En conséquence, le coefficient de Hall correspond à la pente de la résistivité de Hall en fonction du champ magnétique appliqué.

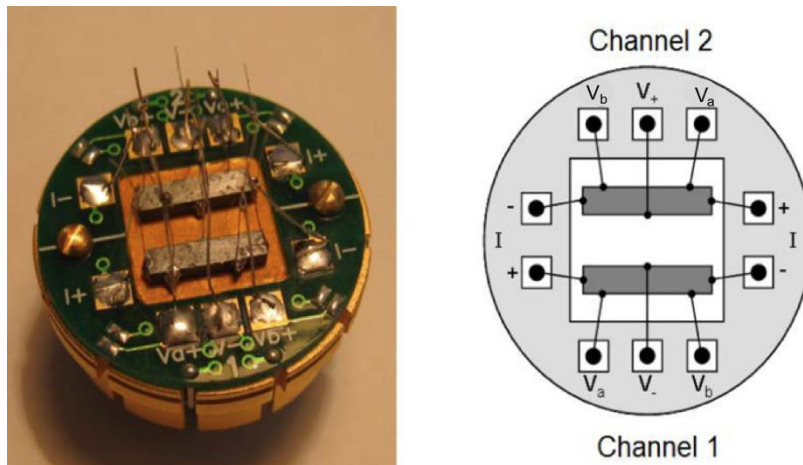


Figure IV. 9. Photo et schéma du porte-échantillon utilisé pour les mesures galvano-magnétiques.

La figure IV. 9 représente le porte-échantillon qui a été utilisé pour la mesure d'effet Hall à partir des deux voies de mesure disponibles. Des fils de cuivre étamés de petit diamètre (200 μm) ont été soudés au barreau avec une brasure à bas point de fusion BiSn afin de réaliser des contacts ohmiques. Au préalable, des dépôts en or ont été réalisés par masquage pour assurer

une bonne mouillabilité de la brasure BiSn. L'échantillon est isolé électriquement par un film de Kapton® et est ensuite ancré sur le support par une fine couche de vernis (GE 7031).

IV. Mesures thermoélectriques à haute température

IV.1. Mesure de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique

IV.1.1. Principe des mesures

Les principes de mesure pour déterminer la résistivité électrique et le pouvoir thermoélectrique au-dessus de la température ambiante restent les mêmes que ceux décrits dans la partie précédente.

IV.1.2. Protocole expérimental

Les propriétés électriques ont été mesurées simultanément entre 300 et 800 K à l'aide d'un dispositif appelé ZEM-3 de la société japonaise Ulvac-Riko (figure IV. 10). Cet équipement a été conçu pour la mesure simultanée du pouvoir thermoélectrique et de la résistivité électrique de la température ambiante à 1373 K afin d'évaluer les caractéristiques thermoélectriques d'un large éventail de matériaux dont les semi-conducteurs notamment.



Figure IV. 10. Dispositif de mesure ZEM-3 de l'équipe.

Le schéma de principe de la cellule de mesure est illustré à la figure IV. 11a. L'échantillon est maintenu entre deux électrodes en platine (cf. figure IV. 11) dont l'une, celle du bas, est en

contact avec un petit four résistif qui va permettre d'engendrer un gradient de température le long de l'échantillon. Chaque électrode de platine est connectée à un fil de platine pour le passage du courant dans l'échantillon (résistivité électrique). Deux thermocouples de type K sont mis en contact avec l'échantillon (cf. figure IV. 11) grâce à un système mécanique astucieux. Ces capteurs permettent de mesurer la chute de température et la chute de tension sur l'échantillon. La mise en température de l'échantillon est réalisée grâce à un four mobile équipé de lampes qui vient coiffer le porte-échantillon et l'isoler de l'extérieur.

La résistivité électrique est mesurée par une méthode à 4 contacts. La différence de potentiel, ΔV , induite par la présence du gradient de température $\Delta T = T_C - T_F$ créé à travers l'échantillon, est mesurée entre les deux thermocouples. En prenant en compte le pouvoir thermoélectrique des thermocouples, le pouvoir thermoélectrique de l'échantillon est ainsi calculé.

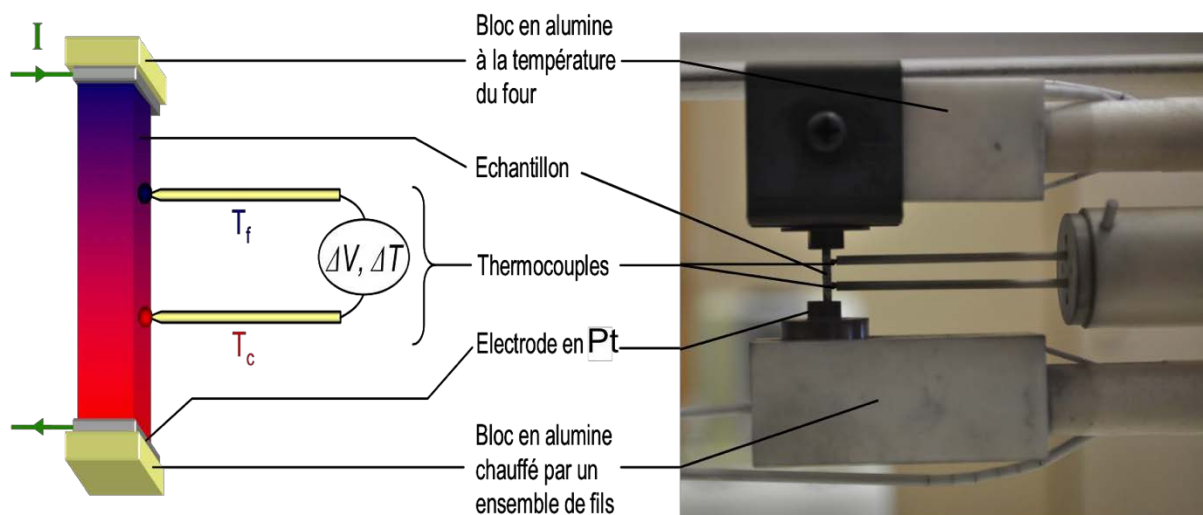


Figure IV. 11. (a) Schéma d'un échantillon placé entre les deux électrodes de platine. Les deux thermocouples sont pressés contre l'échantillon afin d'assurer un bon contact électrique et thermique pendant la mesure. (b) Photographie de la chambre de mesure.

Toutes les mesures ont été effectuées sur des échantillons découpés sous forme d'un barreau dont la section était de l'ordre de 4 mm^2 et d'environ 7,5 mm de longueur. Les échantillons ont été préparés de manière rigoureuse à l'aide d'une scie à fil diamanté et polis avec une grande précision.

Pour éviter autant que possible l'oxydation des électrodes, de l'échantillon et pour favoriser les échanges thermiques lors de la mesure, une pression réduite d'hélium est introduite dans le four. Le courant continu qui est utilisé pour la mesure électrique est de l'ordre du mA. Il est injecté dans un sens puis dans l'autre au travers de l'échantillon. Quatre différences de température ont été imposées entre les électrodes de platine (10, 20, 25 et 30 K) pour établir de manière précise le coefficient Seebeck. Il faut noter que les écarts de température au niveau de l'échantillon sont de quelques Kelvin seulement.

Malgré la rapidité d'acquisition et la facilité d'utilisation de ce dispositif, le ZEM-3 montre certaines limites en particulier avec des échantillons dont la résistance est supérieure à 10 k Ω ou encore avec des matériaux ayant un pouvoir thermoélectrique inférieur à $\pm 7 \mu\text{V/K}$ et une conductivité thermique élevée (échantillons métalliques par exemple). De bons résultats peuvent néanmoins être obtenus dans ce cas en jouant sur la géométrie de l'échantillon afin de diminuer sa conductance. Cependant, pour certains échantillons trop résistifs, les mesures de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique à l'aide de ce dispositif se révèlent impossibles.

IV.2. Conductivité thermique par la technique laser flash

IV.2.1. Principe des mesures

A haute température, les pertes thermiques par radiation, qui varient en T^3 , deviennent importantes. En effet, les mesures de type stationnaire ne sont plus utilisables pour déterminer la conductivité thermique. La conductivité thermique doit alors être mesurée par une technologie bien différente de celle utilisée à basse température, de façon indirecte via une mesure de diffusivité thermique. Parmi les techniques employées pour mesurer cette dernière, la méthode laser flash demeure la plus utilisée à ce jour. Cette méthode, qui remonte aux études par Parker et coll. en 1961 [2], permet de déterminer la diffusivité thermique d'échantillons solides tout en réduisant les pertes de chaleur au maximum en réalisant les mesures dans un temps suffisamment court.

La diffusivité thermique $\alpha(T)$, qui caractérise l'aptitude d'un matériau à diffuser la chaleur, est une propriété intervenant dans tous les processus de transfert de chaleur en régime instationnaire, c'est-à-dire pour lesquels la température varie avec le temps [3].

Pour effectuer une mesure, la surface inférieure d'un échantillon plan parallèle (figure IV. 12) est chauffée par un flux de chaleur de courte durée (bref pulse d'énergie). Le

changement de température résultant sur la surface supérieure est alors mesuré avec un détecteur infrarouge.

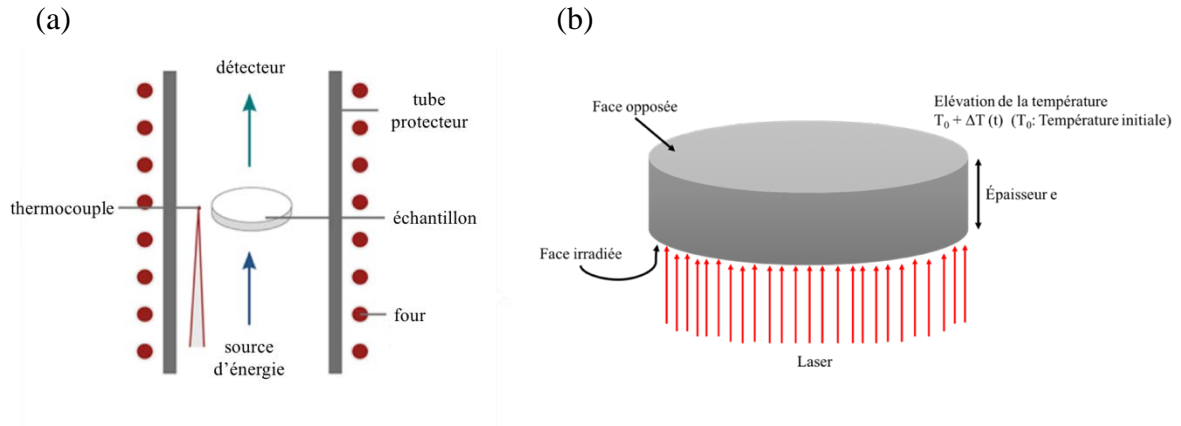


Figure IV. 12. Principe de la méthode LFA.

L'évolution temporelle de la température est appelée thermogramme (figure IV. 14). Plus la diffusivité thermique de l'échantillon est grande (basse), plus le temps de mi-hauteur (cf. figure IV. 14) est court (long).

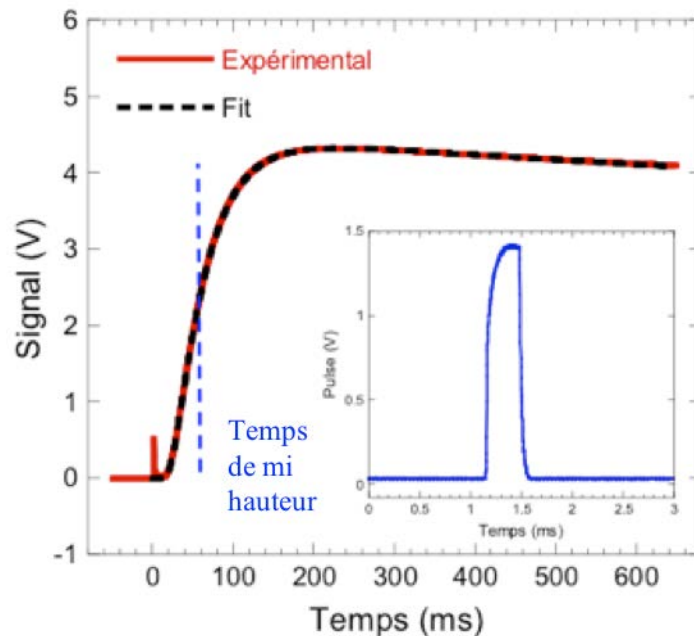


Figure IV. 13. Thermogramme type obtenu lors d'une mesure de diffusivité thermique. Le signal est proportionnel à la température de la face arrière. Le temps de demi-montée joue un rôle capital dans le modèle de Parker. Le signal généré par le pulse laser est présenté en insert.

L'échantillon solide sous forme d'un disque d'épaisseur e , doit être opaque à la longueur d'onde du laser, homogène et avoir des propriétés thermophysiques constantes. Dans le cas idéal où il n'y a aucune perte thermique (cas adiabatique) et où l'impulsion laser est instantanée (distribution temporelle de Dirac), Parker [2] a montré que la diffusivité thermique s'exprime par la relation simple.

Equation IV. 10 :

$$\alpha(T) = 0.1388 \frac{e}{t_{1/2}}$$

où $t_{1/2}$ représente la valeur du temps à mi-hauteur du signal et e l'épaisseur de l'échantillon.

Cowan [4] [5], Cape et Lehman [6], Josell et coll. [7], Faure [8], Jamet et coll. [9], Clark et Taylor [10], Blumm et Opfermann [11] ont étudié l'influence des pertes radiatives ou convectives et de la largeur finie de l'impulsion laser sur la détermination de la diffusivité thermique. Dans nos mesures, nous avons essentiellement considéré deux modèles : le modèle de Cowan et le modèle de Cape-Lehman révisé, parmi les différents modèles appliqués. Le modèle de Cowan prend en compte les pertes radiatives sur les deux faces avant et arrière de l'échantillon et considère que le transfert thermique est unidirectionnel. Le modèle de Cape-Lehman convient à un écoulement bidimensionnel et prend en compte les pertes radiatives sur les trois faces. Ces deux modèles assimilent aussi des corrections dues à la forme et à la largeur finie de l'impulsion laser. Dans la majorité des cas, nous avons adopté le modèle de Cowan puisque nos échantillons possédaient en général des épaisseurs inférieures à 1,5 mm rendant les pertes de chaleur au niveau de la tranche négligeable. Pour des échantillons plus épais en revanche, le modèle de Cape-Lehmann est le plus utilisé.

En utilisant le temps de mi-hauteur et l'épaisseur de l'échantillon, la diffusivité thermique (α) et au final la conductivité thermique (κ) peuvent être calculées en utilisant la formule suivante :

Equation IV. 11 :

$$\kappa(T) = \alpha(T) \times \rho_{exp}(T) \times C_p(T)$$

où $C_p(T)$ est la chaleur spécifique massique à pression constante et $\rho_{exp}(T)$ la masse volumique expérimentale de l'échantillon.

La masse volumique expérimentale est calculée selon la relation :

Equation IV. 12 :

$$\rho_{exp} = \frac{m}{V(T)}$$

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

De plus, la chaleur spécifique (C_p) des solides peut être déterminée en utilisant la hauteur du signal (ΔT_{max}) comparée à la hauteur du signal d'un matériau de référence mais nous n'avons pas utilisé cette méthode.

IV.2.2. Protocole expérimental

La figure IV. 14 montre le dispositif laser flash LFA 427 commercialisé par la société Netzsch. Cet appareil est installé à l'Institut Jean Lamour et a été utilisé pour mesurer la diffusivité thermique à haute température (300 K – 800 K) de tous nos échantillons. Le schéma de principe du dispositif de mesure est reproduit Figure IV. 15.

Le laser solide néodyme : Gallium – Gadolinium – Garnet (Nd : GGG) de longueur d'onde $\lambda = 1064$ nm et d'une puissance maximale de 20 J par impulsion est connecté au système par une fibre optique et envoie le pulse thermique. Un détecteur infrarouge (InSb à filtre Ge) mesurant l'élévation de la température de la face arrière du matériau, est refroidi à l'azote liquide. Le porte-échantillon en alumine soutenant le matériau par trois ou quatre ergots est introduit dans un support tubulaire également en alumine qui, une fois la chambre fermée, est centré dans le four. L'ensemble est conçu pour assurer une irradiation uniforme et totale de la face irradiée de l'échantillon et aussi pour minimiser le contact porte-échantillon / matière et ainsi réduire les pertes thermiques par conduction. Le diamètre du faisceau laser utilisé est, en effet, supérieur au diamètre interne du porte-échantillon. Pour ne pas endommager le détecteur ou perturber le signal, la partie du faisceau laser non absorbée par le composé et non masquée par le porte-échantillon est bloquée par un capot en SiC recouvrant l'assemblage en alumine. Un premier thermocouple, placé au niveau des éléments chauffants, permet de réguler la température du four. Un second, fixé au plus proche de l'échantillon, assure une mesure précise de la température du matériau. Les mesures ont été réalisées dans un domaine de température compris entre 300 K et 800 K avec un pas de 50 K.



Figure IV. 14. Dispositif LFA 427 (Netzsch) de l'équipe.

Une circulation d'eau (1 L / min) tempérée imposée à la base du four permet de prévenir tout risque de surchauffe. Les mesures ont été effectuées sous une atmosphère protectrice d'argon (flux réglé à 75 mL / min) après trois cycles de pompage-remplissage successifs limitant la teneur en oxygène. Compte-tenu de la précision apportée par cet appareillage, la préparation des échantillons doit évidemment être menée de manière rigoureuse afin de minimiser les incertitudes de mesure dues à l'opérateur. Les pastilles cylindriques d'épaisseur e , ont été découpées avec une scie à fil diamanté dans le lingot cylindrique issu du frittage ($0,75 < e < 1$ mm ; $\varnothing \sim 10$ mm). Les deux côtés de l'échantillon ont été recouverts d'une couche mince et uniforme de graphite (épaisseur idéale de 5 à 10 μ m environ) afin d'éviter les effets de la réflexion due à la brillance métallique du matériau et pour garantir une meilleure absorption du faisceau laser et une bonne émission sur les faces avant et arrière, respectivement. Les surfaces ont été polies avec une grande précision (à 0,01 mm près) et les dimensions ont été mesurées à l'aide d'un pied à coulisse.

Les mesures sont réalisées en mode automatique en introduisant dès le début les paramètres nécessaires : dimensions de l'échantillon, pas de température (50 K), rampe de chauffage (5 K / min), largeur d'impulsion (0,3 ms), durée entre les impulsions (1 min), puissance laser (450 W). Le logiciel gère automatiquement les différents paramètres liés à la

qualité des enregistrements (gain, diaphragme, temps d'acquisition) et assure une bonne reproductibilité des mesures en répondant aux critères suivants : stabilité du point de consigne $T < 1,0 \text{ K}$, stabilité de la température de l'échantillon $T < 0,3 \text{ K} / 30 \text{ s}$ et stabilité de la ligne de base $< 1,2 \text{ V} / 10 \text{ s}$.

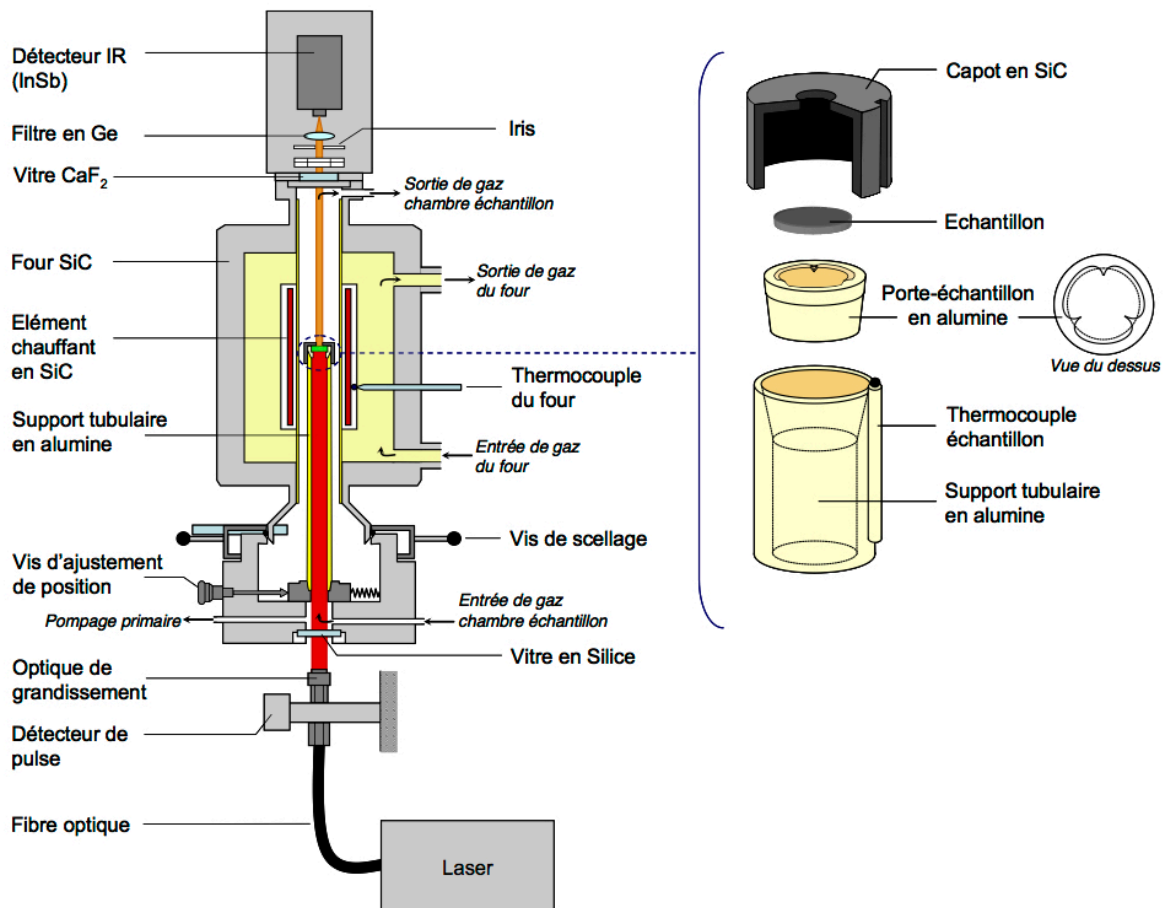


Figure IV. 15. Schéma du dispositif de mesure de la diffusivité thermique (LFA 427 Netzsch).

IV.2.3. Mesure de la chaleur spécifique

D'après l'équation IV. 11, le calcul de la conductivité thermique nécessite la connaissance de la chaleur spécifique aux différentes températures de mesure. Pour évaluer la chaleur spécifique massique de nos échantillons à haute température, nous avons utilisé la loi de Dulong-Petit. D'après cette loi, pour des températures supérieures à la température de Debye, la chaleur spécifique C_p tend vers une valeur constante :

Equation IV. 13 :

$$C_p = \frac{3n \times N_a \times k_B}{M}$$

où n est le nombre d'atomes par formule chimique, N_a est le nombre d'Avogadro (mol^{-1}), k_B est la constante de Boltzmann (J.K^{-1}) et M est la masse molaire (g.mol^{-1}) pour une formule chimique. Cette loi ne dépend donc que de la composition chimique du matériau. Pour SnTe, l'équation IV. 13 conduit à $C_p = 0,2024 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$. Cette façon de procéder est souvent adoptée dans la littérature pour SnTe.

V. Calibration des mesures et incertitudes

Nous avons calibré soigneusement et régulièrement tous nos systèmes de mesure utilisés dans cette étude. Le calibrage de la cellule TTO a été effectué avec un étalon standard de nickel. Pour les mesures thermiques à basse température, un alliage d'inconel et un saphir ont été utilisés pour calibrer les mesures de la diffusivité thermique et de la chaleur spécifique, respectivement. Pour le ZEM-3, nous vérifions l'étalonnage du système avec un matériau de référence (constantan) fourni par la société Ulvac-Riko.

D'après *QD*, les incertitudes de mesure du PPMS sont assez faibles et sont comprises entre 2 et 3% pour la résistivité électrique. Les erreurs de mesure dans ce dispositif sont d'environ 4% pour le pouvoir thermoélectrique et 5% pour la conductivité thermique mesurée au-dessous de 200 K (à des températures élevées, l'incertitude peut atteindre 10%). Par conséquent, les valeurs de ZT obtenues pour $T < 200 \text{ K}$ possèdent une incertitude de l'ordre de 10-15% (une incertitude de 10% est due à l'annulation du facteur de forme entre les mesures de la conductivité thermique et la résistivité électrique). Pour $T \geq 200 \text{ K}$, l'incertitude augmente généralement avec l'augmentation de l'incertitude sur la conductivité thermique. Notons également que les valeurs de ZT en dessus de 150 K sont sous-estimées à cause des radiations. Concernant les mesures ACT, l'incertitude sur le coefficient de Hall due à la mesure du facteur géométrique ne dépasse pas 3%.

L'erreur expérimentale totale pour une mesure de la conductivité thermique est estimée à environ 8 – 10 %, répartie entre les trois propriétés. La chaleur spécifique est mesurée par DSC avec un écart d'environ 2 %. Le reste de l'incertitude est réparti entre la densité de l'échantillon calculée (avec une incertitude de 3 %) et la diffusivité thermique mesurée par LFA (avec 3 %

d'incertitude) et provient principalement de l'erreur sur la mesure des dimensions de l'échantillon.

D'après Ulvac-Riko, les valeurs d'incertitudes du ZEM-3 sont d'environ 2-3% pour la résistivité électrique et de 7 % pour le pouvoir thermoélectrique. Ces écarts sont dus à l'erreur engendrée par la mesure des dimensions de l'échantillon. Le cumul de toutes ces incertitudes expérimentales conduit à une incertitude totale d'environ 20% pour le facteur de mérite ZT . En ce qui concerne les mesures de Hall, l'incertitude provient aussi de la mesure du facteur de forme et est de l'ordre de 2-3%.

L'association des mesures effectuées à l'ambiante et à haute température est généralement satisfaisante. L'écart de mesure est moins de 5% pour la résistivité électrique et le pouvoir thermoélectrique. Dans le cas de la conductivité thermique, l'écart engendré par les radiations issues des mesures TTO au-dessus de 200 K est de l'ordre de 10%, voire plus.

VI. Conclusion

Nous avons présenté les nombreuses techniques de mesure utilisées pendant ces travaux de thèse afin de caractériser de manière précise les propriétés thermoélectriques de nos échantillons (résistivité, coefficient Seebeck et conductivité thermique). Nous avons décrit en détail dans ce chapitre les procédures expérimentales et les systèmes de mesure utilisés pour la détermination des propriétés électriques, thermiques, thermodynamiques et galvano-magnétiques à basse température (2 – 300 K) et à hautes températures (300 – 800 K). Nous avons également décrit en détail les protocoles expérimentaux utilisés ainsi que le soin particulier apporté à la préparation des échantillons, étape essentielle pour s'assurer de la fiabilité et de la reproductibilité de nos mesures.

VII. Références

- [1] O. Maldonado, 'Pulse method for simultaneous measurement of electric thermopower and heat conductivity at low temperatures', in *Cryogenics*, vol. 31, 1992, pp. 908–912.
- [2] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott, 'Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity', *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 9, pp. 1679–1684, Sep. 1961.
- [3] B. Hay, J.-R. Filtz, and J.-C. Batsale, 'Mesure de la diffusivité thermique par la méthode flash', in *Méthodes surfaciques*, 2004, p. 42.
- [4] R. D. Cowan, 'Proposed Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures', *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 7, pp. 1363–1370, Jul. 1961.
- [5] R. D. Cowan, 'Pulse Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures', *J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 4, pp. 926–927, Apr. 1963.
- [6] J. A. Cape and G. W. Lehman, 'Temperature and Finite Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity', *J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 7, pp. 1909–1913, Jul. 1963.
- [7] D. Josell, J. Warren, and A. Cezairliyan, 'Comment on "Analysis for determining thermal diffusivity from thermal pulse experiments"', *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 11, pp. 6867–6869, Dec. 1995.
- [8] J. Faure, *Determination de la diffusivité thermique des isolants par la méthode du signal très bref*. Ispra, 1964.
- [9] J. Jamet and R. Jalin, 'Etude expérimentale de la dégradation thermique d'un matériau ablatif. Recherche aérospatiale', in *Recherche aérospatiale*, vol. 4, 1974, pp. 233–244.
- [10] L. Clark III and R. Taylor, 'Radiation loss in the flash method for thermal diffusivity', *Journal of Applied Physics*, pp. 714–719, 1975.
- [11] J. Blumm and J. Opfermann, 'Improvement of the mathematical modeling of flash measurements', in *High Temperatures. High Pressures*, vol. 34, 2002, pp. 515–521.

CHAPITRE V

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

I. Introduction	215
II. Propriétés de transport des composés SnTe	216
II.1. Influence de la stœchiométrie chimique sur les propriétés de transport de Sn_{1+x}Te avec $x = 0 ; 0,01$ et $0,03$.....	216
II.1.1. Propriétés électriques et galvanomagnétiques	216
II.1.2. Propriétés thermiques.....	224
II.1.3. Facteur de mérite ZT.....	225
II.2. Influence de la technique de synthèse sur les propriétés de transport de SnTe.....	226
II.2.1. Introduction.....	226
II.2.2. Vitesse de refroidissement	227
II.2.2.1 Propriétés électriques et galvano-magnétiques	227
II.2.2.2. Propriétés thermiques	233
II.2.2.3. Facteur de mérite ZT.....	233
II.2.3. Recuits de saturation	234
II.3. Discussion	238
II.3.1. Propriétés électroniques	238
II.3.2. Modèle à deux bandes de valence	242
II.3.3. Propriétés thermiques à basses température	256
III. Composés SnTe substitués.....	262
III.1. Composés substitués à l'erbium	262
III.1.1. Propriétés électriques et galvanomagnétiques	262
III.1.2. Propriétés thermiques.....	266
III.1.3. Facteur de mérite ZT.....	266
III.2. Composés substitués à l'iode et à l'antimoine	267
III.2.1. Propriétés électriques et galvanomagnétiques	267
III.2.2. Propriétés thermiques.....	271
III.2.3. Facteur de mérite ZT.....	272
IV. Conclusion.....	273

V. Référence..... 275

I. Introduction

Nous allons nous intéresser dans ce chapitre aux propriétés de transport, mesurées entre 5 et 800 K, du binaire SnTe et des composés substitués. Nous allons tout d'abord montrer que SnTe est un matériau semi-conducteur dont les propriétés de transport sont extrêmement sensibles à la teneur en étain mais aussi à la méthode d'élaboration. Nous tenterons d'expliquer ses propriétés électroniques atypiques en nous appuyant sur sa structure de bande électronique (calculée en collaboration avec le Pr. J. Tobola de l'Université de Science et Technologie de Cracovie) et sur un modèle qui prend en compte deux bandes de valence et deux mécanismes de diffusion. Nous montrerons également que les propriétés thermiques basses températures peuvent être décrites de manière satisfaisante à l'aide du modèle de Debye-Callaway. En particulier, l'influence des lacunes sur le maximum diélectrique sera clairement mise en évidence.

Les propriétés de transport des matériaux SnTe substitués seront ensuite abordées. Plusieurs stratégies, souvent guidées par des calculs *ab-initio*, ont été explorées au cours de cette thèse. Certaines ont visé à diminuer la concentration de porteurs de charge pour tenter d'exacerber davantage le pouvoir thermoélectrique. Dans cette catégorie rentre les alliages SnTe où l'étain a été substitué par de l'aluminium, de l'erbium, de l'yttrium ou de l'antimoine. D'autres ont visé à étudier l'influence du sodium sur le site de l'étain. Cette étude a été motivée par le rôle positif que joue le sodium sur les propriétés thermoélectriques du composé parent PbTe. Les composés SnLi_xTe ont aussi retenu notre attention en raison du caractère particulier que joue le lithium. En effet, compte tenu de sa petite taille, les atomes de lithium pourraient s'insérer dans les interstices de la structure cristalline. Dans cette hypothèse, les prévisions théoriques prévoient une transition *p-n* ce qui n'a encore jamais été observée expérimentalement dans SnTe. Outre les substitutions sur Sn, nous nous sommes également intéressés à des substitutions sur le site du tellure. Deux éléments ont été étudiés, le soufre et l'iode. Pour ce dernier, la théorie prévoit également une transition *p-n*. Un essai de double substitution a été également envisagé avec I et Sb.

Toutes ces études ont fait l'objet d'un très grand nombre de résultats expérimentaux. De manière à ne pas trop alourdir ce chapitre, nous avons pris le parti de ne mentionner dans la suite que la partie propre à SnTe ainsi que les substitutions à l'erbium, à l'iode et à l'iode avec antimoine. L'ensemble des autres résultats a été placé en annexe sous une forme plus condensée.

II. Propriétés de transport des composés SnTe

II.1. Influence de la stœchiométrie chimique sur les propriétés de transport de Sn_{1+x}Te avec $x = 0 ; 0,01$ et $0,03$

Nous avons débuté ce travail de thèse sur les composé SnTe présentant un excès d'étain. Cette étude a été motivée par les travaux récents de Tan *et coll.* [1] qui ont montré qu'un léger excès d'étain dans SnTe peut modifier de manière spectaculaire ses propriétés de transport et plus particulièrement ses propriétés électroniques. Nous avons souhaité tester la reproductibilité de ces résultats en étudiant la série Sn_{1+x}Te ou $x = 0 ; 0,01$ et $0,03$. Ces matériaux ont été synthétisés par voie liquide suivi d'une trempe à l'eau. Cette méthode de synthèse s'écarte un peu de celle de Tan *et coll.* [1] qui, au lieu de tremper le matériau, l'ont laissé refroidir lentement dans le four après sa coupure.

Nous avons vu au Chapitre III que la synthèse des composés Sn_{1+x}Te ($x = 0 ; 0,01$ et $0,03$) a conduit à l'obtention d'échantillons polycristallins denses après frittage par SPS laissant apparaître la présence d'étain aux joints de grains suggérant que ces matériaux ne sont pas rigoureusement homogènes. Ce sont des matériaux qui présentent un écart par rapport à la stœchiométrie idéale « SnTe », conformément au diagramme de phase, et qui contiennent quelques précipités d'étain. Nous avons montré que les paramètres de mailles de ces matériaux présentent des différences significatives sous-entendant que la concentration de lacunes d'étain et donc le nombre de porteurs de charge diffèrent. Les mesures électriques, galvanomagnétiques et thermiques de ces matériaux sont présentés et discutées dans la suite.

II.1.1. Propriétés électriques et galvanomagnétiques

Les dépendances en température (5 – 800 K) de la résistivité électrique des échantillons Sn_{1+x}Te ($x = 0 ; 0,01$ et $0,03$) trempés dans l'eau sont représentées Figure V. 1. En premier examen de ces courbes, on remarque que la résistivité électrique de tous les échantillons augmente avec l'augmentation de la température indiquant un comportement typique de semi-conducteurs dégénérés.

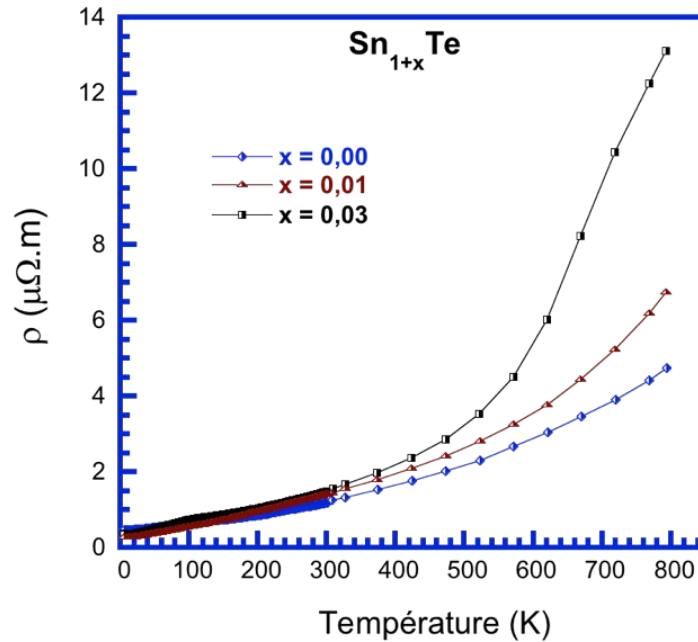


Figure V. 1. Dépendance en température de la résistivité électrique ρ des composés Sn_{1+x}Te trempés ($x = 0 ; 0,01$ et $0,03$).

A basses températures (5 – 300 K), les trois échantillons trempés présentent une résistivité électrique dont la tendance est similaire en fonction de la température. En effet, quel que soit l'échantillon, ρ augmente quasi-linéairement avec la température. On note également un accident aux alentours de 100 K (cette température est fonction de l'échantillon), trahissant le changement de structure (cubique-rhomboédrique) évoqué au chapitre II. A 300 K, les valeurs de ρ sont corrélées à la teneur en étain. Ainsi, celle-ci augmente de 1,19 à 1,5 $\mu\Omega.m$ lorsque l'on passe de $x = 0$ à $x = 0,03$. Cette augmentation est conforme aux résultats de Tang *et coll.* [1] mais nos valeurs sont différentes de celles de cet article. A l'ambiante, la résistivité électrique des composés Sn_{1+x}Te reste faible par rapport aux matériaux thermoélectriques conventionnels suggérant que la densité de porteurs et/ou leur mobilité est(sont) élevée(s). Pour $T > 300$ K, ρ augmente de manière monotone avec la température pour les deux composés $x = 0$ et $0,01$. Ces données semblent indiquer que le passage de $x = 0$ à $x = 0,01$ s'accompagne d'un affaiblissement du caractère métallique du transport électrique qui est très fortement affecté par l'addition d'une quantité supplémentaire d'étain dans le réseau ($x = 0,03$). Ceci se manifeste par une élévation rapide de la résistivité électrique à partir de 500 K qui atteint une valeur maximale de $\sim 13 \mu\Omega.m$ à 800 K. Toutefois, cette valeur ne dépasse pas 4,7 et 7,7 $\mu\Omega.m$, dans les cas des composés $x = 0$ et $0,01$, respectivement. La forte augmentation de la résistivité

pour le composé $x = 0,03$ vers 500 K témoigne d'une anomalie dans l'évolution de la structure de bande avec la température.

La nature ainsi que la diminution du caractère métallique du transport électrique dans les composés Sn_{1+x}Te lorsque x augmente de 0 à 0,03 sont confirmées par les mesures du coefficient de Hall R_H réalisées entre 5 et 300 K et représentées Figure V. 2.

En accord avec la littérature, les coefficients de Hall R_H mesurés pour les trois composés sont positifs sur toute la gamme de température indiquant que les trous sont les porteurs de charge majoritaires dans ces matériaux. R_H est pratiquement constant sur la gamme de température sondée pour $x = 0$ et $x = 0,01$. Pour $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$, R_H est aussi constant jusqu'à 150 K puis augmente au-delà de cette température. On peut lier cette augmentation de R_H avec la température à la convergence des bandes de valence (ΔE_{Σ_l-h}) et à la redistribution des trous entre ces deux bandes [2] [3], comme nous le verrons plus loin.

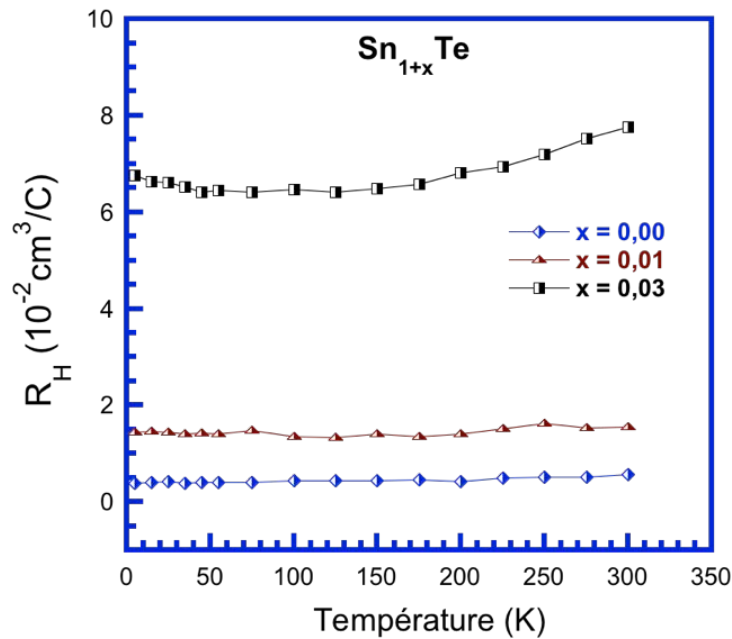


Figure V. 2. Dépendance en température du coefficient de Hall, R_H , des composés Sn_{1+x}Te trempés ($x = 0 ; 0,01$ et $0,03$).

Cette tendance globale est confirmée par la dépendance en température de la concentration de porteur de charge apparente (ou de Hall) p_H représentée Figure V. 3a entre 5 et 300 K pour les échantillons Sn_{1+x}Te ($x = 0 ; 0,01$ et $0,03$). Dans le cas d'un transport électronique dominé par les trous, et en supposant une relation de dispersion parabolique, les

concentrations de porteurs apparentes peuvent être estimés au moyen de la relation $p_H = 1/eR_H$ (où e est la charge élémentaire de l'électron).

On note que notre composé de référence SnTe possède une concentration en trous très élevée de l'ordre de 10^{21} cm^{-3} à 300 K, ce qui atteste d'un caractère fortement dégénéré suggérant de faibles valeurs du coefficient Seebeck. L'ajout d'étain à ce matériau a un effet assez spectaculaire puisque la concentration apparente diminue fortement lorsque l'on ajoute de l'étain comme le montre la Figure V. 3a. La diminution semble quasi linéaire à température ambiante (cf. Figure 3b) avec une chute de p_H de plus d'un ordre de grandeur lorsque l'on passe de $x = 0$ à $x = 0,03$. Par conséquent, l'ajout d'étain dans SnTe force le système à compenser les lacunes présentes dans le réseau. Cette hypothèse est confortée par les analyses de diffraction des rayons X (cf. Chapitre III) qui montrent une augmentation du paramètre de maille lorsque x augmente. Notons que la concentration de lacunes d'étain [Sn] peut être estimée grossièrement si l'on tient compte du fait que chaque lacune donne deux trous et que le facteur de Hall (notion qui sera définie dans le paragraphe III) est égal à l'unité. Dans ce cas, on a simplement $[V_{Sn}] = p_H/2$

Composé	$p_H \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	δ ($\text{Sn}_{1-\delta}\text{Te}$)	Composition	%Te	$a_{\text{théo}}$	a_{exp}
Sn_{1,03}Te MS	$7,16 \times 10^{19}$	0,225%	Sn _{0,9977} Te	50,1%	6,3243	6,3238
SnTe MS	$7,25 \times 10^{19}$	0,228%	Sn _{0,9977} Te	50,1%	6,3243	6,3240
Sn_{1,03}Te t	$8,05 \times 10^{19}$	0,253%	Sn _{0,9975} Te	50,1%	6,3243	6,3201
Sn_{1,03}Te nt	$1,22 \times 10^{20}$	0,380%	Sn _{0,9962} Te	50,2%	6,3207	6,3231
SnTe nt	$3,27 \times 10^{20}$	1,030%	Sn _{0,9897} Te	50,5%	6,3101	6,3219
Sn_{1,01}Te t	$4,05 \times 10^{20}$	1,275%	Sn _{0,9873} Te	50,6%	6,3066	6,3184
SnTe t	$1,10 \times 10^{21}$	3,460%	Sn _{0,9654} Te	51,7%	6,2676	6,3120

Tableau V. 1. Concentration de lacunes δ dans les composés Sn_{1+x}Te après SPS. Le pourcentage de Te ainsi que le paramètre de maille théorique sont également donnés. Les échantillons ont été classés par ordre croissant de concentration de trous p_H mesurée par effet Hall.

En considérant cette dernière hypothèse valide, il est possible de déterminer la concentration de lacunes présente dans nos échantillons après synthèse et, par conséquent, le pourcentage de tellure. En utilisant la formule reliant ce pourcentage au paramètre de maille

(cf. Chapitre II), le paramètre de maille théorique a peut alors être déterminé et comparé au paramètre expérimental obtenu par diffraction des rayons X sur poudre. Le tableau V.1 regroupe les valeurs obtenues pour nos différents échantillons Sn_{1+x}Te . Les valeurs expérimentales obtenues sont en excellent accord avec les valeurs prédites jusqu'à une concentration de trous de $1,2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. En revanche, un écart plus important existe pour les échantillons présentant une concentration de trous supérieure à $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. L'écart observé est même d'autant plus important que la concentration de trous est élevée. Comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, le transport électrique est gouverné par deux bandes de valence à ces concentrations. Il est donc envisageable que la contribution de ces deux bandes modifient fortement la valeur du facteur de Hall r_H , supposé être égal à 1 dans cette analyse. Ces résultats semblent par conséquent être en accord avec les résultats de Brebrick *et coll.* [4] qui avaient suggérés que r_H était compris entre 0,6 et 0,9 pour des concentrations de trous supérieures à $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ à 300 K.

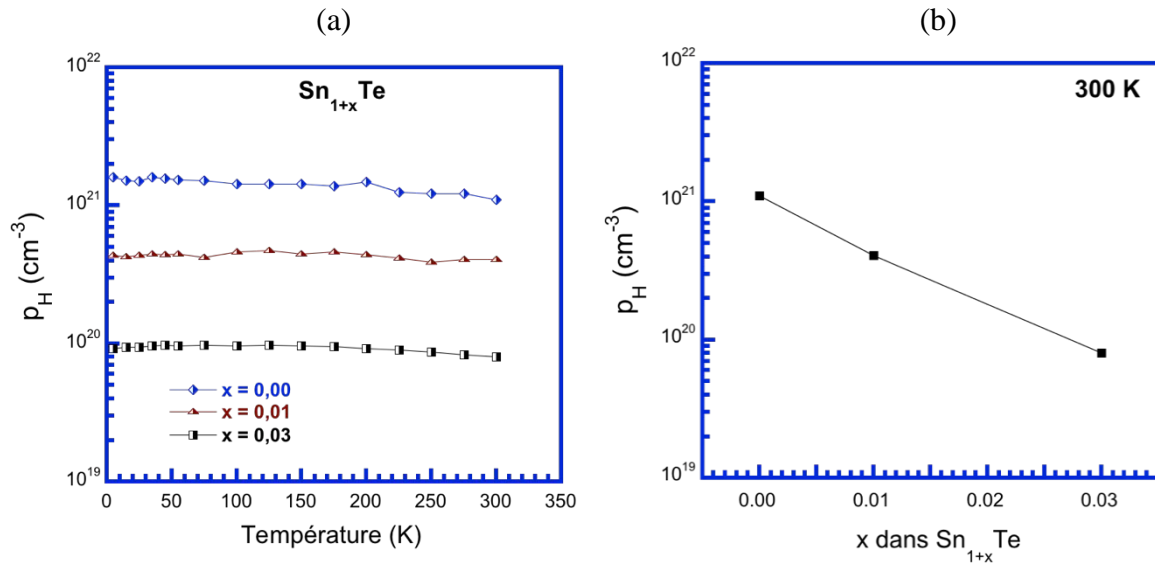


Figure V. 3. (a) Dépendance en température de la concentration de porteurs de charge apparente p_H des échantillons Sn_{1+x}Te trempés ($x = 0 ; 0,01$ et $0,03$), (b) Concentration de porteurs de charge apparente p_H en fonction de x à température ambiante.

La forte réduction du nombre de porteurs avec l'ajout d'étain doit impacter la mobilité des trous si l'on se rappelle que la résistivité électrique des composés Sn_{1+x}Te à température ambiante ne varie pas beaucoup. C'est effectivement le cas si l'on se reporte à la Figure V. 4a

où figure la mobilité de Hall μ_H ($\mu_H = R_H/\rho$) des échantillons SnTe, Sn_{1,01}Te et Sn_{1,03}Te en fonction de la température.

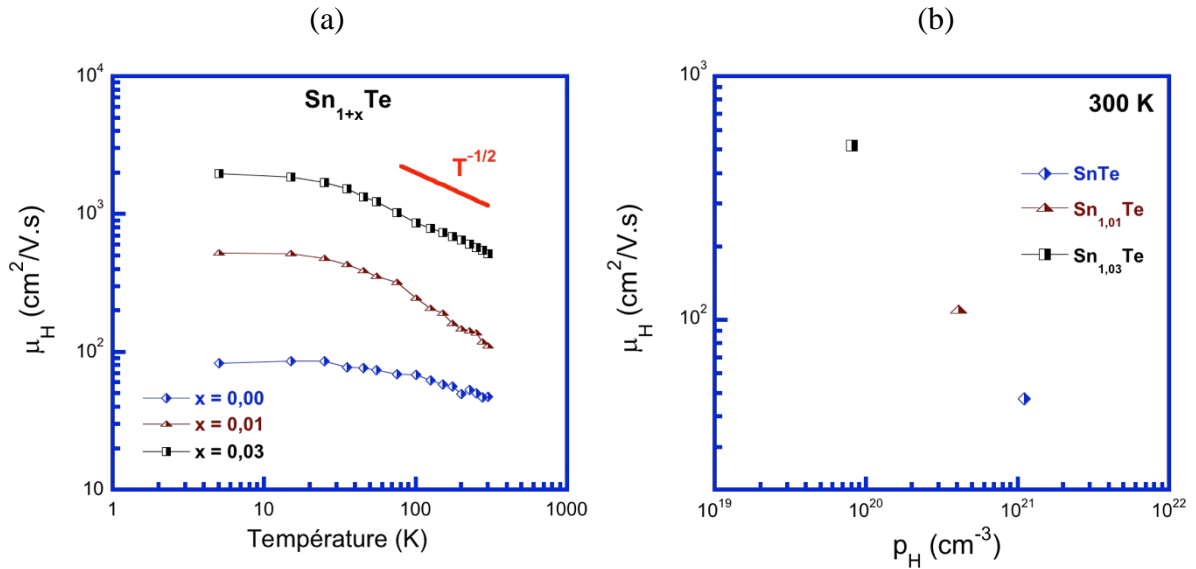


Figure V. 4. (a) Dépendance en température de la mobilité de Hall μ_H des échantillons Sn_{1+x}Te trempés ($x = 0 ; 0,01$ et $0,03$). (b) Mobilité de Hall, μ_H , en fonction de la concentration de porteurs de charge p_H à la température ambiante.

La mobilité de Hall de l'échantillon SnTe ($p_H \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ à 300 K) évolue faiblement avec la température. A basse température, μ_H est constant suggérant une diffusion par les défauts ponctuels ou linéaires (dislocations par exemple) puis diminue lentement pour atteindre $50 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 300 K. Il est important de préciser que la diffusion des trous par les impuretés ionisées est très atténuée dans SnTe en raison de la très grande constante diélectrique (~ 1700 [5]) de ce matériau. Entre 50 et 300 K, la mobilité peut être approximée par une loi en $T^{-0,25}$. L'ajout d'étain se manifeste par une augmentation significative de la mobilité sur toute la gamme de température. Par exemple, à température ambiante, μ_H est de l'ordre de 110 et 520 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour Sn_{1,01}Te et Sn_{1,03}Te, respectivement, comme le montre la Figure V. 4.b. On note également que les variations de μ_H pour $T > 50$ K sont plus prononcées pour les composés avec ajout d'étain ($\mu_H \sim T^{-1/2}$). Ainsi, nous n'observons pas pour ces matériaux au voisinage de la température ambiante des dépendances en température voisines de $T^{-3/2}$ typique des interactions porteurs de charge – phonons acoustiques. La variation en $T^{-3/2}$ est obtenue dans un cadre où une seule bande parabolique contribue au transport, où le semi-conducteur est non dégénéré et où on suppose que la masse effective et le potentiel de déformation ne varie pas en fonction de

la température. Pour nos matériaux, l'hypothèse de non dégénérescence n'est pas raisonnable compte tenu des concentrations de porteurs en présence. Dans ce cas, le modèle parabolique dans la limite de forte dégénérescence prédit une dépendance en T^{-1} pour les interactions avec les phonons acoustiques. Cette variation est plus proche de nos résultats expérimentaux mais un écart persiste toutefois suggérant que d'autres facteurs sont à prendre en compte. Hormis les dépendances en températures de la masse effective et du potentiel de déformation, la non-parabolicité de(s) la bande(s) de trous mise en jeu et/ou la présence de plusieurs bandes pourraient également jouer un rôle non négligeable. Un autre point important est lié à la nature iono-covalente des liaisons atomiques dans SnTe. En effet, l'ionicté partielle des liaisons chimiques induit des dipôles électriques lorsque les atomes ne vibrent pas en phase. Les modes propres associés à ces vibrations, appelés phonons optiques polaires, peuvent interagir avec les porteurs de charge et ce mécanisme conduit à une dépendance en température pour la mobilité qui varie aussi en T^{-1} lorsque le matériau est dégénéré. Comme la température de Debye de SnTe est basse (140 K [5]), ces interactions sont fort probables en dessous de la température ambiante.

La dépendance en température du pouvoir thermoélectrique, S , des échantillons SnTe, $\text{Sn}_{1,01}\text{Te}$ et $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ est représentée Figure V. 5. Les coefficients Seebeck mesurés pour les trois compositions sont positifs sur toute la gamme de température en accord avec le signe du coefficient de Hall R_H et les valeurs restent faibles au voisinage de l'ambiante (S varie respectivement de 30 à 15 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ lorsque x varie de 0 à 0,03). Ceci confirme que SnTe est un semi-conducteur fortement dégénéré de type p . Par conséquent, on s'attend à observer des dépendances en température quasi-linéaires et des valeurs qui sont d'autant plus élevées que la concentration de porteurs diminue lorsqu'une seule bande contribue au transport électronique.

La Figure V. 5 montre assez clairement que le premier point n'est pas observé excepté pour le composé SnTe. Pour $x = 0,01$ et $0,03$, S augmente fortement à partir de 400 K et 300 K pour atteindre environ 110 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ et 150 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à 800 K, respectivement. Le second point n'est également pas au rendez-vous, hormis pour $T > 600$ K où le pouvoir thermoélectrique est d'autant plus élevé que la concentration de trous est faible. En dessous de cette température, le pouvoir thermoélectrique ne suit pas cette tendance suggérant que la structure de bande et les mécanismes de diffusion sont complexes.

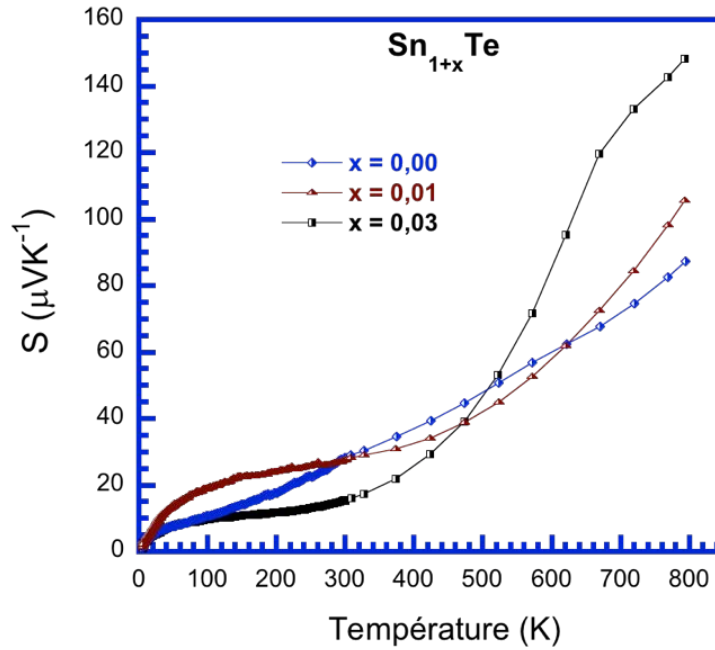


Figure V. 5. Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique S des composés Sn_{1+x}Te trempés ($x = 0 ; 0,01$ et $0,03$).

Les dépendances en température du facteur de puissance, S^2/ρ , des composés Sn_{1+x}Te ($x = 0 ; 0,01$ et $0,03$) sont schématisées Figure V. 6. A basses températures, le facteur de puissance montre une tendance similaire à celle observée pour le pouvoir thermoélectrique. A l'ambiante, S^2/ρ diminue avec l'augmentation de x . Notons que S^2/ρ mesuré dans l'échantillon SnTe ($x = 0$) est de $6,6 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$. Par contre, dans le cas du composé $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$, le facteur de puissance mesuré est faible au voisinage de 300 K et ne dépasse pas $1,6 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$. Cette tendance est due simultanément au comportement inhabituel du Seebeck en dessous de 500 K et à l'augmentation de la résistivité électrique avec x (Figure V. 1). Au-delà de cette température, le facteur de puissance des deux échantillons SnTe et $\text{Sn}_{1,01}\text{Te}$ augmente rapidement avec la température. Le composé $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ a une tendance similaire mais il montre une saturation à 680 K et diminue brusquement pour atteindre avec SnTe et $\text{Sn}_{1,01}\text{Te}$ des valeurs quasiment égales et d'environ $16,5 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ à 800 K.

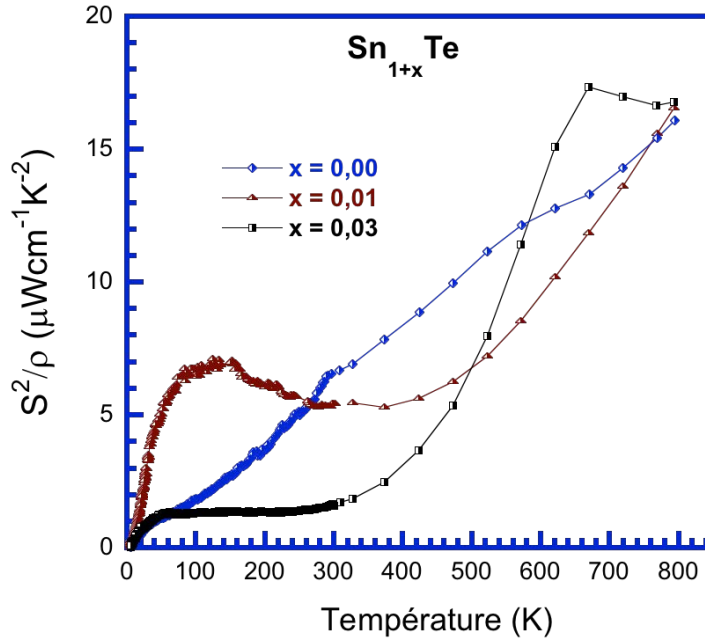


Figure V. 6. Dépendance en température du facteur de puissance S^2/ρ des composés Sn_{1+x}Te trempés ($x = 0 ; 0,01$ et $0,03$).

II.1.2. Propriétés thermiques

Intéressons-nous à présent aux propriétés thermiques de cette série d'échantillons. La Figure V. 7. représente la dépendance en température (5 – 800 K) de la conductivité thermique totale κ des composés Sn_{1+x}Te ($x = 0 ; 0,01$ et $0,03$). Les variations sont typiques de celles que l'on observe dans des matériaux cristallins. A basse température, on peut remarquer que $\kappa(T)$ est proche de $T^{3/2}$ suggérant que le temps de relaxation des phonons n'est pas constant mais dépend de la température. Les valeurs mesurées dans ces trois composés sont comparables à celles observées dans d'autres matériaux thermoélectriques tels que PbTe [6] et PbSe [7]. Un premier examen de ces courbes montre que la valeur de x influe aussi sur le transport thermique. Les différences principales se manifestent surtout à basse température où l'on note que κ augmente lorsque x augmente. Les trois composés présentent des valeurs de conductivité thermique similaires et supérieures ($\sim 7 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$) à celle de Bi_2Te_3 ($\sim 1,5 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$) à température ambiante. Ces valeurs diminuent à hautes températures pour atteindre 3,3 ; 3,0 et $2,2 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ à 800 K pour les composés SnTe, $\text{Sn}_{1,01}\text{Te}$ et $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$, respectivement.

Pour aller plus loin dans l'analyse, il serait intéressant d'extraire la contribution due aux phonons. Cette étape nécessite d'estimer au préalable la conductivité thermique électronique et

notamment le nombre de Lorenz. Ce paramètre dépend de manière critique des mécanismes de diffusion qui opèrent ainsi que du modèle de structure de bande qui fixe le niveau de Fermi. Nous proposerons, dans le paragraphe II.3, un modèle qui décrit les propriétés électroniques et qui nous permettra d'estimer le nombre de Lorenz. Nous verrons alors de manière plus fine quel est l'impact des lacunes sur le transport d'origine phononique.

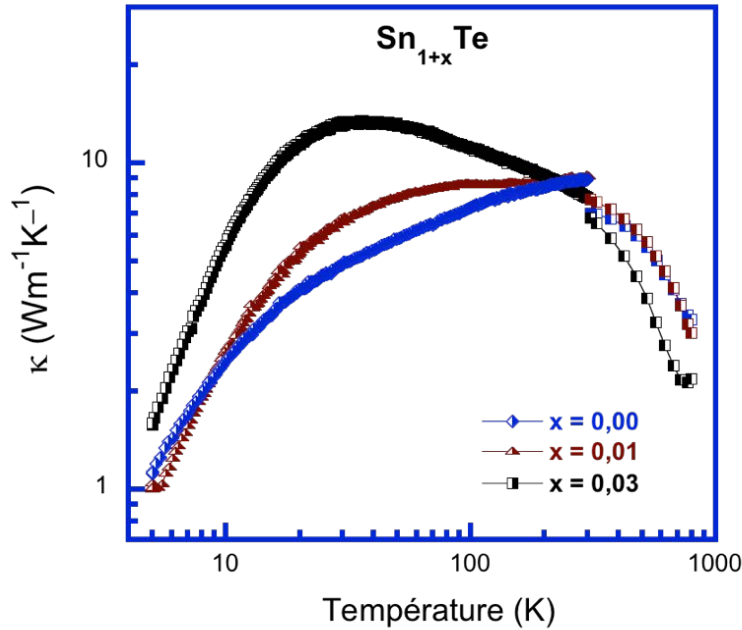


Figure V. 7. Dépendance en température de la conductivité thermique totale κ des composés Sn_{1+x}Te trempés ($x = 0 ; 0,01$ et $0,03$).

II.1.3. Facteur de mérite ZT

Les variations du facteur adimensionnel ZT des composés Sn_{1+x}Te trempés ($x = 0 ; 0,01$ et $0,03$) en fonction de la température sont représentées Figure V. 8 entre 5 et 800 K. Les performances de ces matériaux restent insignifiantes à basses températures ($ZT < 0,1$). Par contre, elles commencent à être intéressantes à partir de 500 K et au-delà. SnTe présente un ZT maximum de l'ordre de 0,4 à 800 K. L'ajout d'étain ($x = 0,01$) conduit à une légère amélioration de ces performances mais uniquement au voisinage de la température maximale. Une amélioration plus significative est observée avec $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ pour $T > 500$ K avec un maximum de l'ordre de 0,6 à 800 K, soit une amélioration de 50% par rapport à SnTe . Ce résultat est en bon accord avec les résultats de *Tan et coll.* [1]. Notons que ces auteurs ont aussi

étudiés des échantillons pour lesquels $x > 0,03$ mais ils n'ont pas observé d'amélioration supplémentaire. C'est pour cette raison que nous avons limité notre étude à $x = 0,03$.

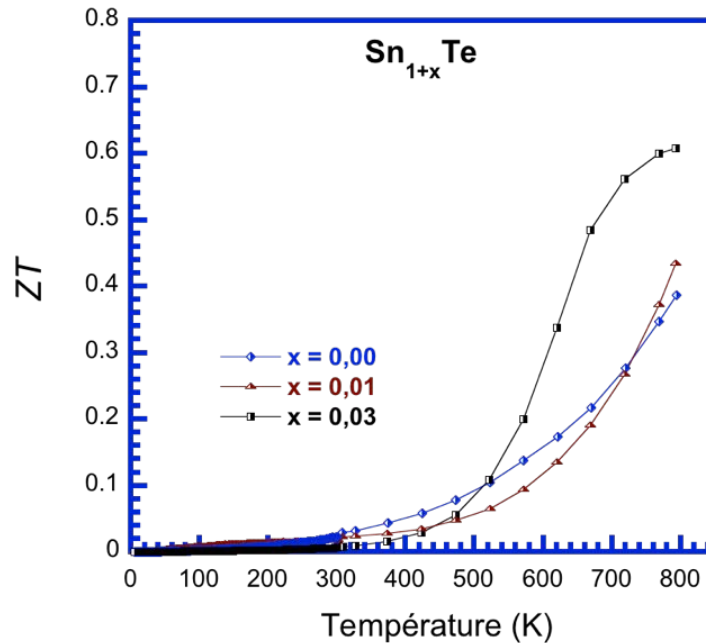


Figure V. 8. Dépendance en température du facteur de mérite ZT des composés Sn_{1+x}Te trempés ($x = 0 ; 0,01$ et $0,03$).

II.2. Influence de la technique de synthèse sur les propriétés de transport de SnTe

II.2.1. Introduction

De l'étude précédente et des travaux de la littérature [1] [8] [4] [9], nous avons observé que le binaire SnTe possède des propriétés de transport très différentes suivant le mode d'élaboration. Par exemple, partant de l'état liquide, les propriétés ne sont pas les mêmes si le matériau est trempé à l'eau ou refroidit lentement. Ce résultat est assez surprenant a priori et nous a conduit à explorer davantage l'effet de la méthode d'élaboration sur les propriétés de transport de deux composés : SnTe et $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$. Deux méthodes ont été investiguées en plus de la méthode par voie liquide suivie d'une trempe à l'eau qui a été mis en œuvre pour la série étudiée précédemment. La première repose sur un refroidissement lent (typiquement de l'ordre de quelques K.s^{-1}) appelée dans la suite « non trempée » et la seconde fait appel à la trempe sur roue (*melt spinning*). Cette technique de refroidissement ultrarapide ($10^5 - 10^7 \text{ K.s}^{-1}$) peut

générer des microstructures extrêmement fines qui peuvent potentiellement contribuer à diminuer la conductivité thermique de réseau. Les résultats obtenus à partir de ces deux méthodes sont présentés dans la suite et comparés à la méthode sélectionnée initialement (trempe à l'eau).

II.2.2. Vitesse de refroidissement

II.2.2.1 Propriétés électriques et galvano-magnétiques

Les dépendances en température de la résistivité électrique ρ mesurées dans les composés SnTe et Sn_{1,03}Te non trempés (nt), trempés à l'eau (t) et melt-spinning (MS) sont représentées Figures V. 9a et b, respectivement. Tous les échantillons ont un comportement métallique dans la gamme 5 – 450 K. A basses températures, la technique expérimentale utilisée a un effet négligeable sur la résistivité électrique des composés SnTe. Pour $T > 450\text{K}$, la résistivité de l'échantillon SnTe (MS) augmente rapidement avec la température pour atteindre une valeur maximale de l'ordre de $11 \mu\Omega.m$ à 800 K. Les deux autres échantillons montrent un comportement plus métallique avec des valeurs maximales de 7,0 et $4,7 \mu\Omega.m$ atteintes à la même température dans SnTe (nt) et SnTe (t), respectivement.

Dans les matériaux Sn_{1,03}Te (nt, t et MS), le changement de la vitesse de refroidissement a moins d'impact que dans les matériaux SnTe. On remarque qu'à basses températures, ρ est comparable à celle obtenue dans les autres composés SnTe (Figure V. 9a), à l'exception de l'échantillon Sn_{1,03}Te (MS) qui montre une résistivité électrique plus élevée et approximativement constante. On note également que les résistivités électriques des composés Sn_{1,03}Te refroidis lentement et élaborés par melt-spinning sont systématiquement plus élevées que les matériaux SnTe pour $T > 400\text{K}$, comme ce qui était le cas pour Sn_{1,03}Te / SnTe trempé.

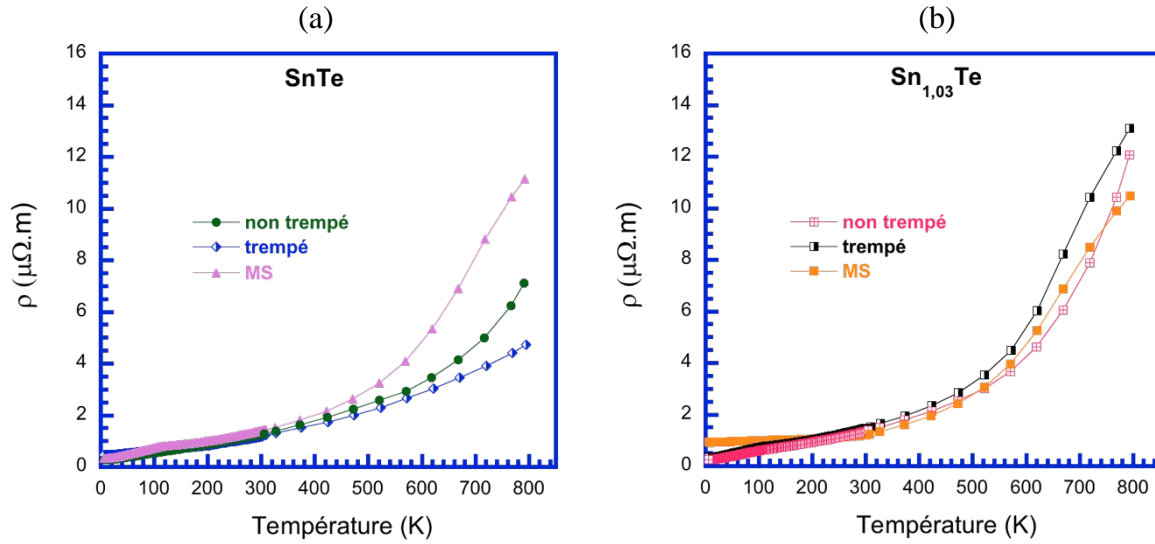


Figure V. 9. Dépendance en température de la résistivité électrique ρ des échantillons Sn_{1+x}Te non trempés, trempés et MS ($x = 0$ et $0,03$).

Les coefficients de Hall mesurés entre 5 et 300 K dans les composés SnTe et $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ obtenus sans trempé, avec trempé et par melt-spinning sont tracés Figures V. 10a et b. Un premier examen de R_H montre que la vitesse de refroidissement influence fortement R_H dans les échantillons SnTe tandis que la modification est moins prononcée dans le cas des composés auto-compensés ($\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$).

On peut noter une augmentation importante du coefficient de Hall de $0,4 \times 10^{-2}$ à $7,2 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$ à 5 K dans les composés obtenus par trempé et par MS. Le composé non trempé possède une valeur de R_H intermédiaire de $1,7 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$ à 5 K. Dans ce dernier, R_H évolue d'une manière quasiment constante montrant une très légère augmentation à l'approche de l'ambiante. Cette augmentation est absente dans le composé SnTe trempé dont le R_H peut être considéré constant sur toute la gamme de température. Dans le composé SnTe MS, R_H est constant jusqu'à 55 K puis augmente avec la température pour atteindre $8,5 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$ à 300 K indiquant la contribution des trous de la bande de valence lourde à hautes températures (cf. paragraphe III).

Indépendamment de la technique de synthèse utilisée, les trois échantillons $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ ont un comportement similaire à celui de SnTe MS : pour $T > 55$ K, R_H augmente pour atteindre $5,2 \times 10^{-2}$; $7,7 \times 10^{-2}$ et $8,7 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$ à 300 K dans $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ (nt), (t) et MS, respectivement.

Il est important de noter que l'influence de la vitesse de trempé n'est pas la même pour les deux séries. Dans la série $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$, R_H augmente d'autant plus que la vitesse de trempé est élevée alors que pour la série SnTe , aucune tendance ne se dégage.

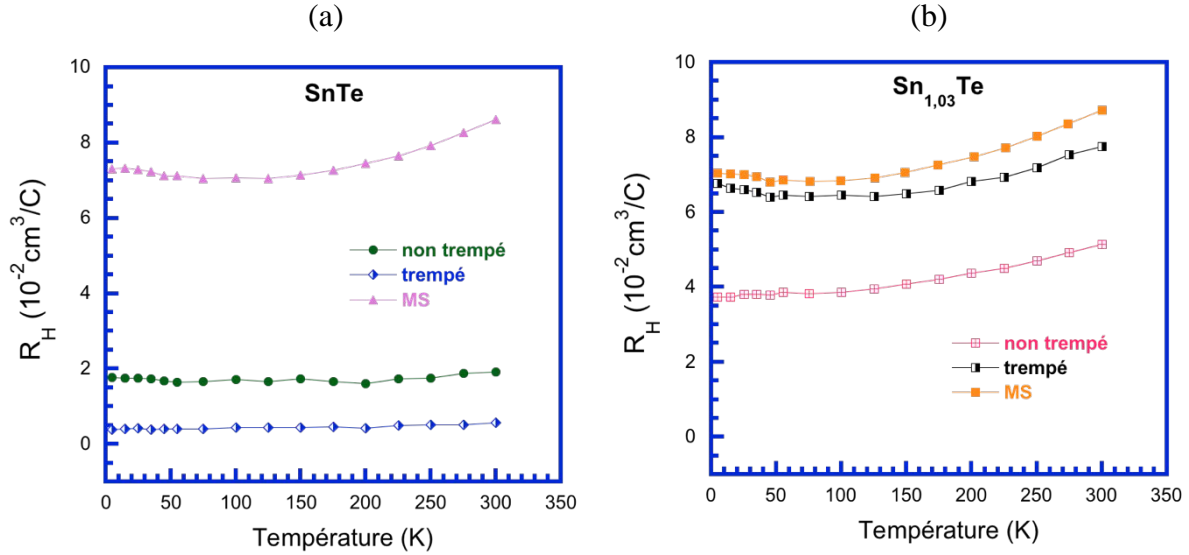


Figure V. 10. Dépendance en température du coefficient de Hall, R_H , des échantillons Sn_{1+x}Te non trempés, trempés et MS ($x = 0$ et $0,03$).

La dépendance en température de la concentration de trous apparente p_H est présentée Figure V. 11. Comme suggéré dans l'analyse précédente, p_H est très sensible au mode d'élaboration pour la série SnTe puisqu'entre le matériau trempé (~ 1 à $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) et le matériau MS ($\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), la concentration de trous est divisée par plus d'un ordre de grandeur. L'effet est moins spectaculaire pour les composés $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ qui possèdent tous une concentration de trous apparente de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} .

La mobilité de Hall des différents échantillons est tracée en fonction de la température (5 – 300 K) Figure V. 12. Des différences notables, en terme de valeur, apparaissent pour les composés SnTe alors que pour la série $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ les différences sont bien moindres. On peut noter une corrélation forte entre mobilité et concentration de porteurs à température ambiante (cf. Figure V. 13) : plus p_H est élevé, plus la mobilité est faible. Les variations en températures sont assez similaires pour tous ces échantillons, avec une dépendance au voisinage de l'ambiante proche de $T^{-1/2}$, hormis pour l'échantillons $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ (MS) pour lequel la mobilité est constante sur toute la gamme de température.

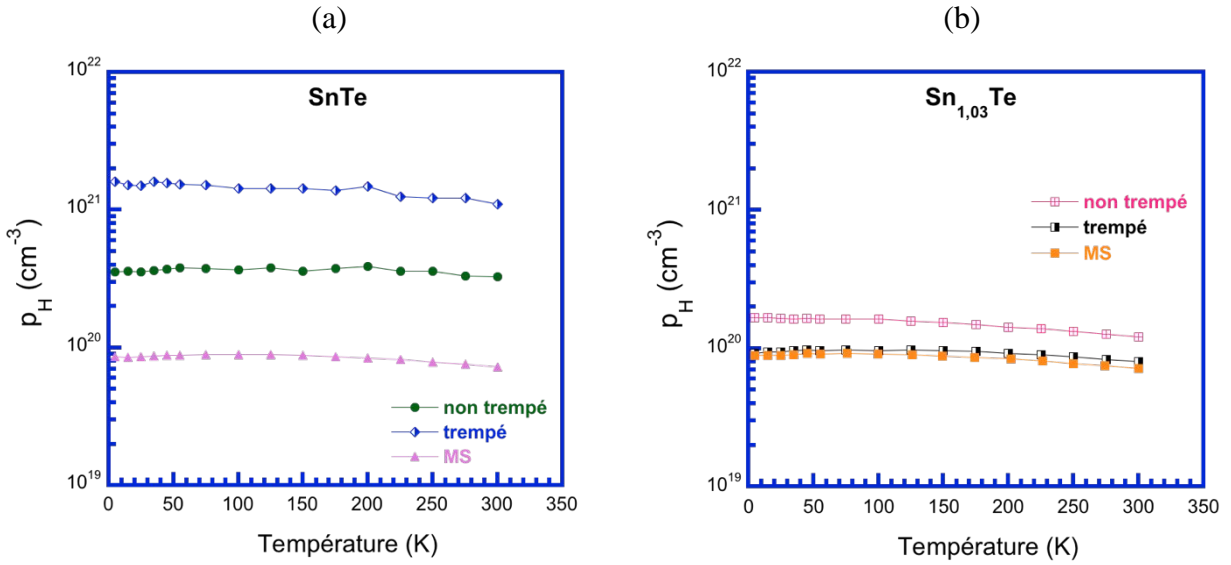


Figure V. 11. Dépendance en température de la concentration de porteur de charge, p_H , des échantillons $Sn_{1+x}Te$ non trempés, trempés et MS ($x = 0$ et $0,03$).

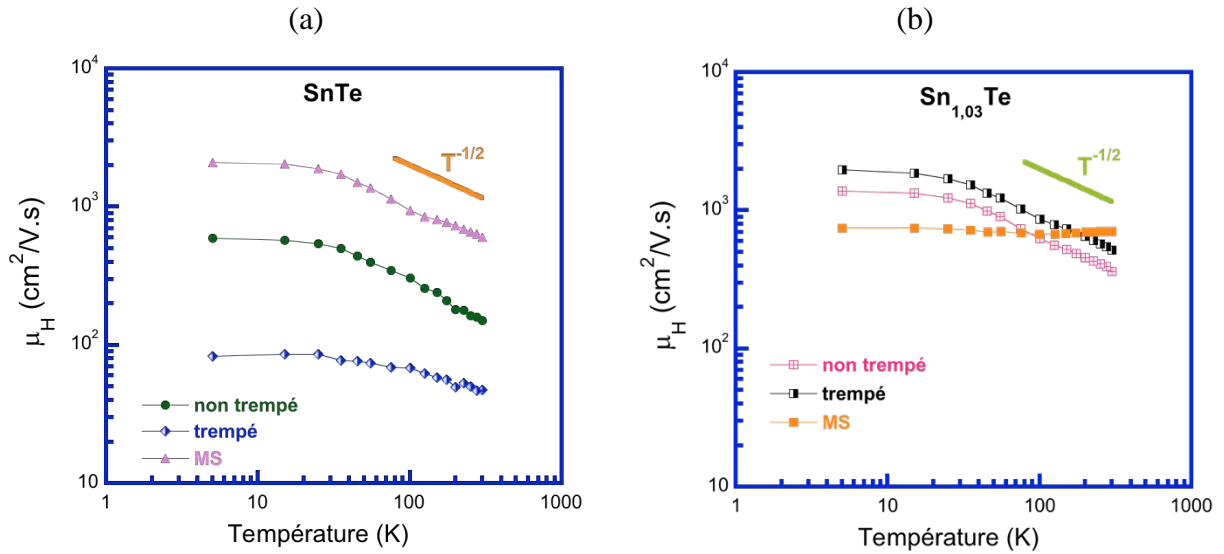


Figure V. 12. Dépendance en température de la mobilité de Hall, μ_H , des échantillons $Sn_{1+x}Te$ non trempés, trempés et MS ($x = 0$ et $0,03$).

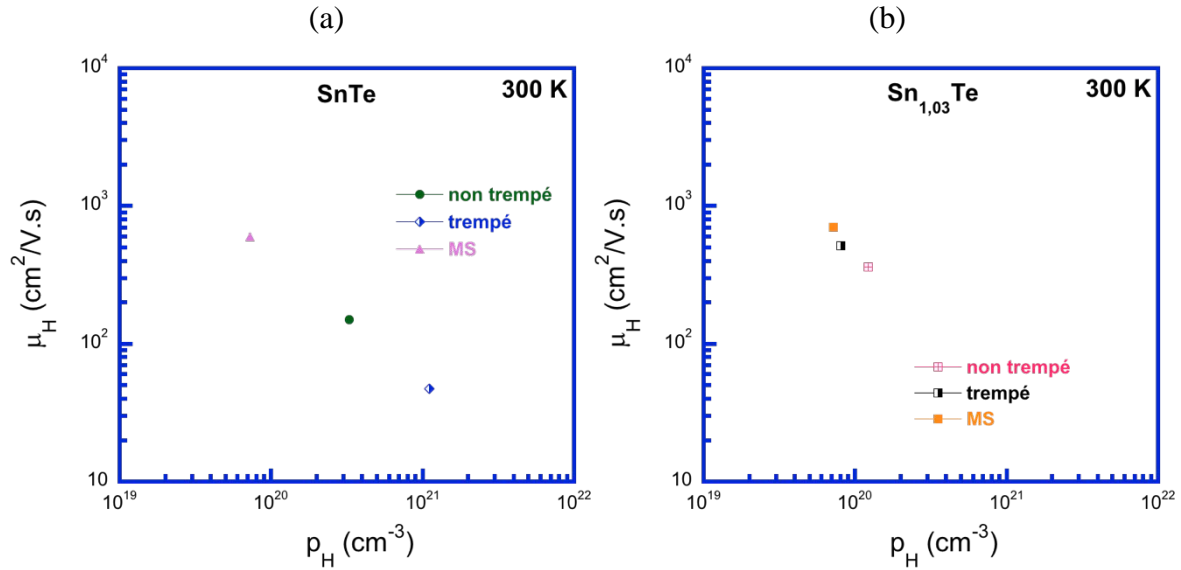


Figure V. 13. Mobilité de Hall, μ_H , en fonction de la concentration de porteurs de charge p_H à la température ambiante des échantillons $Sn_{1+x}Te$ non trempés, trempés et MS ($x = 0$ et $0,03$).

Les variations du pouvoir thermoélectrique S des deux séries d'échantillons en fonction de la température sont présentées Figure V. 14. S est toujours positif et son évolution en température est toujours aussi complexe. L'influence du procédé d'élaboration est plus perceptible sur les composés SnTe que sur les composés $Sn_{1,03}Te$ en bon accord avec ce qui a été observé auparavant. Le pouvoir thermoélectrique est bien corrélé à la concentration de porteurs pour $T > 150$ K. En dessous de cette température, on observe que S est parfois le plus élevé dans des échantillons où la concentration de porteurs est la plus faible.

Le facteur de puissance des composés SnTe et $Sn_{1,03}Te$ obtenus sans trempe, avec trempe et par melt-spinning sont tracés en fonction de la température Figure V. 15. Comme attendu, les dépendances en fonction de T ne sont pas monotones. Les valeurs du facteur de puissance les plus élevées sont de l'ordre de $19 \mu W.cm^{-1}.K^{-2}$ et sont atteints vers 670 K dans les composés MS.

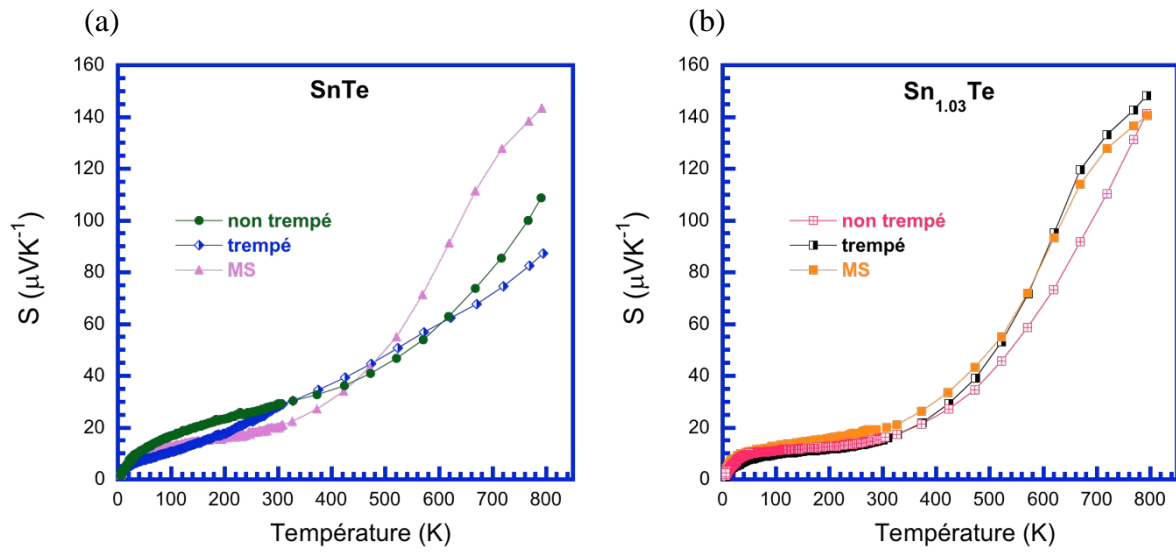


Figure V. 14. Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique S des échantillons Sn_{1+x}Te non trempés, trempés et MS ($x = 0$ et $0,03$).

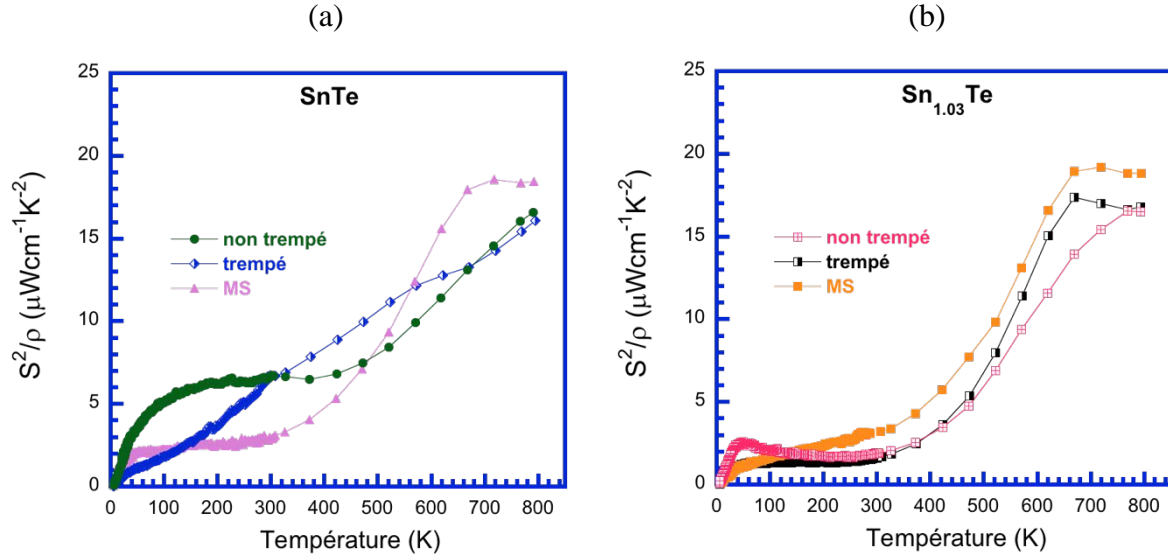


Figure V. 15. Dépendance en température du facteur de puissance S^2/ρ des échantillons Sn_{1+x}Te non trempés, trempés et MS ($x = 0$ et $0,03$).

II.2.2.2. Propriétés thermiques

La conductivité thermique totale κ des deux séries de matériaux SnTe et Sn_{1,03}Te est représentée Figure V. 16. L'évolution de $\kappa(T)$ est assez similaire pour tous les échantillons et reste typique de celle que l'on obtient pour un matériau cristallin avec la présence d'un maximum à basse température (hormis SnTe (t)). La valeur du maximum est corrélée à la densité de trous : plus la densité de trous est faible et plus le maximum est élevé. Ce point sera discuté plus en avant dans le paragraphe III. A basse température, la conductivité thermique de l'ensemble des échantillons est proche d'une loi en $T^{3/2}$. Il est assez clair que l'influence du procédé d'élaboration est plus marquée dans la série SnTe que dans la série Sn_{1,03}Te. L'ajout d'étain (3% at.) a donc tendance à annihiler l'impact du procédé d'élaboration sur les propriétés thermiques et électriques.

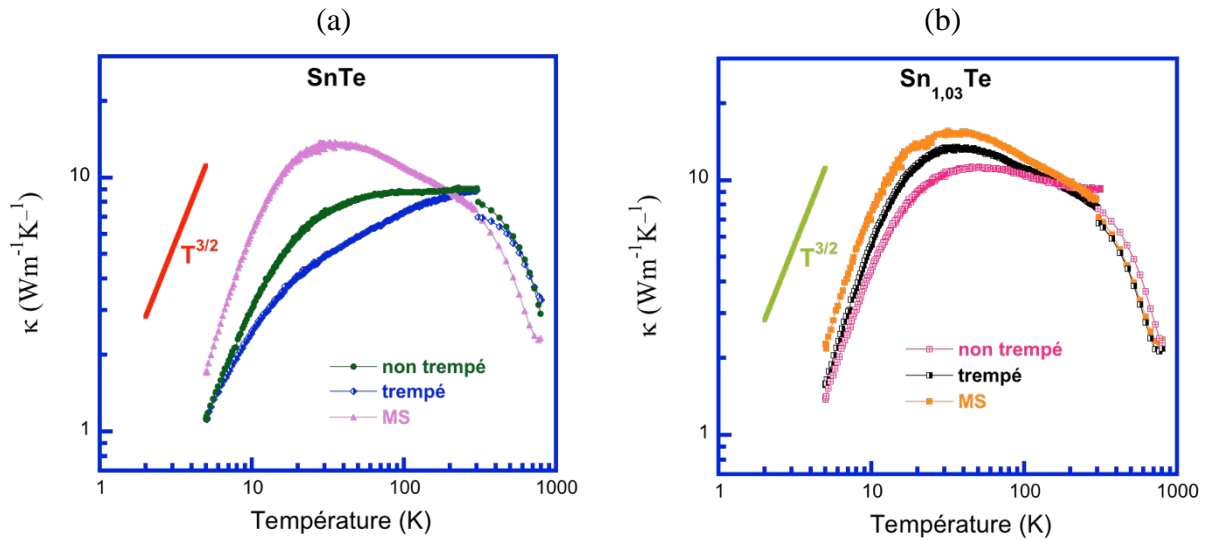


Figure V. 16. Dépendance en température de la conductivité thermique totale κ , des échantillons Sn_{1+x}Te non trempés, trempés et MS ($x = 0$ et $0,03$).

II.2.2.3. Facteur de mérite ZT

Les trois propriétés de transport que nous venons d'analyser (résistivité électrique, pouvoir thermoélectrique et conductivité thermique) nous permettent de déterminer l'évolution en température du facteur de mérite adimensionnel ZT entre 5 et 800 K (Figure V. 17). Pour la série SnTe (Figure. V. 17a), une valeur maximale de l'ordre de 0,60 à

800 K a été obtenue pour SnTe MS. Cette valeur est supérieure à celle obtenue pour les échantillons SnTe (nt) et (t) qui est de l'ordre de 0,40 et 0,45 à la même température.

L'évolution du ZT en fonction de la température pour les échantillons $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ (t) et MS (Figure. V. 17b) est similaire à celle de l'échantillon SnTe MS avec un facteur ZT maximal égal à 0,60 et 0,63 à 800 K, respectivement. Les valeurs du facteur ZT de l'échantillon obtenu sans trempe sont plus faibles à hautes température par rapport aux deux autres échantillons indiquant un ZT maximum égal à 0,57 à 800 K. Au final, la technique MS permet d'améliorer davantage les performances thermoélectriques du composé SnTe mais pas celle du composé $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$.

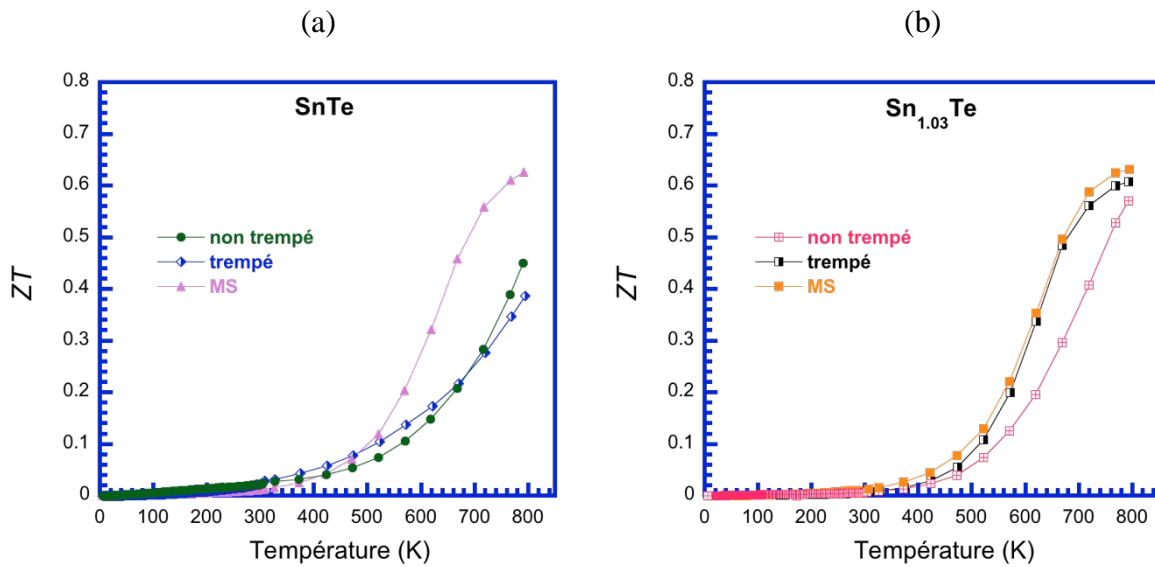


Figure V. 17. Dépendance en température du facteur de mérite ZT , des échantillons Sn_{1+x}Te non trempés, trempés et MS ($x = 0$ et 0,03).

II.2.3. Recuits de saturation

L'étude précédente a mis en évidence l'influence du procédé d'élaboration sur les propriétés de transport du composé SnTe. L'origine de ces variations est vraisemblablement liée aux défauts chargés positivement ou négativement présents dans le matériau : lacunes d'étain et de tellure et défauts d'antistructure. Les concentrations de chacun de ces défauts et leurs interactions dépend bien évidemment du protocole de synthèse surtout si l'on travaille à haute température car ces composés sont sujet à la sublimation. Par exemple, au voisinage du point de fusion de SnTe (~ 806 °C), les pressions partielles des gaz majoritaires (SnTe et Te_2) sont de l'ordre de 1 mbar et 0,4 mbar pour SnTe et Te_2 , respectivement [10]. La perte de Sn et de Te modifie la composition initiale et par voie de conséquence la concentration des défauts en présence. Comme les propriétés électroniques de SnTe sont extrêmement sensibles aux écarts

à la stœchiométrie dictée par la concentration de défaut, on peut comprendre, au moins qualitativement, pourquoi le procédé de synthèse influe si fortement sur SnTe. Pour autant, nous allons montrer dans la suite, qu'il est possible de préparer un échantillon SnTe avec la concentration de porteurs désirée grâce à un recuit de saturation. Cette technique a été largement mise en œuvre dans plusieurs familles de matériaux monocristallins (semi-conducteurs IV-VI et V-VI) mais à notre connaissance n'a pas été exploitée dans des matériaux polycristallins. Comme nous l'avons noté dans le chapitre III, la technique de saturation sur SnTe polycristallin s'est avérée être concluante car à l'issue des recuits avec source, nous n'avons pas détecté d'étain résiduel par TEM suggérant que l'équilibre thermodynamique a été atteint. Pour être plus précis, nos matériaux s'écartent de la composition idéale SnTe et ont la composition du solidus du côté riche en Sn à la température de saturation. Nous allons présenter succinctement dans la suite les propriétés électriques, galvanomagnétiques et thermiques des échantillons saturés à 550, 600 et 700°C. Nous comparerons en particulier les concentrations de porteurs apparente de ces échantillons à celles de matériaux monocristallins saturés.

Les dépendances en températures de la résistivité électrique, du pouvoir thermoélectrique, de la conductivité thermique et du facteur ZT des échantillons saturés à 550, 600 et 700°C sont présentées Figure V. 18. Ces données sont comparées à celles du matériau SnTe trempé. Nous pouvons observer que les matériaux saturés présentent des propriétés électriques très proches suggérant qu'ils possèdent des concentrations de porteurs voisines. Cette hypothèse est confortée par les mesures d'effet Hall, reportée à la Figure V. 19 où l'on peut voir que les concentrations de porteurs apparentes sont effectivement voisines et sont comprises entre $1-2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ dans la gamme 5-300 K. De manière plus fine, elle diminue lorsque la température de saturation diminue. Les propriétés thermiques des échantillons saturés sont également très similaires avec la présence d'un maximum aux alentours de 30 K. Le facteur ZT des trois matériaux à l'équilibre thermodynamique est maximum à 800 K avec une valeur de l'ordre de 0,55.

Nous avons reporté Figure V. 19d la température de saturation en fonction de la concentration de porteurs apparente à 77 K pour nos matériaux et les données de la littérature obtenues sur des monocristaux SnTe saturés du côté riche en Sn et en Te [11]. On peut remarquer que les données des polycristaux à l'équilibre thermodynamique sont en très bon accord avec celles des monocristaux, ce qui est rassurant et confirme que la technique que nous avons mise en œuvre est efficace. Ainsi, la technique de saturation sur polycristal SnTe s'avère être une technique de choix pour fixer la concentration de porteurs du binaire SnTe. D'après la Figure V. 19d, cette concentration peut varier sur plus d'un ordre de grandeur suivant que le

recuit de saturation se fait côté Sn ou côté Te. Notons que les concentrations apparentes que nous avons obtenues dans nos matériaux SnTe obtenus avec différentes techniques de synthèse ou avec un excès d'étain sont comprises dans les limites données par la courbe concave de la Figure V. 19d.

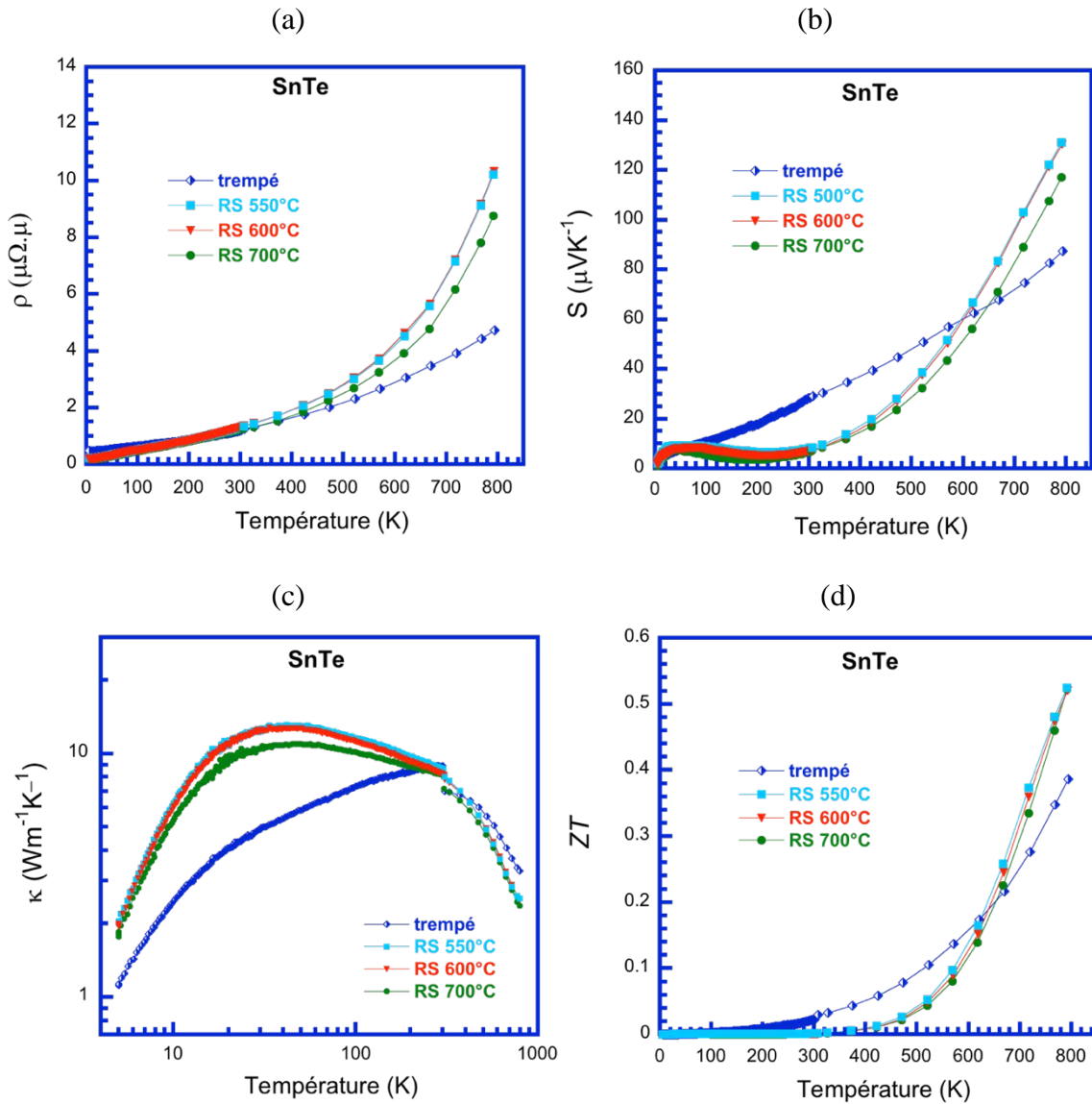


Figure V. 18. Dépendance en température (a) de la résistivité électrique ρ , (b) du pouvoir thermoélectrique S , (c) de la conductivité thermique totale κ et (d) du facteur de mérite ZT des échantillons SnTe recuits à 550, 600 et 700 °C

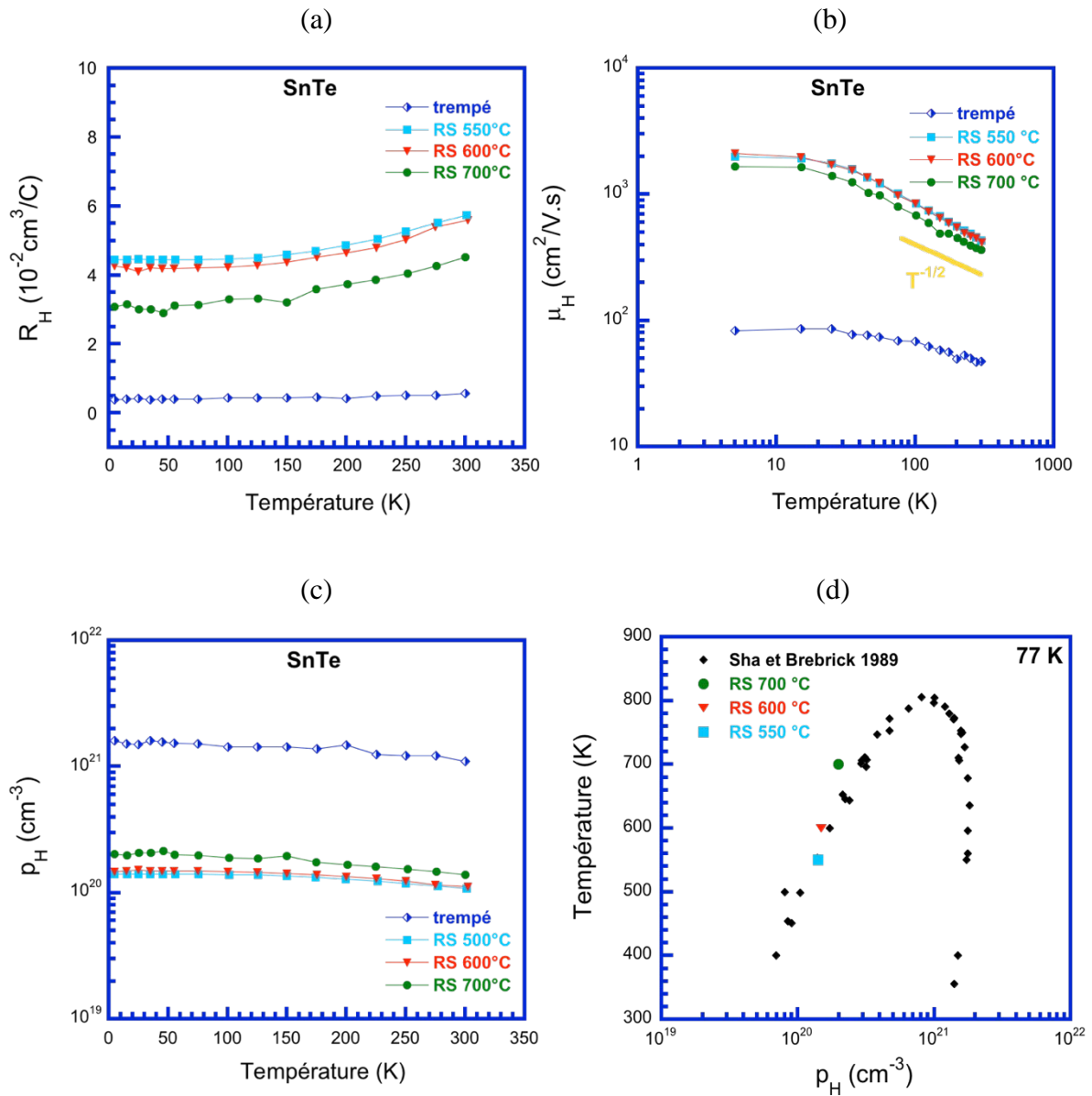


Figure V. 19. Dépendance en température (a) du coefficient de Hall, R_H , (b) de la mobilité de Hall, μ_H , (c) de la concentration de porteur de charge, p_H , des échantillons SnTe recuits à 550, 600 et 700 °C. (d) Température de saturation en fonction de la concentration de porteurs apparente, p_H , à 77 K pour nos matériaux et les données de la littérature obtenues sur des monocristaux saturés du côté riche en Sn et en Te [11].

II.3. Discussion

II.3.1. Propriétés électroniques

Afin de mieux cerner la nature et l'influence des défauts cristallins dans SnTe, nous nous sommes dans un premier temps focalisé sur l'étude de la structure de bande électronique du composé SnTe parfait c'est-à-dire en l'absence de défauts cristallins. Cette étude théorique a été menée en étroite collaboration avec le Pr. Janusz Tobola de l'Université de Science et Technologie de Cracovie. La méthode employée pour ces calculs, dérivée de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), est la méthode Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) qui permet de déterminer les courbes de dispersion et la densité d'états électroniques. L'un des principaux avantages de cette méthode est la possibilité de lui adjoindre l'approximation du potentiel cohérent (coherent potential approximation, CPA) qui permet de prendre en compte le désordre chimique dans la maille induit par la présence de lacunes, d'atomes en position interstitiels ou encore d'atomes en substitution sur les sites de l'étain ou du tellure. Par conséquent, la méthode KKR-CPA ne nécessite pas d'utiliser des modèles de « supermaille » généralement coûteux en temps de calculs.

Les Figures V. 20a et V.20b présentent les courbes de dispersion calculées le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin en incluant le couplage spin-orbite et en le négligeant. Comme le montre ces résultats, le couplage spin-orbite est un effet important à prendre en compte afin d'obtenir des résultats en accord avec les résultats expérimentaux. Nous pouvons notamment noter que l'absence de couplage conduit à la disparition du gap d'énergie au point L de la zone de Brillouin alors que dans le second cas, un gap apparaît bien au niveau de ce point. De plus, ce couplage lève la dégénérescence de certaines bandes qui deviennent alors bien séparées (par exemple dans les directions Γ - L et X - W). L'effet notable de ce couplage n'est toutefois pas étonnant compte tenu de la nature d'isolant topologique cristalline de ce composé et de l'inversion des états au niveau du gap au point L (cf. Chapitre II).

Les modifications engendrées sur les courbes de dispersion par la prise en compte du couplage spin-orbite se reflète sur la densité d'états électroniques partielles et totales (Figures V. 21a et V.21b). La levée de dégénérescence a notamment une influence significative sur les états de valence situés près du gap. Notons que l'ensemble de ces résultats sont en excellent accord avec ceux de la littérature obtenus par d'autres méthodes de calculs numériques [12] [13] [14] [15].

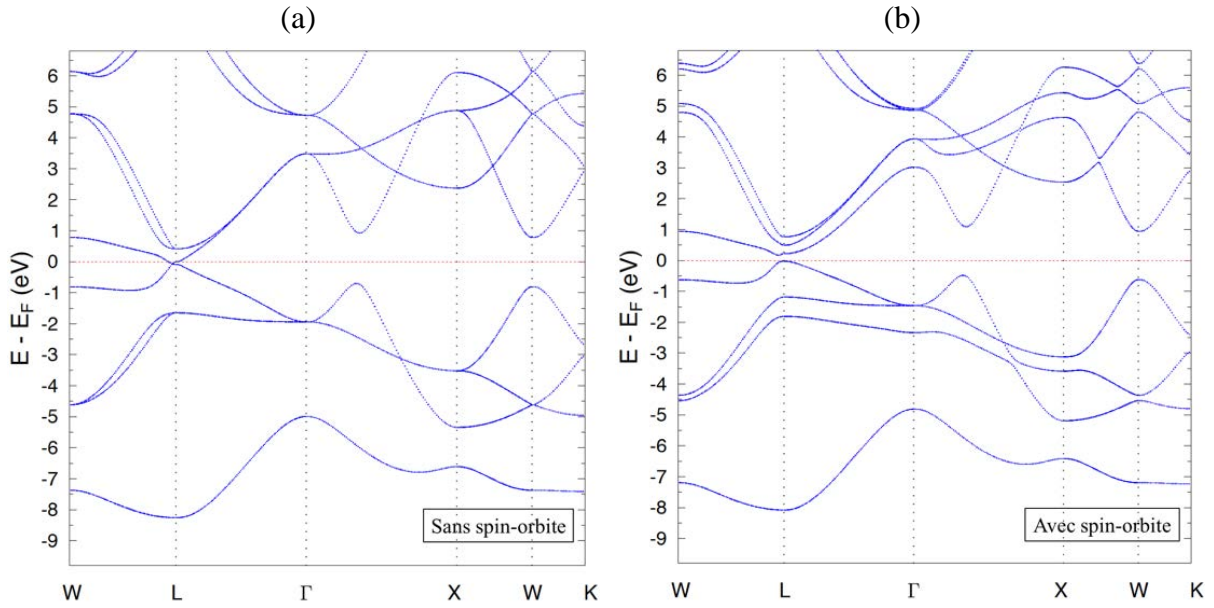


Figure V. 20. Courbes de dispersion selon les directions de hautes symétrie (L , Γ , X , W et K) du composé stœchiométrique cubique SnTe (a) sans couplage spin-orbite et (b) avec couplage spin-orbite. La ligne en pointillés rouges indique la position du niveau de Fermi (E_F est arbitrairement fixé à zéro).

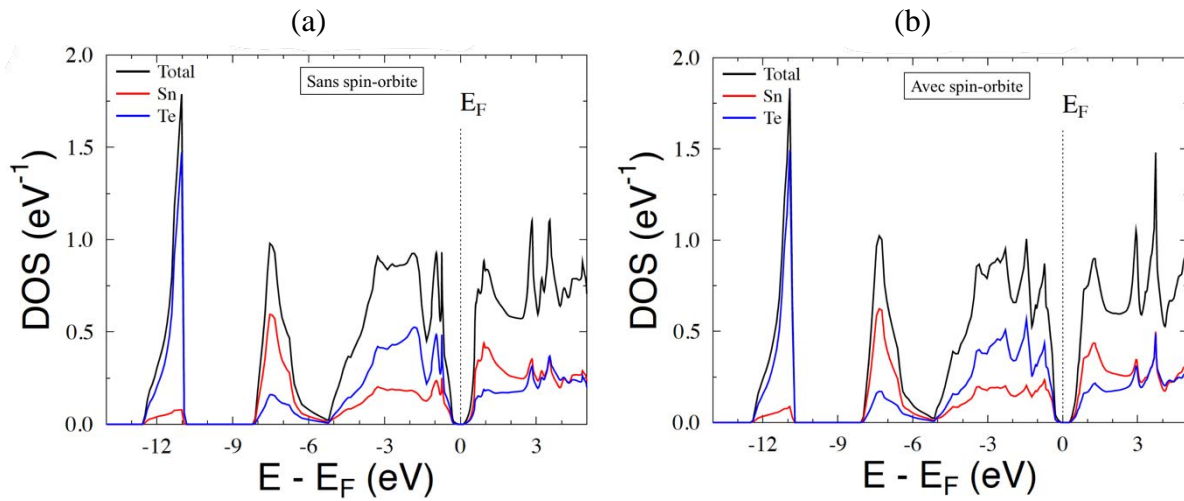


Figure V. 21. Densités d'états électroniques (a) sans couplage spin-orbite et (b) avec couplage spin-orbite.

Ces calculs montrent bien la présence de deux maxima de bande de valence aux points L (bande de valence légère) et le long de la direction Γ - X (bande de valence lourde). Ces deux maxima sont séparés de 0,43 eV, valeur qui est légèrement supérieure aux valeurs expérimentales [16] [4]. Le gap d'énergie est direct et est estimé à environ 0,18 eV. Cette valeur est en bon accord avec les résultats expérimentaux de la littérature [16] [4] [17].

Les propriétés de transport électronique de SnTe sont gouvernées par ces deux bandes de valence, légère et lourde, mais également par les défauts majoritaires. Il est donc essentiel de mieux comprendre l'effet des défauts cristallins sur la nature des états électroniques qui forment ces bandes. Pour ce faire, des calculs de densité d'états électroniques ont été menés en prenant en compte différent type de défaut possible dans la structure : des lacunes sur le site de l'étain ou du tellure et des défauts d'antisite c'est-à-dire la présence d'un atome d'étain sur le site du tellure et vice versa. Ces calculs, menés avec la méthode KKR-CPA, ne prennent pas en revanche le couplage spin-orbite en considération (la méthode KKR-CPA-SO est encore à l'heure actuelle en cours de développement). L'analyse des résultats que nous allons présenter dans la suite sera donc essentiellement qualitative.

Les densités d'état calculées pour le composé SnTe avec deux concentrations de lacunes sur le site d'étain (0,1% et 1%) sont illustrées Figures V. 22a et V.22b. Par souci de clarté, l'analyse se limite à une gamme d'énergie restreinte (quelques eV) située de part et d'autres du niveau de Fermi.

Pour le composé $\text{Sn}_{1-\delta}\text{Te}$ (0,1%), le niveau de Fermi est très proche du sommet des bandes de valence et s'est légèrement décalé vers l'intérieur de ces dernières (Figure V. 22a). Lorsque la concentration de lacunes d'étain augmente (1%), le niveau de Fermi se décale davantage vers l'intérieur des bandes de valence. Ces résultats montrent que les lacunes d'étain se comportent comme des défauts accepteurs conduisant à un passage progressif d'un comportement semi-conducteur à un comportement métallique de type p . Cette modulation des propriétés électriques est en parfait accord avec nos résultats expérimentaux.

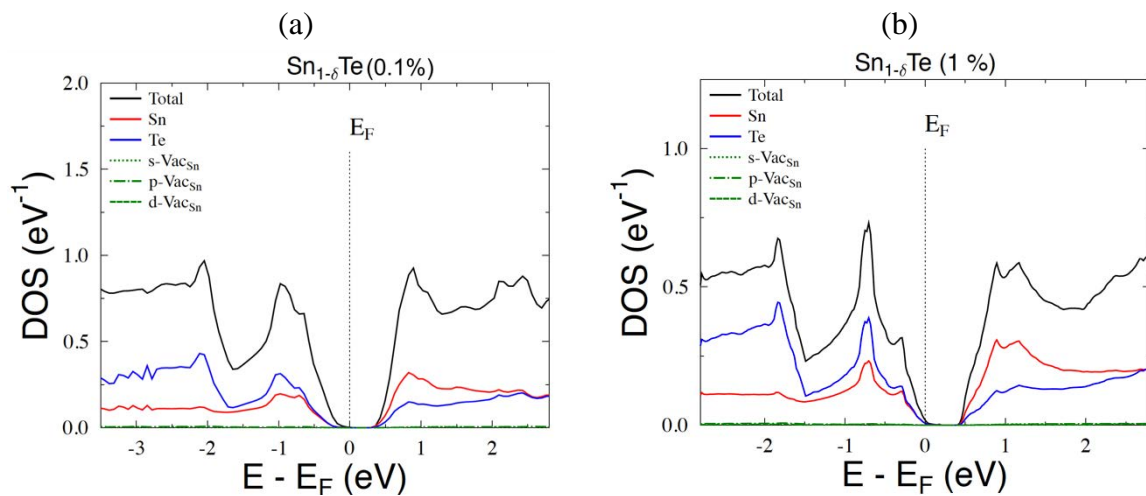


Figure V. 22. Densités d'états totale et partielle du composé SnTe avec (a) 0,1 % et (b) 1% de lacunes sur le site d'étain.

La présence de lacunes sur le site du tellure (0,1 %, Figure V. 23) conduit à une tendance opposée avec un décalage du niveau de Fermi vers les bandes de conduction et la création d'états dans le gap. Ces résultats indiquent que les lacunes de tellure se comporteraient donc comme des défauts donneurs rendant possible le passage vers un état semi-conducteur de type n . Cependant, comme nous l'avons déjà souligné et comme nous verrons plus loin, il n'est pas possible expérimentalement d'obtenir une conduction de type n . Par conséquent, les seuls défauts envisageables sont les lacunes acceptrices d'étain.

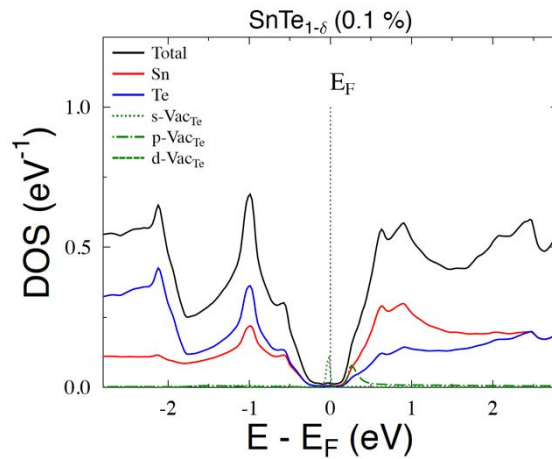


Figure V. 23. Densités d'états totale et partielle du composé SnTe avec 0,1 % de lacunes sur le site du tellure.

Les Figures V. 24a et V.24b montrent la densité d'états électroniques totales et partielles du composé SnTe contenant des défauts d'antisites d'étain et de tellure, respectivement. Nous remarquons que la forme générale de la densité totale dans les deux cas est similaire indiquant une évolution relativement rigide de la structure de bande au voisinage de E_F . Dans le cas des défauts d'antisite Sn, le chevauchement des densités d'états partielles de Sn et de Te (états $5p$) est très important au voisinage du niveau de Fermi puisque les deux contributions ne peuvent pas être distinguées par le calcul. Ceci reflète probablement l'extension spatiale plus large des états p du tellure par rapport à ceux de l'étain. L'excès de tellure dans la structure (Te sur le site de Sn) se traduit par un caractère métallique (gap nul) et des états dans le gap engendré par ces défauts (Figure V. 24a). Dans le cas inverse (Sn sur le site du Te), le niveau de Fermi E_F se positionne dans la bande de valence traduisant un caractère métallique de type p (Figure V. 24b) comme dans le cas des lacunes d'étain. Ce type de défaut engendre également des états qui viennent cette fois-ci se positionner au sommet des bandes de valence et ne semblent donc pas fermer le gap. D'après les résultats de la littérature, l'existence de défauts d'antisites dans

les composés SnTe est peu probable étant donné la forte ionicité des liaisons chimiques et la différence de taille atomique entre le Sn et le Te [18] [19] [20]. Cette hypothèse est en accord avec les calculs théoriques d'énergie de formation de ces différents défauts indiquant que les lacunes de Sn sont les défauts majoritaires dans SnTe [21].

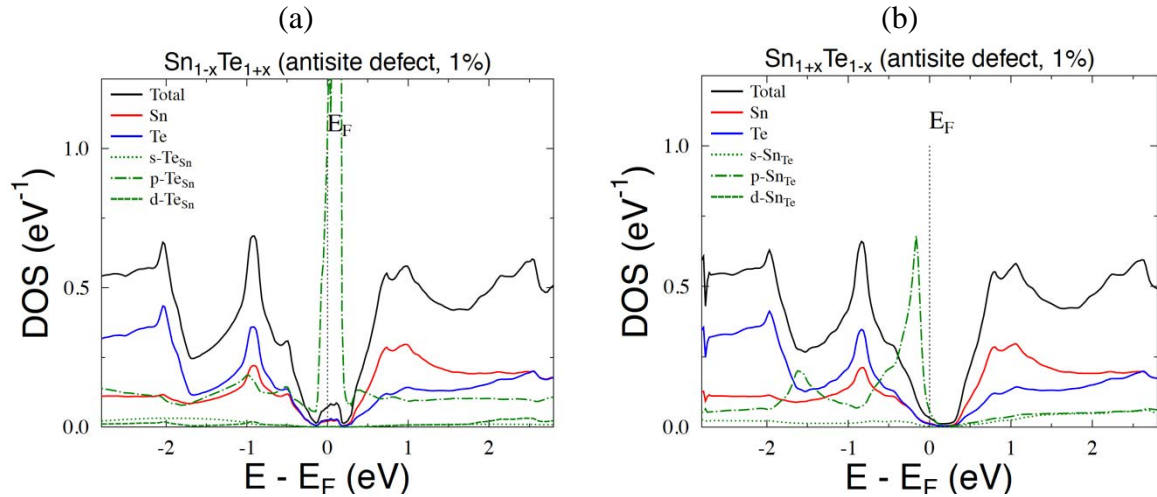


Figure V. 24. Densités d'états totale et partielle du composé SnTe contenant des défauts d'antisite (a) Te/Sn et (b) Sn/Te.

Nos calculs, réalisés à l'aide de la méthode KKR-CPA, se révèlent par conséquent être en parfait accord avec les calculs réalisés dans ces études précédentes. De plus, ils confirment la présence de deux bandes de valence qui peuvent contribuer au transport électrique dans ce composé en accord avec les résultats expérimentaux. Les calculs menés pour différents types de défauts sont également cohérents avec le fait, largement accepté dans la littérature, que les défauts majoritaires dans SnTe sont des lacunes d'étain conférant à ce matériau sa nature métallique de type p observée expérimentalement.

II.3.2. Modèle à deux bandes de valence

Afin de mieux comprendre l'évolution complexe du pouvoir thermoélectrique (qui a été mise en évidence auparavant) en fonction de la concentration de trous dans les composés SnTe, nous allons présenter dans cette partie la modélisation du transport dans ces matériaux par un modèle prenant en compte la contribution de deux bandes de valence. Ce modèle, originellement développé par Brebrick *et coll.* [22], repose sur des équations qui sont solutions de l'équation de transport de Boltzmann utilisées avec succès dans de nombreuses familles de

matériaux thermoélectriques. Dans ce modèle, la bande de valence légère est considérée comme non parabolique (la masse effective de densité d'états dépend de la concentration de trous) et la bande de valence lourde est supposée être parabolique (la masse effective de densité d'états est indépendante de la concentration de trous). En admettant que la diffusion des trous est uniquement assurée par les phonons acoustiques, le pouvoir thermoélectrique et la conductivité électrique dans un système à deux bandes de valence non dégénérées s'expriment selon les équations suivantes [23] :

$$S = \frac{S_{lh}\sigma_{lh} + S_{hh}\sigma_{hh}}{\sigma_{lh} + \sigma_{hh}}$$

$$\sigma = \sigma_{lh} + \sigma_{hh} = p_{lh}\mu_{lh}e + p_{hh}\mu_{hh}e$$

Les notations *lh* et *hh* désignent les trous légers (*light holes*) et les trous lourds (*heavy holes*), respectivement, p est la concentration de trous, μ est la mobilité des trous et e est la charge élémentaire.

Les paramètres liés à la bande de valence légère s'expriment de façon similaires à un modèle à une bande non parabolique :

$$S_{lh} = \frac{k_B}{e} \left[\frac{{}^1L_{-2}^1}{{}^0L_{-2}^1} - (\eta, \alpha) \right]$$

$$\eta = \frac{E_F}{k_B T}$$

$$\alpha = \frac{k_B T}{E_g}$$

où η est le potentiel chimique réduit, k_B est la constante de Boltzmann, E_F est l'énergie de Fermi, α est le paramètre de non parabolicité ($\alpha = 0$ dans le cas d'une bande parabolique) et E_g est l'énergie de la bande interdite.

La concentration de trous dans la bande légère p_{lh} s'exprime quant à elle par la relation suivante:

$$p_{lh} = \frac{4\pi(2k_B T)^{3/2}}{\hbar^3} (m_{lh}^*)^{3/2} {}^0L_0^{3/2}(\eta, \alpha)$$

où m_{lh}^* est la masse effective de densités d'états, \hbar est la constante de Plank et T est la température. m_{lh}^* est liée à la masse effective de bande m_b^* via le nombre de vallée N_V :

$$m_{lh}^* = (N_V)^{2/3} m_b^* = (N_V)^{2/3} [(m_{\perp}^*)^2 m_{\parallel}^*]^{1/3}$$

$$m_l^* = 3 \left(\frac{2}{m_{\perp}^*} + \frac{1}{m_{\parallel}^*} \right)^{-1}$$

où $N_V = 4$ pour la bande de valence légère et $N_V = 12$ pour la bande de valence lourde (valeurs similaires à celles de PbTe). m_l^* est la masse effective inertielle, qui est gouvernée par la masse effective de bande dans les deux directions principales des ellipsoïdes m_{\perp}^* et m_{\parallel}^* , et qui est égale à environ $0,21m_e$ pour SnTe (cette valeur correspond à une moyenne des valeurs obtenues par différents auteurs).

La mobilité des trous dans la bande légère μ_{lh} est donnée par la relation :

$$\mu_{lh} = \frac{2\pi\hbar^4 e C_l}{m_l^* (2m_b^* k_B T)^{3/2} E_{def}^2} \frac{3 {}^0L_{-2}^1}{{}^0L_0^{3/2}}$$

$$\text{avec } C_l = v_l^2 d$$

où v_l est la vitesse du son longitudinale, d est la densité, E_{def} est une combinaison des potentiels de déformation acoustique dans un système multivallées qui décrit la diffusion des porteurs de charge par les phonons acoustiques. Les valeurs de E_{def} et de C_l n'étant pas connues avec précision pour SnTe, nous avons pris en première approximation les valeurs déterminées pour le composé PbS (des valeurs similaires ont été obtenues pour PbTe et PbSe), c'est-à-dire $E_{def} = 25$ eV et $C_l = 111$ GPa [24] [25].

Le facteur de Hall dans la bande légère r_{lh} vaut :

$$r_{lh} = \frac{3K(K+2)}{(2K+1)^2} \frac{{}^0L_{-4}^{1/2} {}^0L_0^{3/2}}{({}^0L_{-2}^1)^2}$$

$$p = r_{lh} p_{lh} = \frac{r_{lh}}{e R_{Hlh}}$$

$$K = \frac{m_{\parallel}^*}{m_{\perp}^*}$$

Pour SnTe, nous avons pris la valeur admise pour PbTe, c'est-à-dire $K = 4$ [24].

Enfin, le nombre de Lorenz dans la bande légère L_{lh} est donnée par l'expression :

$$L_{lh} = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \left[\frac{{}^2L_{-2}^1}{{}^0L_{-2}^1} - \left(\frac{{}^1L_{-2}^1}{{}^0L_{-2}^1}\right)^2 \right]$$

Dans les équations ci-dessus, les intégrales de Fermi généralisées ${}^nL_k^m$ sont définies par :

$${}^nL_l^m = \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right) \varepsilon^n (\varepsilon + \alpha \varepsilon^2)^m (1 + 2\alpha \varepsilon)^l d\varepsilon$$

où f est la fonction de distribution des porteurs de charge c'est-à-dire la fonction de Fermi-Dirac et ε est l'énergie réduite $\varepsilon = E/k_B T$. Les valeurs des coefficients n , l et m dans les relations précédentes correspondent à une diffusion des trous par les phonons acoustiques.

Pour la bande de valence lourde, ces mêmes paramètres s'expriment par les relations issues d'un modèle à une bande parabolique mais qui sont modifiées pour prendre en compte la différence d'énergie entre cette bande et la bande de valence légère :

$$S_{hh} = \frac{k_B}{e} \left[\frac{2L_1}{L_0} - (\eta - \Delta_v, 0) \right]$$

$$\Delta_v = \frac{\Delta E}{k_B T}$$

où L_0 et L_1 sont les intégrales de Fermi, Δ_v est l'énergie réduite entre les sommets des deux bandes de valence et ΔE est l'énergie entre les deux sommets des bandes de valence. Les autres paramètres sont donnés par les expressions suivantes :

$$p_{hh} = \frac{4\pi(2k_B T)^{3/2}}{\hbar^3} (m_{hh}^*)^{3/2} L_{1/2}(\eta - \Delta_v, 0)$$

$$\mu_{hh} = \mu_0 \frac{L_{-1/2}}{2L_0}$$

$$r_{hh} = \frac{3}{2} L_{1/2} \frac{L_{-1/2}}{2L_0^2}$$

$$L_{hh} = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \frac{3F_0 F_2 - 4F_1^2}{F_0^2}$$

Le coefficient de Hall R_H et le pouvoir thermoélectrique S totaux du système à deux bandes sont alors donnés par les relations suivantes :

$$R_H = \frac{R_{Hlh}\sigma_{lh}^2 + R_{Hhh}\sigma_{hh}^2}{(\sigma_{lh} + \sigma_{hh})^2}$$

$$S = \frac{k_B \xi \left({}^1L_{-2}^1(\eta, \alpha) - \eta^0 L_{-2}^1(\eta, \alpha) \right) + \left({}^1L_{-2}^1(\eta - \Delta_v, 0) - (\eta - \Delta_v)^0 L_{-2}^1(\eta - \Delta_v, 0) \right)}{e \left(\xi L_{-2}^1(\eta, \alpha) + {}^0L_{-2}^1(\eta - \Delta_v, 0) \right)}$$

$$\xi = E_{def}^2 \frac{m_{hh}^*}{m_{lh}^*}$$

La concentration de trous apparente p_H s'exprime dans ce cas par la relation :

$$p_H = \frac{(bp_{lh} + p_{hh})^2}{r_{lh}b^2p_{lh} + r_{hh}p_{hh}}$$

$$\text{avec } b = \frac{\mu_{lh}}{\mu_{hh}}$$

Afin de construire la courbe représentant la dépendance du pouvoir thermoélectrique en fonction de la concentration de trous à 300 K, nous avons dans un premier temps considéré les paramètres utilisés par Brebrick *et coll.* [22] :

E_g	ΔE	m_{lh}^*	m_{hh}^*	E_{def}	b
0,18 eV	0,35 eV	0,168 m_e	1,92 m_e	0,5	4

Comme le montre la Figure V. 25, ce modèle conduit à une variation non-monotone de S en fonction de p_H . Pour de faible concentration en trous (zone I), le potentiel chimique est proche du sommet de la bande de valence légère donnant lieu à un comportement semi-

conducteur de type p avec des valeurs élevées du pouvoir thermoélectrique. Dans cette région, la diminution de S avec l'augmentation de p_H est celle attendue dans un modèle à une seule bande parabolique. On retrouve ainsi un résultat bien connu : une concentration de porteurs de charge élevée conduit à de faibles valeurs du pouvoir thermoélectrique (entre 5 et $10 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ pour une concentration en trous de l'ordre de 1 à $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) et à des échantillons ayant un caractère métallique. En revanche, pour des concentrations de trous supérieures à environ $1 - 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, le pouvoir thermoélectrique ne diminue plus mais commence à réaugmenter significativement (zone II). De manière remarquable, S devient maximum pour des concentrations de trous p_H comprises entre 6 et $7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Ce phénomène est dû à la présence de la deuxième bande de valence lourde et ne peut pas apparaître dans le cadre d'un modèle à une seule bande. Au-delà d'une concentration de l'ordre de $7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (zone III), les valeurs du pouvoir thermoélectrique diminuent à nouveau avec l'augmentation de la concentration de trous. Dans cette zone, les deux bandes contribuent au transport électrique mais les échantillons présentent des valeurs plus faibles de S du fait de la concentration de trous élevée. Ce modèle montre que la présence d'une seconde bande permet de conserver des valeurs élevées du pouvoir thermoélectrique malgré la présence d'une concentration élevée en trous. Comme nous le verrons dans la suite de cette partie, cette conclusion reste valable à haute température.

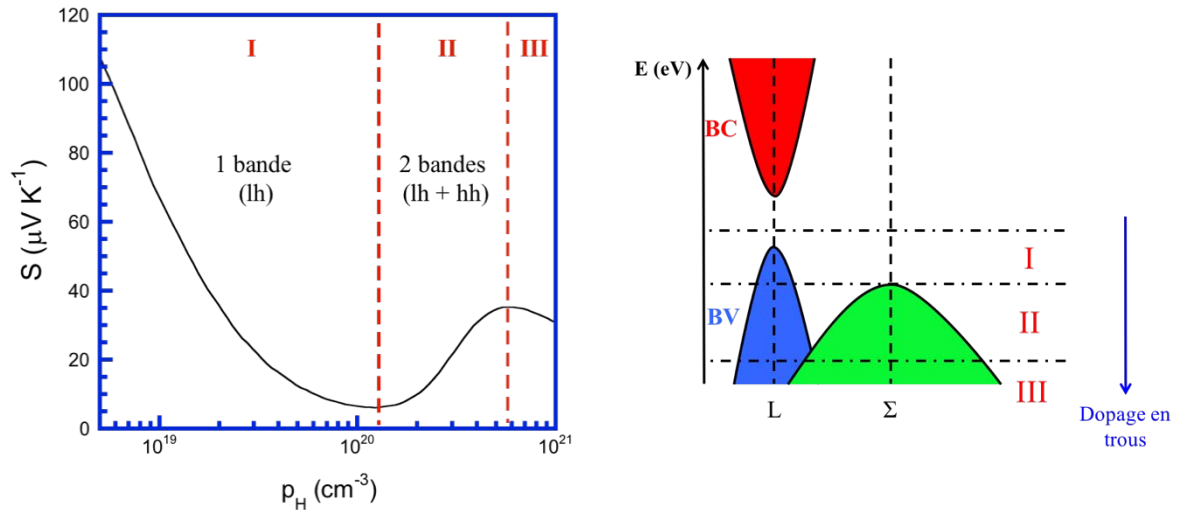


Figure V. 25. Courbe de Pisarenko calculée à 300 K dans le composé SnTe à partir du modèle à deux bandes de valence non dégénérées avec $E_g = 0,18 \text{ eV}$, $\Delta E = 0,35 \text{ eV}$, $m_{lh}^* = 0,168 m_e$, $m_{hh}^* = 1,92 m_e$, $E_{def} = 0,5$, et $b = 4$.

La Figure V. 26 montre que ce modèle permet de rendre compte de la variation des valeurs du pouvoir thermoélectrique mesurées à 300 K en fonction de p_H pour nos échantillons Sn_{1+x}Te .

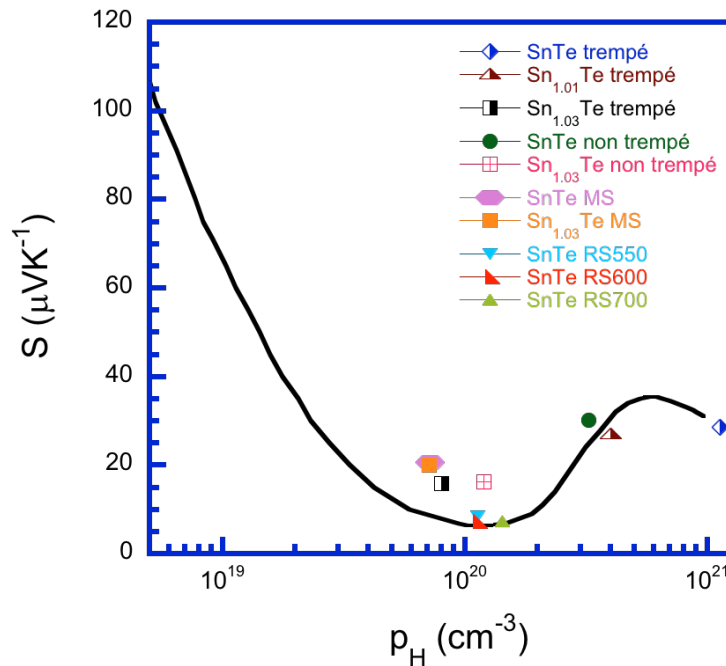


Figure V. 26. Les valeurs de S en fonction de p_H mesurées à 300 K dans les composés Sn_{1+x}Te sont représentées avec la courbe de Pisarenko calculée à partir du modèle à deux bandes de valence non dégénérées.

Les valeurs du pouvoir thermoélectrique des composés SnTe (saturés, trempé et non trempé) ainsi que $\text{Sn}_{1,01}\text{Te}$ trempé sont en excellent accord avec la courbe théorique dans un intervalle de concentration en trous étendu allant de 10^{20} jusqu'à 10^{21} cm^{-3} . En revanche, l'ensemble des échantillons avec un excès d'étain $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ et les échantillons préparés par melt-spinning (MS) présentent des pouvoirs thermoélectriques légèrement plus élevés que ceux de la courbe théorique (Figure V. 26). Quelle peut être l'origine de ce désaccord ? Principalement deux hypothèses peuvent expliquer ce résultat : la première consiste à considérer qu'un ou plusieurs paramètre(s) de structure de bande utilisé(s) pour calculer la courbe théorique n'est (ne sont) pas approprié(s) pour de faibles concentrations de trous. Nous pouvons en effet supposer que certains de ces paramètres sont susceptibles de varier avec la concentration de trous comme par exemple la différence ΔE ou la masse effective de densité d'états m_{lh}^* . Dans ce cas, il semble naturel qu'un seul jeu de valeurs fixes ne permet pas de rendre compte de l'ensemble des données expérimentales. La deuxième hypothèse concerne le mécanisme de diffusion des trous supposée dans ce modèle être dominée par les phonons acoustiques. Les mesures d'effet Hall ont en effet indiqué une dépendance en température de la mobilité de Hall

qui s'écarte d'une loi en $T^{-3/2}$ (système non dégénéré) ou T^{-1} (système dégénéré) attendue lorsque les trous sont diffusés par les phonons acoustiques. Il est par conséquent envisageable qu'à de faibles concentrations de trous, un autre mécanisme de diffusion intervient. Le caractère iono-covalent des liaisons chimiques dans SnTe laisse penser qu'une diffusion des trous par les phonons optiques polaires pourraient jouer un rôle important. Dans un tel cas, la présence de ce mécanisme affecterait le temps de relaxation qui entre dans les relations précédentes.

Afin de tester cette seconde hypothèse, nous avons utilisé un modèle généralisé prenant en compte à la fois une diffusion des trous par les phonons acoustiques et par les phonons optiques polaires. Afin de simplifier un peu cette analyse, nous avons dans un premier temps considéré un modèle à une seule bande non parabolique permettant de déterminer l'évolution de la courbe de Pisarenko dans la zone I.

Le temps de relaxation associé à une diffusion par les phonons acoustiques (cette relation prend également en compte la diffusion par les phonons optiques non polaires) s'exprime en fonction de l'énergie réduite $\varepsilon = E/k_B T$:

$$\tau_{ac} = \frac{\pi \hbar^4 C_l N_V}{\sqrt{2} m_a^{*3/2} (k_B T)^{3/2} E_{def}^2} (\varepsilon + \varepsilon^2 \alpha)^{-1/2} (1 + 2\varepsilon \alpha)^{-1} \left[1 - \frac{8\alpha(\varepsilon + \varepsilon^2 \alpha)}{3(1 + \varepsilon \alpha)} \right]^{-1}$$

Le temps de relaxation pour la diffusion par les phonons optiques polaires est donné par la relation suivante :

$$\tau_{po} = \frac{4\pi \hbar^2 \varepsilon^{1/2} N_V^{2/3}}{\sqrt{2} m_a^{*1/2} (k_B T)^{1/2} e^2 (\varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_0^{-1})} (1 + 2\varepsilon \alpha)^{-1} (1 + \varepsilon \alpha)^{1/2} \left\{ \left[1 - \delta \ln \left(1 + \frac{1}{\delta} \right) \right] - \frac{2\alpha \varepsilon (1 + \varepsilon \alpha)}{(1 + 2\varepsilon \alpha)^2} \left[1 - 2\delta + 2\delta^2 \ln \left(1 + \frac{1}{\delta} \right) \right] \right\}^{-1}$$

où ε_∞ et ε_0 sont les constantes diélectriques (exprimées en $F.m^{-1}$) à haute fréquence et statique, respectivement. Les valeurs de ces deux constantes ont été prises égales à 15 et 1700, respectivement [5]. Dans l'expression précédente, δ est une fonction de l'énergie réduite ε :

$$\delta(\varepsilon) = \frac{e^2 m_a^{*1/2} N_V^{2/3}}{\sqrt{2} \varepsilon (k_B T)^{1/2} \pi \hbar \varepsilon_\infty} (1 + \varepsilon \alpha)^{-1} (L_1^{1/2})$$

Avec ces deux mécanismes, le temps de relaxation totale est égal à :

$$\tau_{total}^{-1} = \tau_{ac}^{-1} + \tau_{p0}^{-1}$$

A partir de cette expression du temps de relaxation, les différents paramètres de transport peuvent être exprimés :

$$p = \frac{(2m_d^* k_B T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right) \varepsilon^{3/2} (1 + \varepsilon\alpha)^{3/2} d\varepsilon$$

$$\mu = \frac{e \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right) \tau_{total}(\varepsilon) (\varepsilon + \alpha\varepsilon^2)^{3/2} (1 + 2\varepsilon\alpha)^{-1} d\varepsilon}{m_I^* \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right) (\varepsilon + \alpha\varepsilon^2)^{3/2} d\varepsilon}$$

$$S = \frac{k_B}{e} \left(\frac{\int_0^\infty \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right) \tau_{total}(\varepsilon) \varepsilon^{5/2} (1 + \alpha\varepsilon)^{3/2} (1 + 2\varepsilon\alpha)^{-1} d\varepsilon}{\int_0^\infty \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right) \tau_{total}(\varepsilon) \varepsilon^{3/2} (1 + \alpha\varepsilon)^{3/2} (1 + 2\varepsilon\alpha)^{-1} d\varepsilon} \right)$$

r_H

$$= \frac{3K(K+2)}{(2K+1)^2} \left(\frac{\int_0^\infty \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right) \tau_{total}(\varepsilon)^2 \varepsilon^{3/2} (1 + \alpha\varepsilon)^{3/2} (1 + 2\varepsilon\alpha)^{-2} d\varepsilon \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right) (\varepsilon + \alpha\varepsilon^2)^{3/2} d\varepsilon}{\left(\int_0^\infty \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right) \tau_{total}(\varepsilon) \varepsilon^{3/2} (1 + \alpha\varepsilon)^{3/2} (1 + 2\varepsilon\alpha)^{-1} d\varepsilon \right)^2} \right)$$

$$L = \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \left[\left(\frac{\int_0^\infty \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right) \tau_{total}(\varepsilon) \varepsilon^{7/2} (1 + \alpha\varepsilon)^{3/2} (1 + 2\varepsilon\alpha)^{-1} d\varepsilon}{\int_0^\infty \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right) \tau_{total}(\varepsilon) \varepsilon^{3/2} (1 + \alpha\varepsilon)^{3/2} (1 + 2\varepsilon\alpha)^{-1} d\varepsilon} \right) - \left(\frac{\int_0^\infty \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right) \tau_{total}(\varepsilon) \varepsilon^{5/2} (1 + \alpha\varepsilon)^{3/2} (1 + 2\varepsilon\alpha)^{-1} d\varepsilon}{\int_0^\infty \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right) \tau_{total}(\varepsilon) \varepsilon^{3/2} (1 + \alpha\varepsilon)^{3/2} (1 + 2\varepsilon\alpha)^{-1} d\varepsilon} \right)^2 \right]$$

Les courbes théoriques calculées à partir de ces équations ainsi que la dépendance de la mobilité en fonction de la concentration de trous sont représentées Figures V. 27 et V.28.

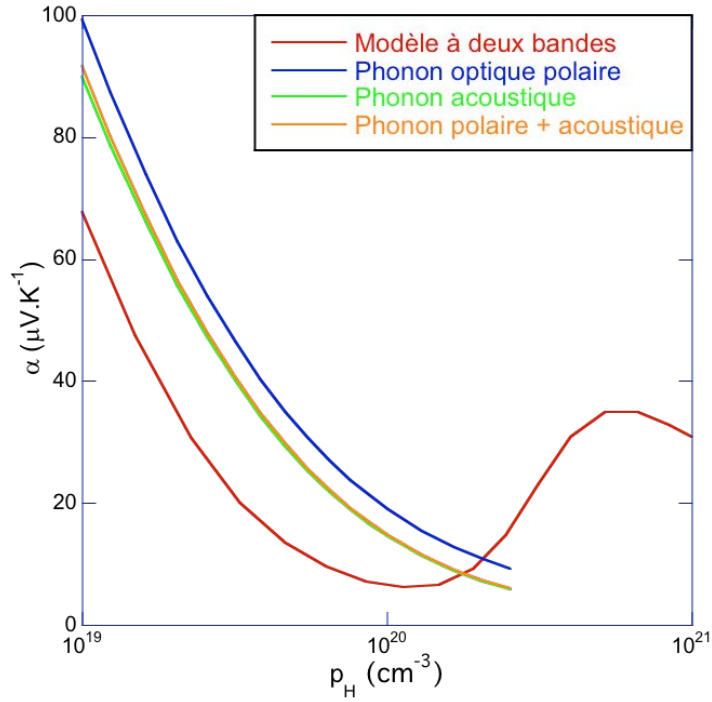


Figure V. 27. Courbes de Pisarenko calculées à partir du modèle à deux bandes de valence (en rouge) et en tenant compte des relations du temps de relaxation pour la diffusion par les phonons acoustiques (en vert), par les phonons polaires (en bleu) et par les deux mécanismes (en orange).

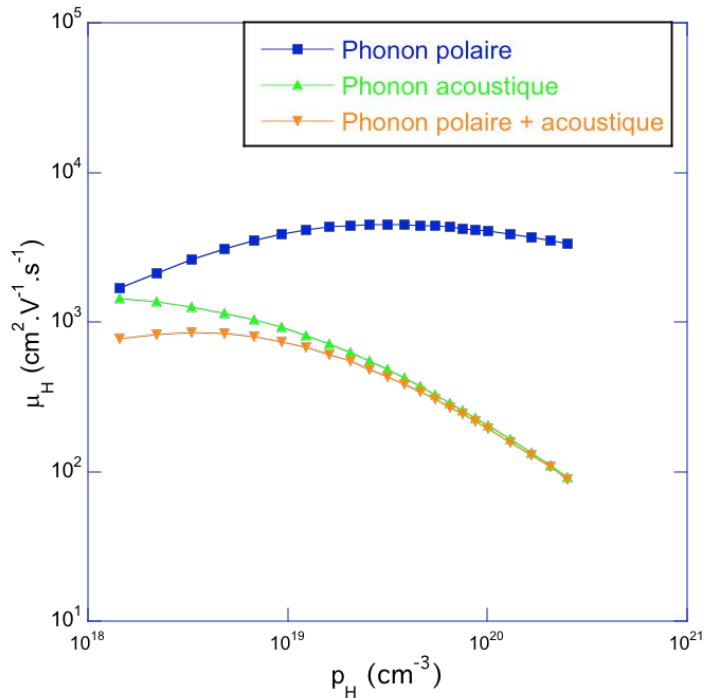


Figure V. 28. Mobilité de Hall calculée en tenant compte des relations du temps de relaxation pour la diffusion par les phonons acoustiques (en vert), par les phonons polaires (en bleu) et par les deux mécanismes (en orange). Aux concentrations de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} , la diffusion des trous est dominée par les phonons acoustiques.

Comme nous pouvons le constater sur cette Figure, si la prise en compte de ces mécanismes a tendance à décaler la courbe vers de plus hautes valeurs de pouvoir thermoélectrique, la diffusion par les phonons optiques polaires ne jouent qu'un rôle mineur par rapport aux phonons acoustiques sur cette gamme de concentration. Une conclusion similaire émerge de la dépendance de la mobilité en fonction de la concentration en trous (cf. Figure V. 28). Ces résultats sont par conséquent similaires à ceux obtenus pour le composé PbS [23] pour lequel la diffusion par les phonons optiques polaires ne joue un rôle prépondérant que pour des concentrations de porteurs de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} , concentrations inatteignables dans les composés Sn_{1+x}Te qu'ils soient substitués ou non. Ainsi, une modification des mécanismes de diffusion des trous pour les plus faibles concentrations de trous ne permet pas d'expliquer le désaccord entre la courbe théorique et nos données expérimentales.

Face à ce constat, nous penchons par conséquent pour la première hypothèse que nous avons formulée, c'est-à-dire que les paramètres de bande utilisés pour calculer la courbe théorique ne sont pas indépendants de la concentration de trous, tout du moins pour des concentrations de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} . Afin de mieux comprendre l'influence de ces différents paramètres sur la courbe de Pisarenko, nous avons étudié de manière systématique l'effet de la variation d'un seul paramètre de bande (E_g , ΔE , m_{lh}^* ou m_{hh}^*) à 300 K sur cette courbe à partir des valeurs utilisées initialement dans ce modèle. Nous avons également déterminé l'évolution en température de cette courbe en considérant les dépendances en températures de certains paramètres déterminées dans la littérature. Du fait de l'interdépendance de nombreux paramètres, nous avons supposé que la variation de la valeur du ratio E_{def} entre les potentiels de déformation acoustiques ainsi que celle du ratio b entre les mobilités des trous dans les deux bandes de valences n'ont pas d'influence significative sur cette courbe. Ces deux hypothèses sont justifiées par des calculs de cette courbe en faisant varier ces paramètres. Des valeurs non physiques sont dans ce cas requises pour engendrer des variations significatives de la courbe de Pisarenko.

Commençons tout d'abord notre étude par l'influence de la valeur de la bande interdite E_g . Les résultats sont représentés avec la courbe initiale (en bleue) Figure V. 29. La valeur du gap est liée directement au facteur de non parabolicité $\alpha = \frac{k_B T}{E_g}$ de la bande de valence légère. La diminution de E_g augmente non seulement le maximum du pouvoir thermoélectrique jusqu'à $48 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ mais elle le décale également vers des concentrations en trous plus importantes et proches de $7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Dans le cas inverse, l'élargissement du gap (0,25 eV) diminue le

facteur α conduisant à une diminution des valeurs du pouvoir thermoélectrique et à un déplacement du maximum vers de plus faibles concentrations en trous.

Les Figures V. 30 et V.31 présentent les courbes de Pisarenko calculées pour différentes valeurs de masse effective de densité d'états m_{lh}^* et m_{hh}^* , respectivement. Une augmentation de m_{lh}^* ou m_{hh}^* conduit qualitativement au même phénomène, à savoir une augmentation de la valeur maximale du pouvoir thermoélectrique. De plus, dans les deux cas, l'influence de la seconde bande devient plus marquée conduisant à un pic plus étroit et à une diminution plus rapide de S au-delà de la concentration de trous optimale. Si dans les deux cas se retrouve le fait qu'une masse effective de densité d'états plus élevée conduit à une augmentation de S , la position du maximum dépend de la nature de la bande de valence impliquée. En effet, si une augmentation de m_{lh}^* décale le maximum vers des concentrations de trous au-delà de 10^{21} cm^{-3} , une augmentation de m_{hh}^* conduit à un décalage vers les plus faibles concentrations de trous. Une autre différence notable est qu'une augmentation de m_{lh}^* tend à décaler la courbe dans son intégralité vers les plus hautes concentrations de trous alors que l'augmentation de m_{hh}^* ne modifie que la partie de la courbe au-delà d'environ 10^{20} cm^{-3} . Ceci se comprend aisément puisque m_{lh}^* contrôle l'allure de la courbe dans la zone I (cf. Figure V. 25) alors que l'influence de m_{hh}^* ne se fait sentir que dans les zones II et III.

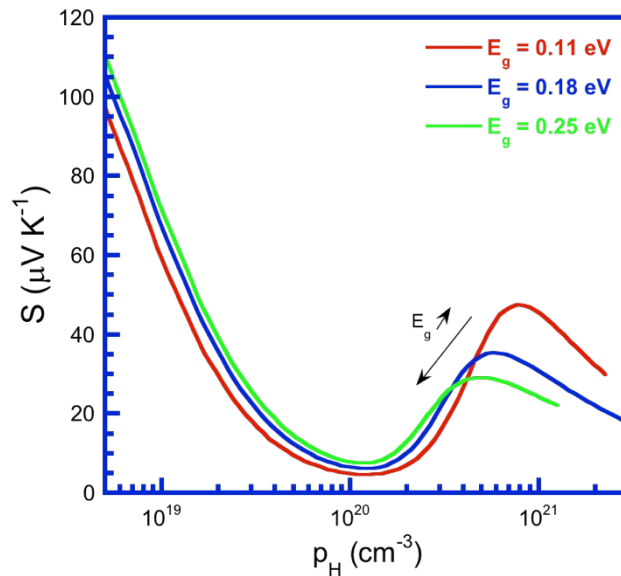


Figure V. 29. Courbes de Pisarenko calculées à partir du modèle à deux bandes de valence non dégénérées avec $0,11 \leq E_g \leq 0,25 \text{ eV}$, $\Delta E = 0,35 \text{ eV}$, $m_{lh}^* = 0,168 m_e$, $m_{hh}^* = 1,92 m_e$, $E_{def} = 0,5$, et $b = 4$.

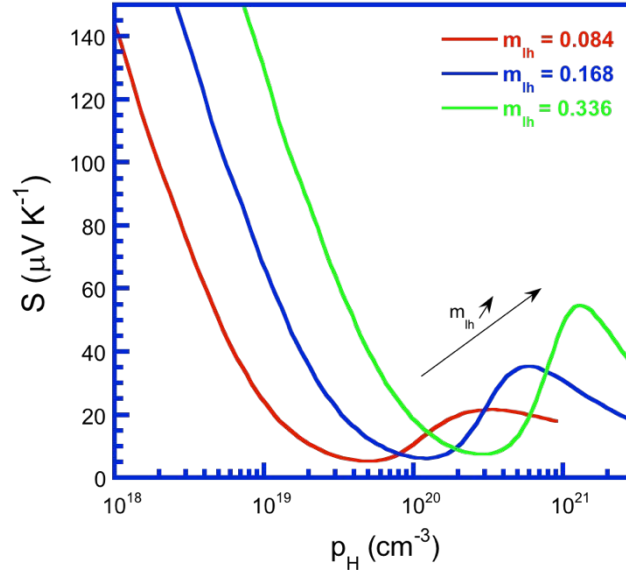


Figure V. 30. Courbes de Pisarenko calculées pour SnTe à partir du modèle à deux bandes de valence non dégénérées avec $0,084 m_e \leq m_{lh}^* \leq 0,336 m_e$, $\Delta E = 0,35 eV$, $E_g = 0,18 eV$, $m_{hh}^* = 1,92 m_e$, $E_{def} = 0,5$, et $b = 4$.

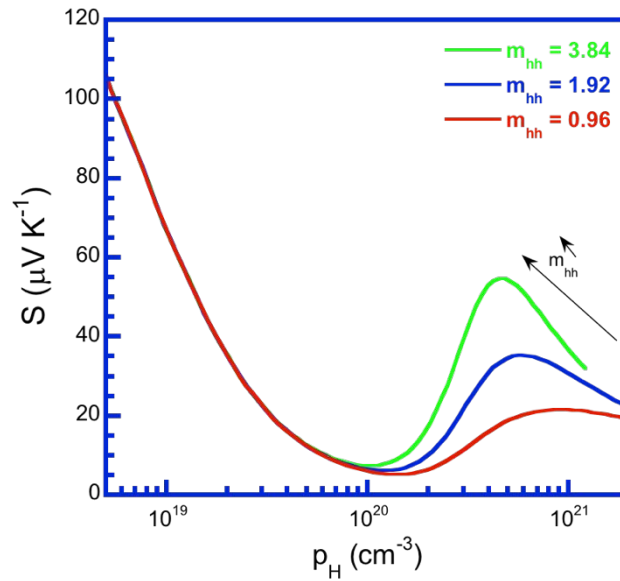


Figure V. 31. Courbes de Pisarenko calculées pour SnTe à partir du modèle à deux bandes de valence non dégénérées avec $0,96 m_e \leq m_{hh}^* \leq 3,84 m_e$, $\Delta E = 0,35 eV$, $E_g = 0,18 eV$, $m_{lh}^* = 0,168 m_e$, $E_{def} = 0,5$, et $b = 4$.

La position de la bande lourde par rapport à celle de la bande légère, quantifiée au travers du paramètre ΔE (ou encore $\Delta_v = \Delta E/k_B T$ si l'on considère l'énergie réduite), est un paramètre particulièrement important souvent invoqué dans la littérature pour expliquer l'influence

bénéfique d'un certain nombre d'élément en substitution dans SnTe tel que Mn par exemple [26]. Comme nous pouvons le voir sur la Figure V. 32, une diminution de ΔE tend à décaler le maximum du pouvoir thermoélectrique vers de plus faibles concentrations en trous. Cependant, ce décalage ne se fait pas au détriment de la valeur atteinte puisque celle-ci est très peu affectée par la diminution de ΔE et augmente même légèrement. Enfin, nous pouvons également noter que la gamme de concentrations sur laquelle des valeurs plus élevées de S sont observées tend à augmenter lorsque ΔE diminue. Cette convergence progressive des deux bandes de valence contribue par conséquent à maintenir des valeurs de pouvoir thermoélectrique élevées sur une gamme étendue de concentrations de trous allant de 10^{20} à 10^{21} cm^{-3} .

Le dernier paramètre dont nous avons étudié l'influence est la température. Pour ce faire, nous avons considéré les dépendances en température des paramètres ΔE , m_{lh}^* et m_{hh}^* déterminés dans la littérature en réalisant un fit de la dépendance du pouvoir thermoélectrique en fonction de la concentration de trous apparente mesurée par effet Hall à différentes températures. Les résultats, représentés Figure V. 33, montre que l'influence bénéfique de la seconde bande de valence est conservée à plus haute température du fait, notamment, de la diminution de ΔE avec la température qui joue un rôle similaire à celui observé Figure V. 32.

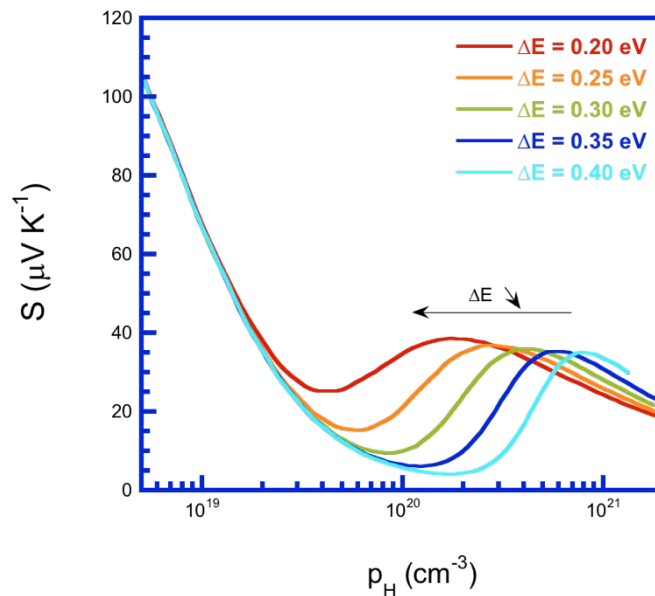


Figure V. 32. Courbes de Pisarenko calculées à partir du modèle à deux bandes de valence non dégénérées avec $0,2 \leq \Delta E \leq 0,4$ eV, $E_g = 0,18$ eV, $m_{lh}^* = 0,168 m_e$, $m_{hh}^* = 1,92 m_e$, $E_{def} = 0,5$, et $b = 4$.

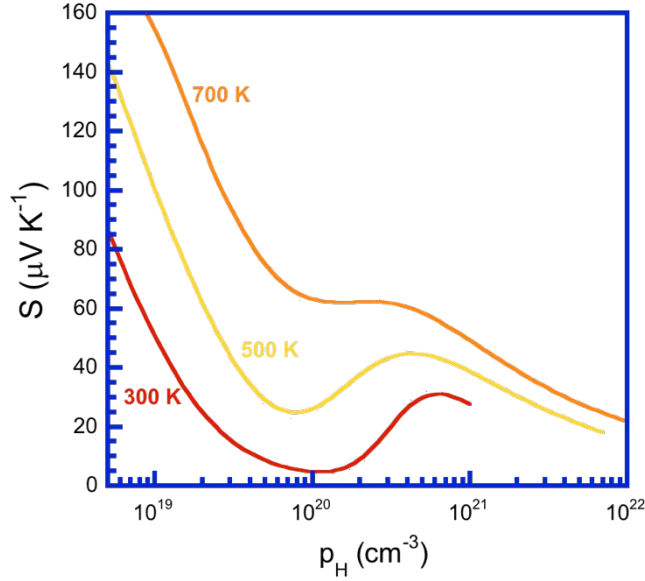


Figure V. 33. Isothermes du pouvoir thermoélectrique de SnTe en fonction de la concentration de porteurs de charge apparente pour $T = 300, 500$ et 700 K $E_g = 0,18$ eV, $\Delta E = 0,35$ eV, $m_{lh}^* = 0,168$ m_e , $m_{hh}^* = 1,92 m_e$, $E_{def} = 0,5$, et $b = 4$.

L'ensemble de ces résultats indiquent que la zone I et le début de la zone II sont principalement contrôlés par la position de la bande de valence lourde au travers du paramètre ΔE et de la masse effective de densité d'états m_{lh}^* . Il est donc possible que ces deux paramètres ne soient pas fixes mais dépendent de la concentration de lacunes présente dans le composé. Pour réfuter ou confirmer cette hypothèse, une étude théorique détaillée de ces paramètres pour différentes concentrations de lacunes serait néanmoins nécessaire.

II.3.3. Propriétés thermiques à basses température

La conductivité thermique de réseau peut se décrire simplement à partir de la théorie cinétique des gaz. Dans ce cas, la conductivité thermique de réseau est proportionnelle à la chaleur spécifique C_V , à la vitesse du son v et au libre parcours moyen des phonons l . Dans un cristal diélectrique parfait, la conductivité thermique dépend directement de la variation en température de C_V et de l (v peut généralement être considérée comme indépendante de la température en première approximation). A très basse température (de l'ordre de $0,1\theta_D$ où θ_D est la température de Debye), l n'est limité que par les dimensions géométriques de l'échantillon. Comme dans cette gamme de température C_V varie en T^3 , la conductivité thermique de réseau présente par conséquent la même dépendance en température.

Lorsque $T > \theta_D$, les collisions phonon-phonon (processus Umklapp) sont prépondérantes et la probabilité de ces interactions est proportionnelle au nombre de phonons. Comme ce nombre varie linéairement avec T , l varie comme l'inverse de la température. Dans ce régime, on s'attend donc à ce que la conductivité thermique de réseau varie également en T^{-1} . Entre ces deux régimes, un maximum apparaît généralement qualifié de maximum diélectrique ou encore de pic Umklapp. Les imperfections de la structure cristalline telles que les défauts ponctuels ou les impuretés sont susceptibles de diffuser fortement les phonons dont le principal effet est de diminuer ce maximum.

La variation en température observée pour nos échantillons Sn_{1+x}Te sont comparables à celles attendues pour un cristal diélectrique décrit dans le paragraphe précédent. Notons que nous n'avons pas observé la dépendance en T^3 car celle-ci se situe à plus basse température que 5 K. La valeur du maximum diélectrique observé à basse température est corrélé à la concentration de lacunes présente dans l'échantillon qui, comme nous l'avons vu dans les parties précédentes, dépend des conditions de préparation utilisées.

Afin d'approfondir l'analyse de ces résultats expérimentaux, nous avons modélisé la conductivité thermique de réseau de nos échantillons. Au préalable, il est nécessaire de soustraire la contribution électronique à la conductivité thermique via la loi de Wiedemann-Franz $\kappa_e = LT/\rho$. Cependant, la situation ici est compliquée par le fait que le nombre de Lorenz L dépend des mécanismes de diffusion et de la structure de bande du matériau. L'utilisation du modèle à deux bandes permet en principe de calculer ce nombre à 300 K et éventuellement sa dépendance en température. Si les valeurs obtenues par ce modèle fournissent une estimation raisonnable de la conductivité thermique de réseau pour les échantillons à faibles concentrations de trous, les valeurs obtenues dans le cas des échantillons présentant des concentrations plus élevées (c'est-à-dire ceux qui se situent dans les zones II et III) sont surestimées conduisant à des valeurs trop faibles de κ_r voire négatives à haute températures. Cette difficulté n'est cependant pas surprenante compte tenu de la présence de deux bandes de valence. En effet, dans un système multibande, la présence de plusieurs bandes induit un effet de filtrage qui tend à diminuer le nombre de Lorenz. Dans ce cas, les modèles de transport sont inadéquats pour estimer correctement ce nombre. Dans notre cas, nous avons contourné ce problème (tout du moins à basse température) en considérant un modèle à une seule bande parabolique. Des travaux récents ont montré que ce type de modèle permet une estimation raisonnable du nombre de Lorenz, y compris dans des matériaux pour lesquels cette approximation est discutable [27].

Le modèle utilisé pour modéliser la conductivité thermique de réseau κ_r se base sur le modèle de Debye dans lequel les processus normaux sont négligés. Cette approche, qui a été

très largement utilisé pour décrire les propriétés thermiques de nombreux matériaux thermoélectriques, conduit à l'expression suivante pour la conductivité thermique de réseau :

$$\kappa_r = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^3 T^3 \int_0^{\theta_D/T} \tau(x, T) \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

où $\tau(x, T)$ est le temps de relaxation total des phonons et $x = \hbar\omega/k_B T$ est un paramètre sans dimension avec ω la pulsation des phonons. Lorsque plusieurs mécanismes de diffusion des phonons sont présents simultanément, la fréquence de diffusion totale τ^{-1} peut s'écrire comme la somme des fréquences de diffusion de chaque mécanisme si on les considère comme indépendants (règle de Matthiessen). Dans ce cas, on peut écrire :

$$\tau^{-1}(x, T) = \sum_i \tau_i^{-1}(x, T)$$

où τ_i^{-1} correspond au $i^{\text{ème}}$ mécanisme de diffusion. Dans le cas des composés Sn_{1+x}Te , nous avons pris en compte trois mécanismes de diffusion amenant à l'expression suivante de $\tau^{-1}(x, T)$:

$$\tau^{-1} = \frac{v}{L} + A\omega^4 + B\omega^2 T e^{-\theta_D/3T}$$

Dans cette expression, L représente la taille moyenne des grains du matériau et A et B sont des paramètres ajustables. Le premier terme de l'équation précédente correspond à la diffusion des phonons par les joints de grain, le second terme à la diffusion des phonons par les défauts ponctuels (diffusion de Rayleigh) et le troisième terme à la diffusion phonon-phonon par les processus Umklapp.

L'ajustement des données expérimentales en considérant les paramètres L , A et B comme des paramètres ajustables a été mené en considérant une vitesse du son moyenne égale à 1800 m.s^{-1} et une température de Debye égale à 140 K . Les Figures V. 34 à V.37 montrent que ce modèle permet de parfaitement rendre compte de nos résultats expérimentaux, excepté au voisinage de la température ambiante pour certains échantillons où une contribution supplémentaire due aux radiations est encore présente.

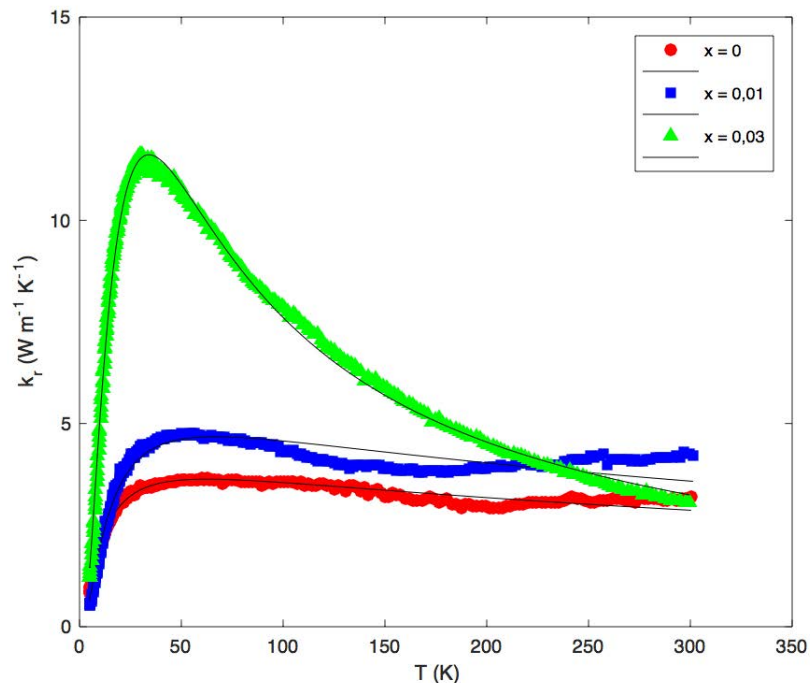


Figure V. 34. Ajustement de la conductivité thermique de réseau des échantillons Sn_{1+x}Te trempés.

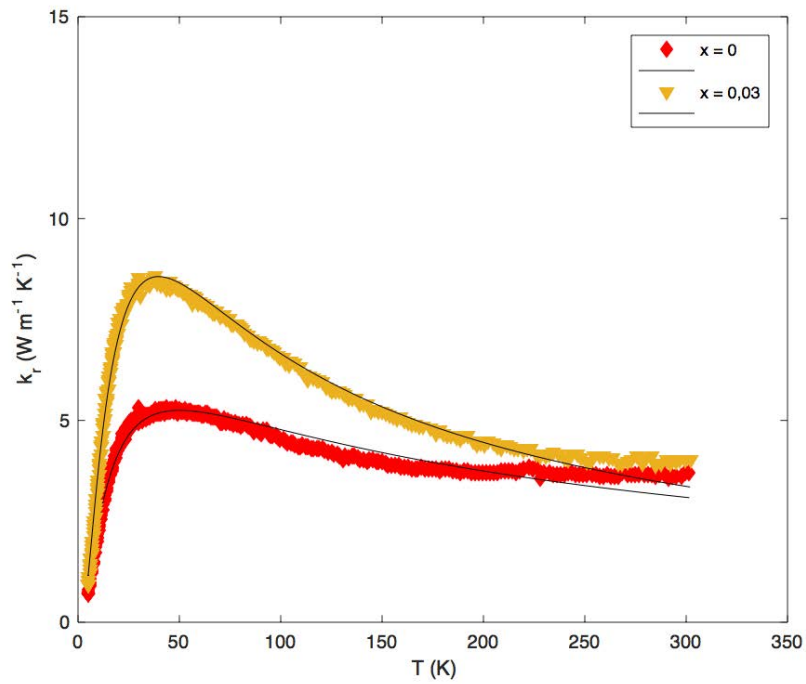


Figure V. 35. Ajustement de la conductivité thermique de réseau des échantillons Sn_{1+x}Te non trempés.

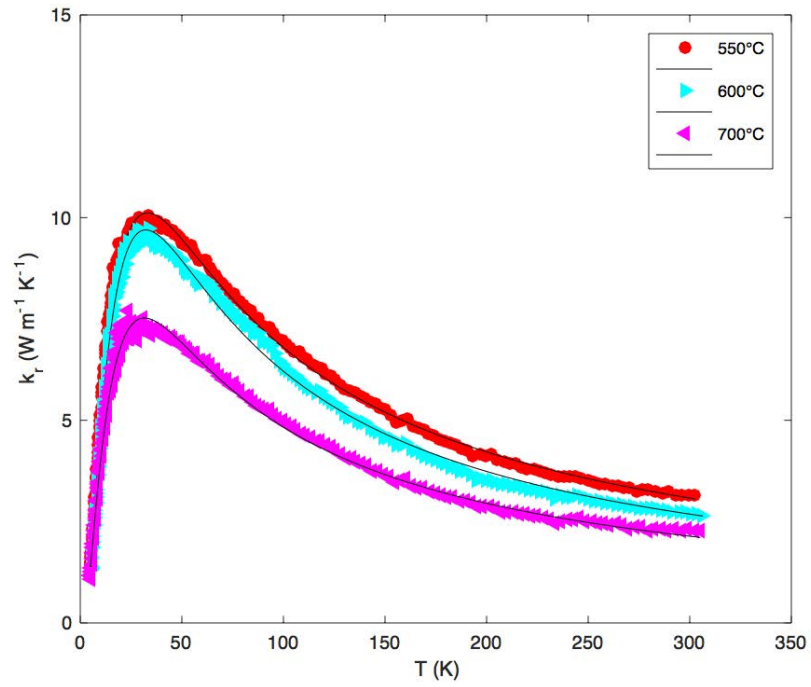


Figure V. 36. Ajustement de la conductivité thermique de réseau des échantillons Sn_{1+x}Te ayant subi un recuit de saturation.

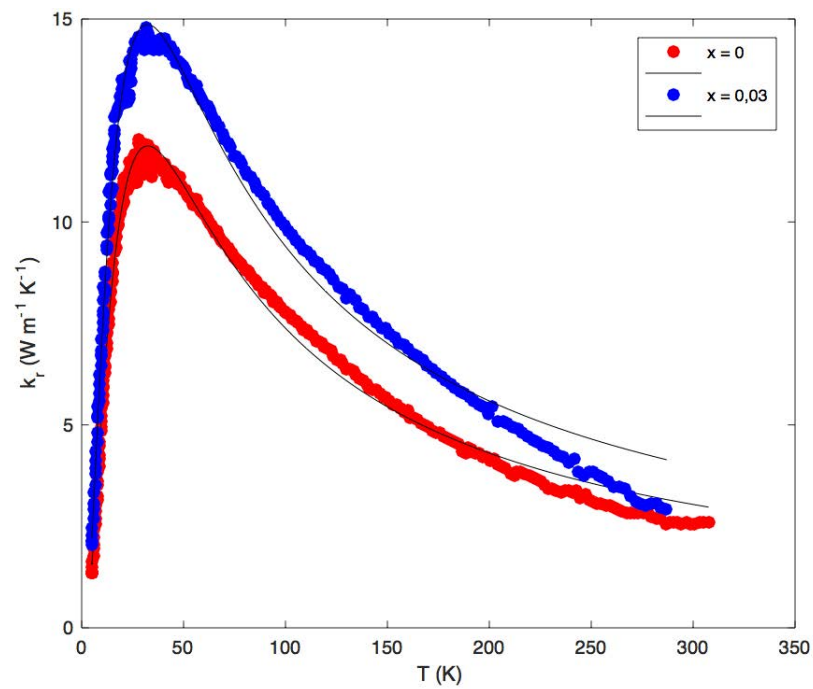


Figure V. 37. Ajustement de la conductivité thermique de réseau des échantillons Sn_{1+x}Te melt-spinning

Le tableau suivant regroupe les valeurs des paramètres L , A et B obtenus pour les différents échantillons Sn_{1+x}Te . La taille moyenne des grains de l'ordre de quelques micromètres est en bon accord avec nos analyses par microscopie électronique à balayage. Le terme B de l'ordre de $10^{-18} \text{ s.K}^{-1}$ pour l'ensemble des échantillons est également en bon accord avec les valeurs trouvées dans de nombreux matériaux thermoélectriques tels que les skutterudites par exemple [28]. Plus intéressante est la forte variation observée sur le paramètre A associé à la diffusion par des défauts ponctuels qui incluent notamment les lacunes sur le site d'étain. Par exemple, dans la série des composés trempés, ce paramètre diminue d'un ordre de grandeur passant de 42×10^{42} à $4,7 \times 10^{42} \text{ s}^3$ lorsque l'excès d'étain introduit augmente. Cette forte diminution est très probablement liée à une diminution significative de la concentration de lacunes induite par l'excès d'étain introduit. Une concentration plus faible aura tendance à diminuer de manière significative la diffusion des phonons qui se reflètera sur la courbe de conductivité thermique par une augmentation du maximum diélectrique. Cette conclusion reste globalement valable pour les autres séries d'échantillons bien que les différences entre les valeurs du paramètre A soient moins marquées.

Echantillon	L (μm)	A (10^{-42} s^3)	B ($10^{-18} \text{ s.K}^{-1}$)
SnTe trempé	1,5	42	1,3
Sn_{1,01}Te trempé	0,7	21	1,5
Sn_{1,03}Te trempé	1,3	5	6,0
SnTe non trempé	1,0	18	3,0
Sn_{1,03}Te non trempé	1,1	8	4,6
Recuit saturation 550°C	1,8	7,3	5,8
Recuit saturation 600°C	1,5	6,8	7,0
Recuit saturation 700°C	1,5	10	8,5
SnTe melt-spinning	1,4	4,6	6,6
Sn_{1,03}Te melt-spinning	2,1	4,1	4,9

Tableau V. 2. Tableau : Valeur des paramètres L , A et B obtenus après ajustement de la conductivité thermique de réseau des composés Sn_{1+x}Te .

III. Composés SnTe substitués

III.1. Composés substitués à l'erbium

III.1.1. Propriétés électriques et galvanomagnétiques

La Figure V. 38 présente les dépendances en température (5 – 800 K) de la résistivité électrique des composés $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Er}_x\text{Te}$ avec $x = 0 ; 0,03 ; 0,05$ et $0,07$. Quelle que soit la concentration en erbium, la résistivité électrique présente un comportement similaire pour tous les échantillons. En effet, cette dernière augmente quasi linéairement avec la température jusqu'à environ 500 K, température à partir de laquelle les valeurs augmentent beaucoup plus rapidement avec la température jusqu'à 800 K. Cette dépendance en température est similaire à celle des composés Sn_{1+x}Te que nous avons vu dans les parties précédentes avec l'influence de la seconde bande de valence lourde au-delà de 580 K. L'augmentation des valeurs de résistivité électrique avec x semble être corrélée à une diminution de la concentration de trous dû aux électrons apporté par les atomes d'erbium.

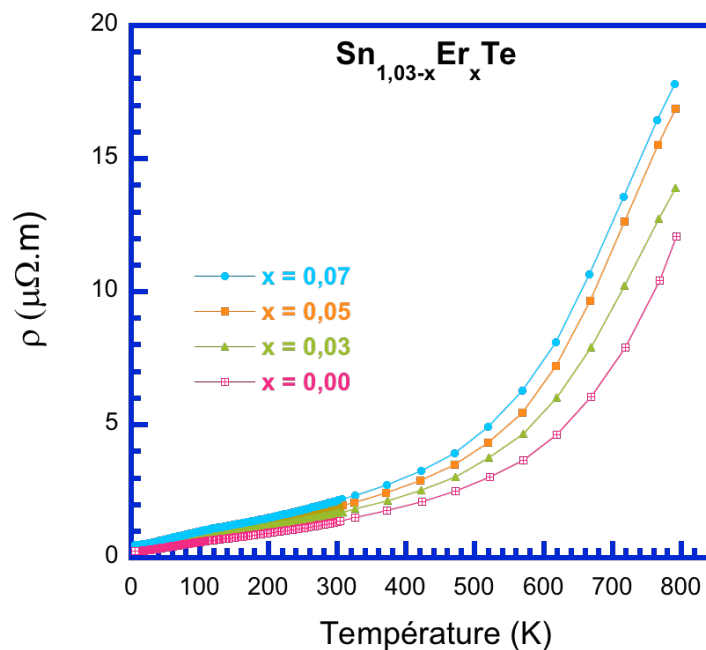


Figure V. 38. Dépendance en température de la résistivité électrique ρ des composés

$\text{Sn}_{1,03-x}\text{Er}_x\text{Te}$ ($x = 0 ; 0,03 ; 0,05$ et $0,07$).

Afin de confirmer ou d'infirmer cette dernière hypothèse, nous avons mesuré la concentration de trous p_H dont la dépendance en température entre 5 et 300 K est représentée

Figure V. 39. Ces mesures confirment une diminution de la concentration en trous lorsque la concentration d'erbium augmente. Cet effet est cohérent avec une substitution sur les sites de Sn^{2+} par des cations aliovalents Er^{3+} dans $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$.

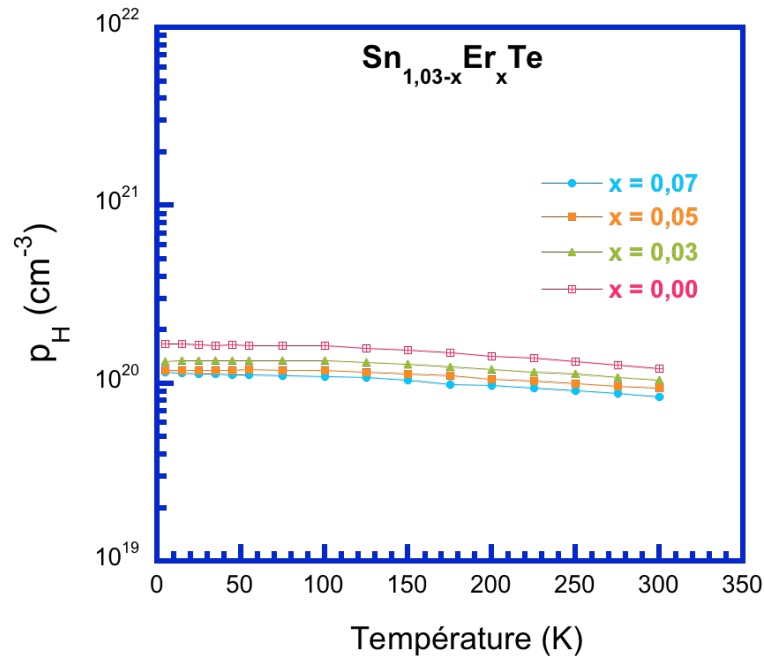


Figure V. 39. Dépendance en température de concentration de porteurs de charge p_H des échantillons $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Er}_x\text{Te}$ ($x = 0 ; 0,03 ; 0,05$ et $0,07$).

La variation de la mobilité des porteurs des trous μ_H dans ces composés en fonction de la température est illustrée Figure V. 40. Bien que la substitution de l'étain par l'erbium favorise la formation de précipités ErTe dans la matrice (cf. Chapitre III), la mobilité μ_H demeure inchangée par rapport au composé de base $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ suggérant des mécanismes de diffusion similaires dans tous les composés. Malgré la présence de nombreux précipités pour les concentrations en erbium les plus élevées, les valeurs mesurées sont quasiment indépendantes de la concentration x . De manière similaire aux échantillons non substitués, μ_H suit une loi en $T^{-1/2}$ au-delà d'environ 40 K pour atteindre des valeurs de l'ordre de $300 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 300 K pour tous les échantillons.

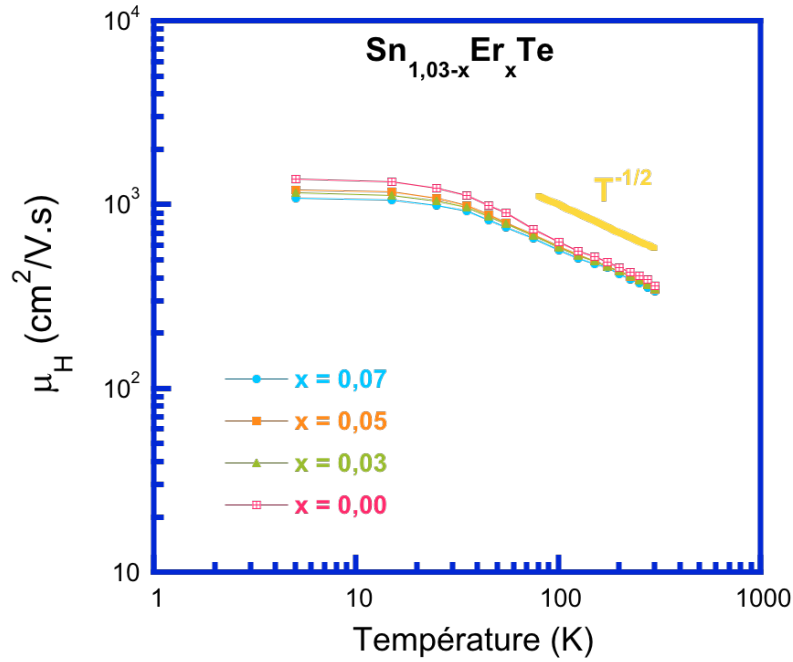


Figure V. 40. Dépendance en température de la mobilité de porteurs de charge μ_H des échantillons $Sn_{1,03-x}Er_xTe$ ($x = 0 ; 0,03 ; 0,05$ et $0,07$).

Les variations du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température (Figure V. 41) sont cohérentes avec les mesures de concentrations de trous. En effet, S augmente avec la concentration en erbium due à la diminution concomitante de la concentration de trous. Toutefois, bien que le dopage à l'Er montre une amélioration du pouvoir thermoélectrique de l'ordre de 10 à 30 $\mu V/K$ sur toute la gamme de température, les valeurs n'évoluent que très faiblement pour des teneurs plus élevées en Er. Pour tous les échantillons, S varie non-linéairement avec la température de manière relativement similaire à la dépendance en température observée pour les échantillons $Sn_{1+x}Te$.

La comparaison des valeurs mesurées à 300 K avec la courbe théorique de Pisarenko (Figure V. 42) montre que ces valeurs sont systématiquement plus élevées que celles attendues à partir du modèle à deux bandes. Ce fait, que nous avons déjà évoqué pour les échantillons $Sn_{1+x}Te$ qui présentaient des concentrations de trous similaires, semble conforter l'idée que le modèle ne permet pas de bien rendre compte de l'évolution des propriétés de transport sur cette gamme de concentration de trous. De plus, il est envisageable que la présence d'électrons 4f dus aux atomes d'erbium modifie un ou plusieurs paramètres du modèle.

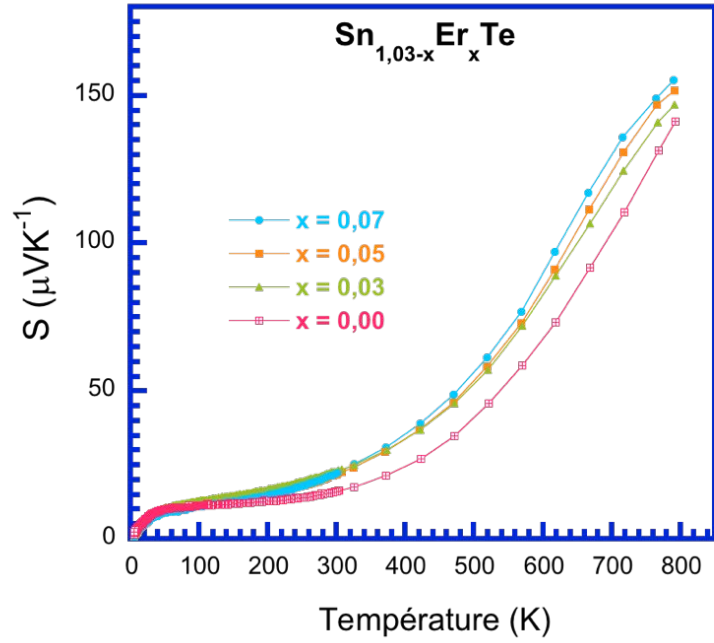


Figure V. 41. Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique S des échantillons $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Er}_x\text{Te}$ ($x = 0 ; 0,03 ; 0,05$ et $0,07$).

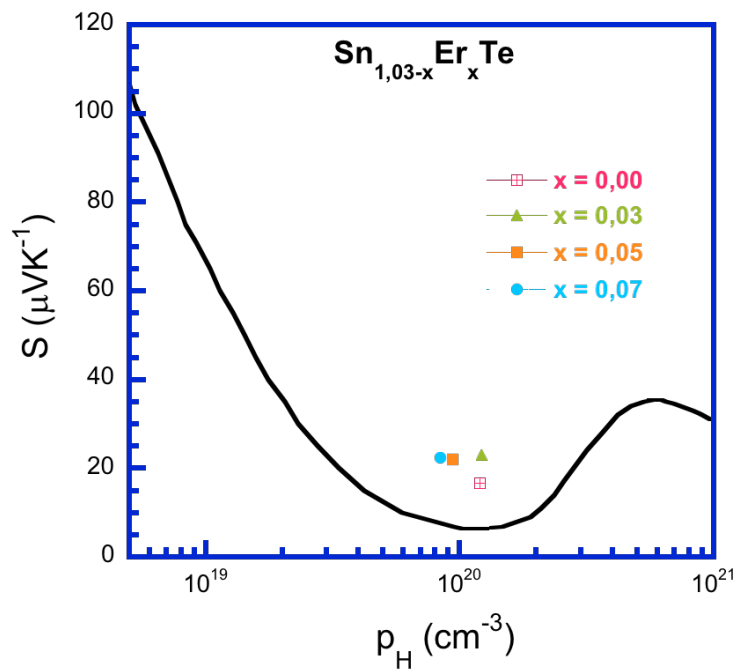


Figure V. 42. La courbe théorique de Pisarenko accompagnée des valeurs expérimentales de S - p_H des échantillons $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Er}_x\text{Te}$ ($x = 0 ; 0,03 ; 0,05$ et $0,07$).

III.1.2. Propriétés thermiques

Les variations de la conductivité thermique totale κ des composés substitués à l'erbium en fonction de la température sont présentées Figure V. 43. La substitution de l'étain avec de l'erbium diminue la conductivité thermique totale qui passe de 7,6 à 5,4 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300 K et de 2,3 à 2,0 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 800 K. Pour l'ensemble des composés, on note la présence d'un maximum diélectrique en dessous de 100 K. Si la substitution de Sn par Er diminue la valeur maximale de ce pic à basse température, l'augmentation de x au-delà de 0,03 ne semble pas induire une diminution supplémentaire de ce pic. Ce résultat indique que la présence de précipités ErTe dans la matrice ne contribue pas à davantage diffuser les phonons et ce, quelle que soit la température.

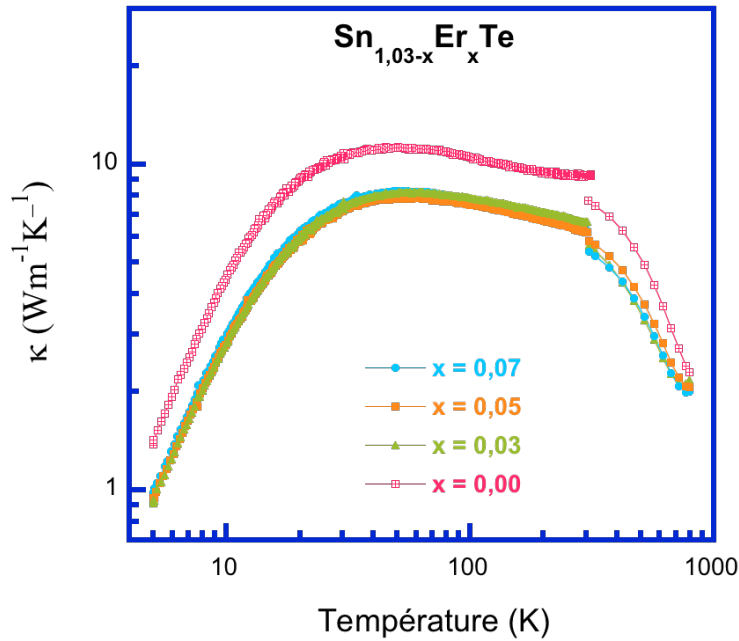


Figure V. 43. Dépendance en température de la conductivité thermique totale κ des échantillons $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Er}_x\text{Te}$ ($x = 0 ; 0,03 ; 0,05$ et $0,07$).

III.1.3. Facteur de mérite ZT

La combinaison des dépendances en température de la résistivité électrique, de la conductivité thermique et du pouvoir thermoélectrique des composés $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Er}_x\text{Te}$ conduit à des valeurs de ZT qui augmentent sur toute la gamme de température (Figure V. 44). Si la substitution d'étain par de l'erbium permet d'augmenter les valeurs de ZT entre 300 et 700 K,

la valeur maximale de 0,6 atteinte à 800 K reste cependant similaire à celle obtenue pour l'échantillon non substitué. Ce résultat indique que la présence de précipités ErTe dans la matrice a un impact négligeable sur les propriétés thermoélectriques du composé $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ et n'engendre pas une diffusion accrue des phonons de manière similaire à la substitution de l'étain par de l'antimoine (cf. Annexe B).

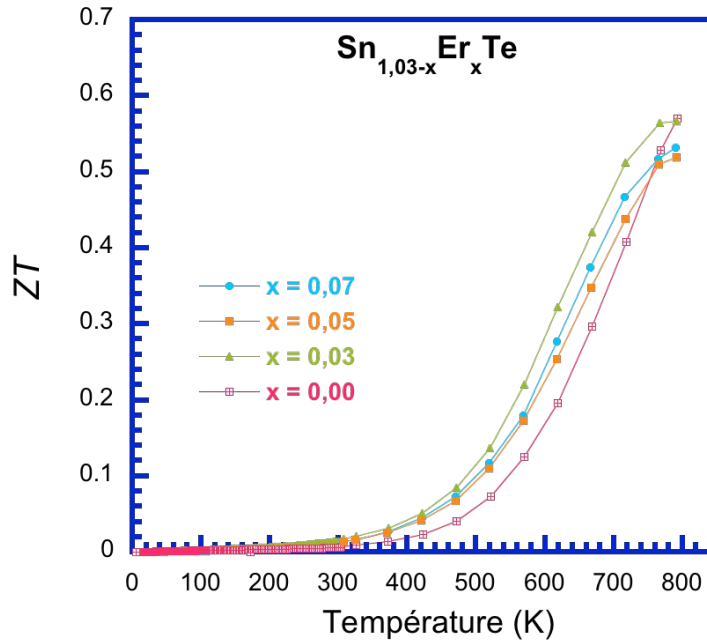


Figure V. 44. Dépendance en température du facteur de mérite ZT des échantillons $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Er}_x\text{Te}$ ($x = 0 ; 0,03 ; 0,05$ et $0,07$).

III.2. Composés substitués à l'iode et à l'antimoine

III.2.1. Propriétés électriques et galvanomagnétiques

Les calculs des densités d'états électroniques totale et partielles pour les composés $\text{SnTe}_{1-y}\text{I}_y$ sont illustrés Figure V. 45. La substitution du tellure par l'iode implique un déplacement du niveau de Fermi vers le sommet des bandes de valence indiquant que les atomes d'iode apportent des électrons supplémentaires. Ce résultat est en accord avec les données expérimentales obtenues dans la littérature montrant que la substitution du tellure par de l'iode diminue la concentration de trous.

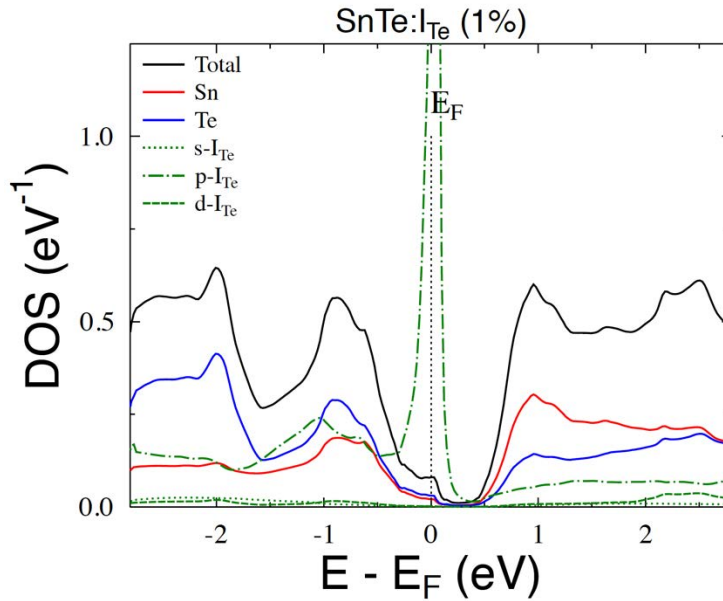


Figure V. 45. Densités d'états totale et partielles du composé $\text{SnTe}_{1-y}\text{I}_y$ pour $x = 1\%$.

La substitution de l'étain par de l'antimoine a été récemment étudiée et les auteurs ont montré que la formation de précipités riches en Sb permet une réduction spectaculaire de la conductivité thermique de réseau. Ainsi, de faibles valeurs de κ_r ont été obtenues dans les composés $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}$ qui s'approchent de la limite minimale théorique à haute température [29].

Fort de ce constat, nous avons tenté de combiner ces deux effets dans le but d'améliorer davantage les performances thermoélectriques du composé $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$. Nous allons présenter brièvement dans la suite les propriétés électriques, galvano-magnétiques et thermiques de nos échantillons substitués avec de l'antimoine et de l'iode seul puis l'échantillon doublement substitué avec ces deux éléments.

Les dépendances en température de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique des échantillons $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{1-y}\text{I}_y$ ($x = 0 ; 0,15$ et $y = 0 ; 0,01$ et $0,02$) sont représentées Figure V. 46. La résistivité électrique augmente de manière significative lorsque la teneur en iode augmente de $y = 0$ à $y = 0,02$. Cette augmentation est cohérente avec une diminution de la concentration de trous. On note également une légère perturbation dans la variation de la résistivité électrique au voisinage de 80 K dont l'origine reste inconnue. La résistivité électrique du composé doublement substitué (Sb + I) peut être considérée comme constante à basse température et augmente pour quand $T > 300$ K. Ces substitutions induisent une amélioration significative du pouvoir thermoélectrique qui augmente de 75

à $132 \mu\text{V.K}^{-1}$ lorsque y passe de 0 à 0,02 à 620 K, température à laquelle la deuxième bande de valence lourde contribue au transport. La double substitution (échantillon $\text{Sn}_{0,88}\text{Sb}_{0,15}\text{Te}_{0,99}\text{I}_{0,01}$) induit une amélioration importante du pouvoir thermoélectrique par rapport au composé de référence $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ sur toute la gamme de température. En effet, le pouvoir thermoélectrique dans ce composé est plus important pour $T < 520 \text{ K}$ suggérant une concentration de porteur plus faible. Au-delà de cette température, cette tendance est inversée. La valeur maximale de S ($150 \mu\text{V.K}^{-1}$ à 800 K) est atteinte pour le composé substitué à l'iode ($y = 0,02$).

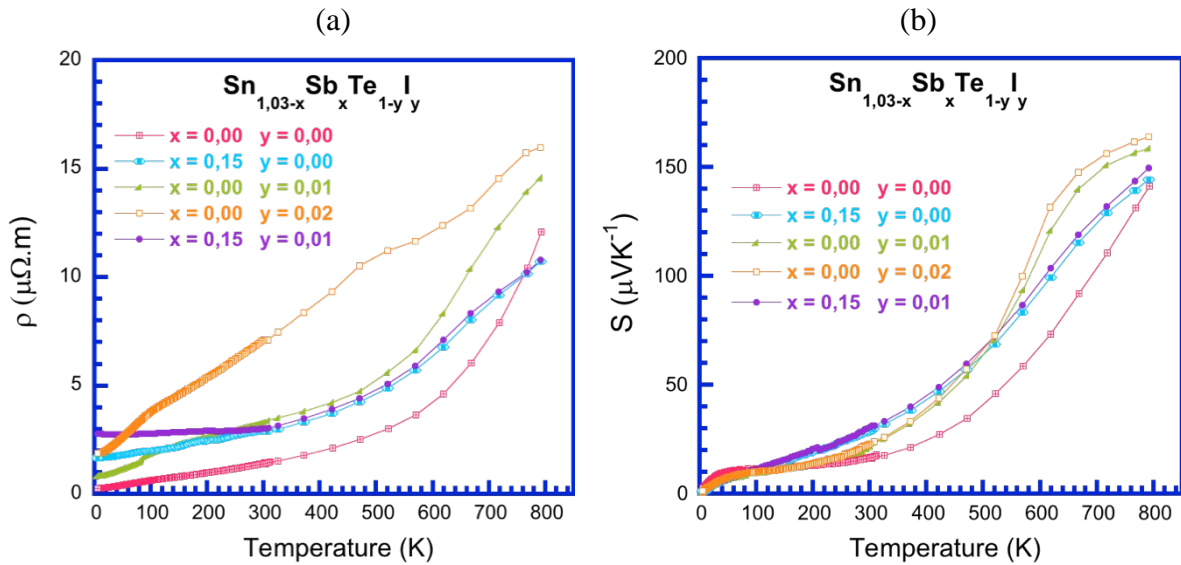


Figure V. 46. Dépendances en température (a) de la résistivité électrique ρ et (b) du pouvoir thermoélectrique S des échantillons $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{1-y}\text{I}_y$ ($x = 0 ; 0,15$ et $y = 0 ; 0,01$ et $0,02$).

La diminution de la concentration en trous avec la substitution du tellure par de l'iode est confirmée par les mesures du coefficient de Hall (Figure V. 47) qui augmente de manière significative avec x . En revanche, p_H est plus élevée dans le cas du composé doublement substitué $\text{Sn}_{0,88}\text{Sb}_{0,15}\text{Te}_{0,99}\text{I}_{0,01}$ justifiant ainsi les tendances observées dans les variations du pouvoir thermoélectrique.

La forte réduction de la concentration de trous (Figure V. 48) dans $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}_{1-x}\text{I}_x$, a un impact direct sur la mobilité des trous dont les valeurs diminuent fortement. On note également des variations en températures assez similaires pour les trois échantillons ($y = 0 ; 0,01$ et $0,02$), avec une dépendance au voisinage de la température ambiante proche de $T^{-1/2}$. L'échantillon doublement substitué possède la mobilité de Hall la plus faible qui varie d'une manière constante avec la température.

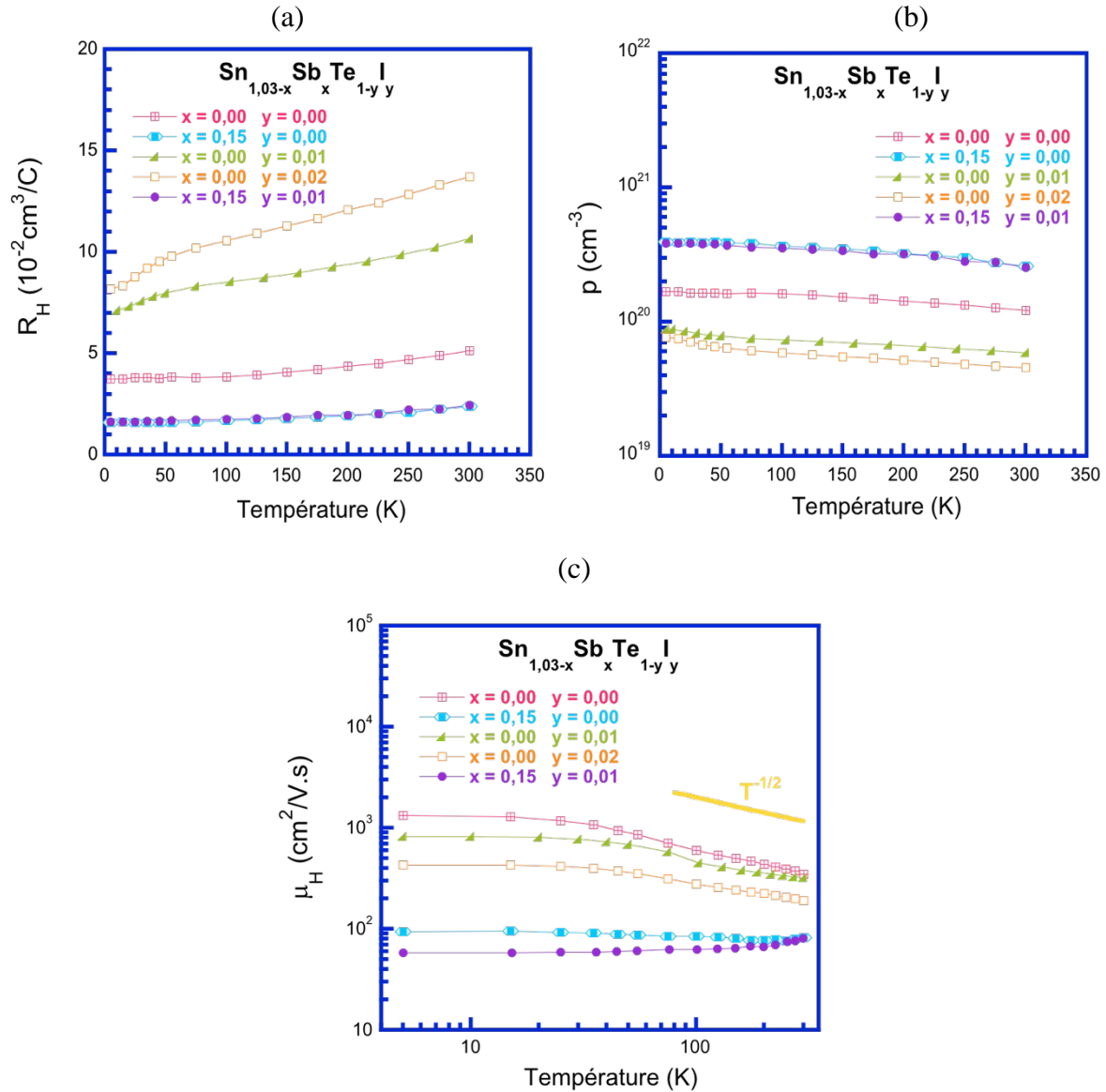


Figure V. 47. Dépendance en température (a) du coefficient de Hall, R_H , (b) de la concentration de porteur de charge, p_H et (c) du facteur la mobilité de porteurs de charge μ_H des échantillons des échantillons $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{1-y}\text{I}_y$ ($x = 0 ; 0,15$ et $y = 0 ; 0,01$ et $0,02$).

La comparaison des valeurs de pouvoir thermoélectrique avec la courbe de Pisarenko montre que les valeurs obtenues sont légèrement supérieures à celles attendues théoriquement. Ce résultat est similaire à celui observé pour les composés Sn_{1+x}Te et substitués avec de l'erbium. Notons que la valeur de la concentration de trous obtenues pour le composé $y = 0,02$ est la plus faible obtenue jusqu'à présent dans nos différentes séries d'échantillons. Ce résultat confirme l'influence bénéfique de l'iode pour compenser efficacement la concentration en lacune du composé SnTe .

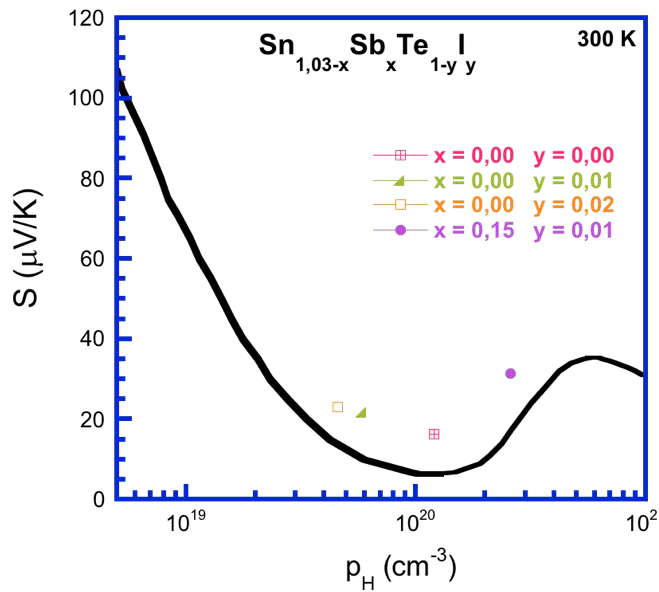


Figure V. 48. La courbe théorique de Pisarenko accompagnée des valeurs expérimentales de $S-p_H$ des échantillons $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{1-y}\text{I}_y$ ($x = 0 ; 0,15$ et $y = 0 ; 0,01$ et $0,02$).

III.2.2. Propriétés thermiques

La conductivité thermique totale des deux échantillons substitués à l'iode diminue de manière similaire. La diminution des valeurs est notamment due à l'augmentation de la résistivité électrique qui implique une diminution de la contribution électronique. L'échantillon $\text{Sn}_{0,88}\text{Sb}_{0,15}\text{Te}_{0,99}\text{I}_{0,01}$ présente une diminution drastique de la conductivité thermique sur toute la gamme de température. Cet effet peut être attribué à la concentration élevée en Sb qui conduit à la formation de précipités dans la matrice (cf. Annexe B) engendrant une diffusion importante des phonons qui diminue la contribution de réseau

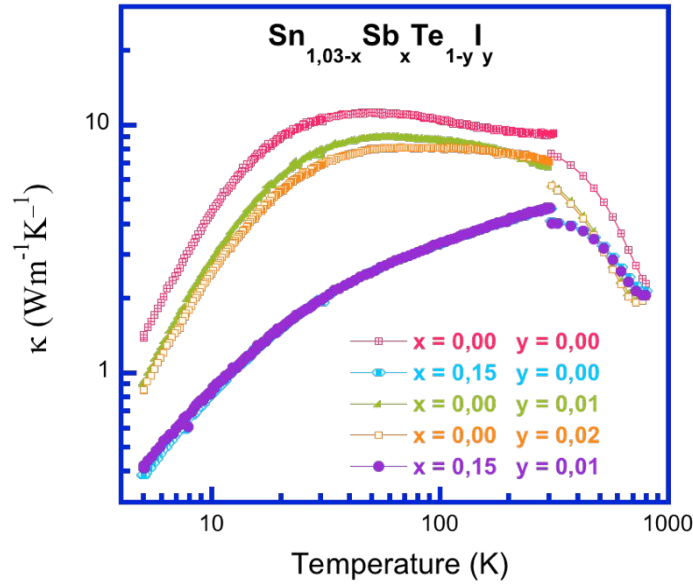


Figure V. 49. Dépendances en température de la conductivité thermique des échantillons $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{1-y}\text{I}_y$ ($x = 0$ et $0,15$ et $y = 0$; $0,01$ et $0,02$).

III.2.3. Facteur de mérite ZT

La combinaison de faibles valeurs de conductivité thermique et des valeurs de pouvoir thermoélectrique élevées conduit à des valeurs intéressantes de ZT sur toute la gamme de température (Figure V. 50). Les valeurs de ZT augmentent avec la température pour atteindre une valeur voisine de 0,7 à 760 K pour le composé $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}_{0,99}\text{I}_{0,01}$ soit une amélioration d'environ 70 % par rapport au composé non substitué $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$. Avec l'addition de 15% d'antimoine, des facteurs de mérite plus élevés sont atteints avec une valeur maximale de 0,8 à 800 K dans le composé $\text{Sn}_{0,88}\text{Sb}_{0,15}\text{Te}_{0,99}\text{I}_{0,01}$. Ce résultat indique que la double substitution avec de l'iode et de l'antimoine permet d'obtenir des propriétés électroniques intéressantes combinées à une conductivité thermique de réseau beaucoup plus faible. Il serait par conséquent intéressant de combiner l'iode avec d'autres éléments pour tenter d'optimiser davantage les performances thermoélectriques du composé $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$.

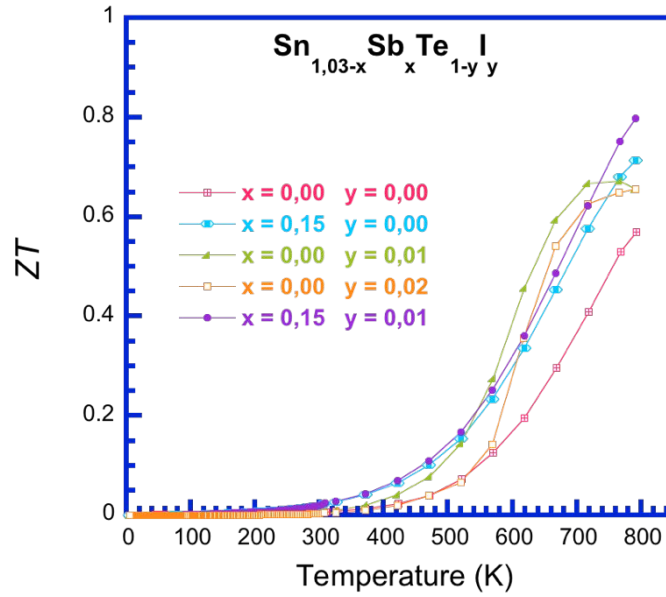


Figure V. 50. Dépendances en température du facteur de mérite ZT des échantillons $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{1-y}\text{I}_y$ ($x = 0$ et $0,15$ et $y = 0$; $0,01$ et $0,02$).

IV. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les propriétés électriques, thermiques et galvanomagnétiques des composés SnTe substitués et non substitués mesurées dans une large gamme de température (5 – 800 K). SnTe présente de manière systématique un écart à la stœchiométrie idéale (1:1) important et les défauts majoritaires (lacunes d'étain) chargés électriquement gouvernent les propriétés physiques de ce matériau. L'impact d'un excès d'étain ou du procédé d'élaboration sur les propriétés thermoélectriques de SnTe a été mis en évidence. Un modèle à deux bandes de valence a été proposé pour rendre compte de nos résultats expérimentaux. Nous avons en particulier montré que ce modèle, bien qu'adéquat pour des concentrations en trous élevées, n'est pas totalement satisfaisant pour les plus faibles concentrations de trous obtenues au cours de ces travaux. Il est probable que ce désaccord soit une conséquence de la non-indépendance de certains paramètres de la structure de bande vis-à-vis de la concentration en lacunes. Les lacunes d'étain jouent également un rôle capital sur le transport thermique à basse température. Le modèle de Debye-Callaway a été utilisé avec succès pour décrire le transport dû aux phonons. Le maximum diélectrique présent à basse température représente un marqueur particulièrement sensible à la concentration de lacunes dans l'échantillon.

Si les propriétés thermoélectriques des composés Sn_{1+x}Te à haute température sont relativement décentes avec un ZT maximum de 0,6 à 800 K, nous avons tenté de moduler

davantage les propriétés de transport de SnTe à partir de différentes substitutions sur le site de l'étain (Er), du tellure (I) et en double substitution (Sb + I). Si l'erbium forme rapidement des précipités lorsque sa concentration dépasse $x = 0,03$, ces derniers ont une influence négligeable sur le transport thermique contrairement aux résultats obtenues dans la littérature avec de l'antimoine. L'iode s'est montré être un élément particulièrement efficace pour diminuer davantage la concentration de trous jusqu'à une valeur minimale d'environ 10^{19} cm^{-3} à 300 K. Les meilleurs résultats obtenus au cours de ces travaux en terme de performances thermoélectriques reviennent aux composés doublement substitué (Sb + I) avec un ZT maximum de 0,8 à 800 K. Ces résultats encourageants montrent que des améliorations substantielles du ZT sont possibles en combinant plusieurs substitutions simultanément.

V. Référence

- [1] G. Tan *et al.*, ‘High Thermoelectric Performance of p-Type SnTe via a Synergistic Band Engineering and Nanostructuring Approach’, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 19, pp. 7006–7017, May 2014.
- [2] Y. Pei, X. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L. Chen, and G. J. Snyder, ‘Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics’, *Nature*, vol. 473, no. 7345, pp. 66–69, May 2011.
- [3] J. Androulakis *et al.*, ‘Thermoelectric enhancement in PbTe with K or Na codoping from tuning the interaction of the light- and heavy-hole valence bands’, *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 11, Sep. 2010.
- [4] R. F. Brebrick, ‘Deviations from stoichiometry and electrical properties in SnTe’, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 24, no. 1, pp. 27–36, Jan. 1963.
- [5] G. Nimtz and B. Schlicht, *Narrow-Gap Semiconductors*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1983.
- [6] J. He, S. N. Girard, M. G. Kanatzidis, and V. P. Dravid, ‘Microstructure-Lattice Thermal Conductivity Correlation in Nanostructured PbTe_{0.7}S_{0.3} Thermoelectric Materials’, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 5, pp. 764–772, Mar. 2010.
- [7] Z. Chen *et al.*, ‘Vacancy-induced dislocations within grains for high-performance PbSe thermoelectrics’, *Nat. Commun.*, vol. 8, p. 13828, Jan. 2017.
- [8] H. Sherrer, ‘Thèse d’Etat Nancy’, Nancy, 1980.
- [9] B. B. Houston, R. S. Allgaier, J. Babiskin, and P. G. Siebenmann, ‘Relationship between real and nominal carrier concentration in p-type SnTe’, *Bull Am Phys Soc*, vol. 9, p. 60, 1964.
- [10] N. K. Abrikosov and A. Tybulewicz, *Semiconducting II-VI, IV-VI, and V-VI compounds*. 1969.
- [11] Y. G. Sha and R. F. Brebrick, ‘Explicit incorporation of the energy-band structure into an analysis of the defect chemistry of PbTe and SnTe’, *J. Electron. Mater.*, vol. 18, no. 3, pp. 421–443, May 1989.
- [12] J. R. Burke, R. S. Allgaier, B. B. Houston, J. Babiskin, and P. G. Siebenmann, ‘Shubnikov-de Haas Effect in SnTe’, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 14, no. 10, pp. 360–361, Mar. 1965.
- [13] Y. W. Tung and M. L. Cohen, ‘Relativistic Band Structure and Electronic Properties of SnTe, GeTe, and PbTe’, *Phys. Rev.*, vol. 180, no. 3, pp. 823–826, Apr. 1969.
- [14] R. S. Allgaier and B. Houston, ‘Weak-field magnetoresistance and the valence-band structure of SnTe’, *Phys. Rev. B*, vol. 5, no. 6, p. 2186, 1972.

- [15] J. S. Melvin and D. C. Hendry, 'Self-consistent relativistic energy bands for tin telluride', *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 12, no. 15, p. 3003, 1979.
- [16] L. M. Rogers, 'Valence band structure of SnTe', *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 1, no. 7, p. 845, 1968.
- [17] J. O. Dimmock, I. Melngailis, and A. J. Strauss, 'Band Structure and Laser Action in $Pb_xSn_{1-x}Te$ ', *Phys. Rev. Lett.*, vol. 16, no. 26, pp. 1193–1196, Jun. 1966.
- [18] M. Gomez, 'Ph. D. Thesis, Standford University, Depart. Of Materials', *Sci. Rep.*, p. 64, 1964.
- [19] R. F. Brebrick, 'Solid State Physics and Chemistry : an introduction', in *Solid State and Chemistry*, Pergamon Press., P. F. Weller, 1966.
- [20] R. F. Brebrick, *J Appl Phys*, vol. 30, p. 811, 1959.
- [21] N. Wang *et al.*, 'Microscopic origin of the p -type conductivity of the topological crystalline insulator SnTe and the effect of Pb alloying', *Phys. Rev. B*, vol. 89, no. 4, Jan. 2014.
- [22] R. F. Brebrick and A. J. Strauss, 'Anomalous thermoelectric power as evidence for two-valence bands in SnTe', *Phys. Rev.*, vol. 131, no. 1, p. 104, 1963.
- [23] H. Wang, E. Schechtel, Y. Pei, and G. J. Snyder, 'High Thermoelectric Efficiency of n-type PbS', *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, no. 4, pp. 488–495, Apr. 2013.
- [24] T. Seddon, S. C. Gupta, and G. A. Saunders, 'Hole contribution to the elastic constants of SnTe', *Solid State Commun.*, vol. 20, no. 1, pp. 69–72, Oct. 1976.
- [25] C. Herring and E. Vogt, 'Transport and Deformation-Potential Theory for Many-Valley Semiconductors with Anisotropic Scattering', *Phys. Rev.*, vol. 101, no. 3, pp. 944–961, Feb. 1956.
- [26] J. He *et al.*, 'Valence band engineering and thermoelectric performance optimization in SnTe by Mn-alloying via a zone-melting method', *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 39, pp. 19974–19979, 2015.
- [27] R. W. McKinney, P. Gorai, V. Stevanović, and E. S. Toberer, 'Search for new thermoelectric materials with low Lorenz number', *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 33, pp. 17302–17311, Aug. 2017.
- [28] M. Puyet *et al.*, 'Low-temperature thermal properties of n-type partially filled calcium skutterudites', *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, no. 49, p. 11301, 2006.
- [29] A. Banik, B. Vishal, S. Perumal, R. Datta, and K. Biswas, 'The origin of low thermal conductivity in $Sn_{1-x}Sb_xTe$: phonon scattering via layered intergrowth nanostructures', *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 6, pp. 2011–2019, 2016.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le travail présenté dans ce mémoire portait sur l'élaboration et la caractérisation des matériaux à base de SnTe en vue de l'optimisation de leurs propriétés thermoélectriques. Dans un premier temps, nous avons synthétisé avec succès les composés binaires Sn_{1+x}Te ($x = 0$; 0,01 et 0,03) qui ont fait figure de composés de référence de toute notre étude. Différents procédés d'élaborations (avec ou sans trempe, par melt-spinning) ont été étudiés en détail. Puis, nous nous sommes attachés à moduler les propriétés thermoélectriques de SnTe par le biais de différentes substitution réalisées sur les sites de l'étain ou du tellure.

Les caractérisations physico-chimiques (diffraction des rayons X sur poudres et sur polycristal, microscopie électronique à balayage et à transmission, et analyse thermique différentielle) ont permis de sonder la structure cristallographique, les écarts à la stœchiométrie, l'homogénéité chimique et la stabilité thermique des différents composés étudiés. Les résultats des caractérisations structurales des différentes compositions Sn_{1+x}Te ($x = 0 - 0,03$) ont montré des microstructures non identiques et extrêmement sensibles à la stœchiométrie chimique ainsi qu'au mode d'élaboration utilisé. Toutefois, les analyses par microscopie électroniques à balayage et à transmission ont confirmé que la stœchiométrie de SnTe n'est pas idéale (1:1) du fait de la présence d'une concentration élevée en lacunes de Sn.

Les propriétés thermoélectriques des échantillons ont été déterminées à partir des mesures d'effet Hall et des propriétés de transport électrique et thermique effectuées en fonction de la température sur la gamme 5 – 300 K, mais aussi par l'évaluation à hautes températures (300 – 800 K) du pouvoir thermoélectrique, de la résistivité électrique et de la conductivité thermique.

Les mesures d'effet Hall ont montré que tous nos polycristaux à base de SnTe sont de type p sur tout le domaine d'existence avec une concentration en porteurs (trous) comprise entre 10^{19} et 10^{21} cm^{-3} . Cet intervalle étendu sur deux ordres de grandeur met en lumière la sensibilité du nombre de porteurs aux conditions expérimentales. Nous avons montré que le contrôle de la concentration en trous est possible sur des polycristaux grâce à des recuits de saturation dont le principe avait été développé auparavant sur des monocristaux SnTe.

Dans le but d'approfondir la compréhension de nos résultats expérimentaux, nous avons tout d'abord cherché à étudier théoriquement, à partir de calculs KKR-CPA, la structure de bande électronique du composé SnTe et l'impact des défauts sur ses propriétés électroniques. Cette approche a également été exploitée pour nous guider dans la sélection de dopants intéressants. En particulier, nous avons cherché des éléments donneurs pour lesquels une transition $p-n$, qui n'a encore jamais été observée expérimentalement dans SnTe, était prédite.

Une modélisation physique des mécanismes de transport a été proposée dans les composés à base de SnTe. Celle-ci repose sur un modèle à deux bandes de valence à même de reproduire de manière quantitative les variations intrigantes du pouvoir thermoélectrique en fonction de la concentration de trous. Toutefois, nous avons également pu démontrer que cette approche reste insuffisante pour expliquer de manière quantitative cette variation pour les plus faibles concentrations de trous.

Nous avons également montré que les lacunes d'étain jouent un rôle primordial sur le transport thermique à basse température. Le modèle de Debye-Callaway a été utilisé avec succès pour décrire le transport dû aux phonons. Le maximum diélectrique présent à basse température représente ainsi un marqueur particulièrement sensible de la concentration de lacunes dans l'échantillon.

Le dopage par diverses impuretés donneuses d'électrons sur les sites de l'étain (Sb, Er, Y, Al, Na et Li) ou du tellure (I, S) a été effectué dans le but de diminuer la concentration de porteurs de charge. Une double substitution en Sb + I a également été réalisée. Une amélioration du facteur de mérite a ainsi pu être obtenu. En particulier, l'iode s'est montré être un élément particulièrement efficace pour diminuer davantage la concentration de trous jusqu'à une valeur minimale d'environ 10^{19} cm^{-3} à 300 K conduisant à un ZT de 0,7 à 760 K. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le composé doublement substitué $\text{Sn}_{0,88}\text{Sb}_{0,15}\text{Te}_{0,99}\text{I}_{0,01}$ qui présente un ZT maximum de 0,8 à 800 K.

Des résultats récents de la littérature laissent penser que d'autres éléments pourraient être susceptibles de moduler efficacement les propriétés thermoélectriques du composé SnTe. Par exemple, il serait intéressant de poursuivre nos travaux avec le lithium afin de déterminer l'influence de cet élément à des concentrations plus élevées et sa position dans la maille cristalline de SnTe. De même, il semble intéressant de se pencher plus précisément sur

l'influence de l'indium qui est, à ce jour, le seul élément à engendré un niveau résonant dans SnTe. Les travaux menés avec cet élément restent incomplets tant d'un point de vue théorique qu'expérimental. A ce titre, les perturbations de la structure de bande de valence induites par la présence d'In restent encore mal comprises de même que l'influence bénéfique de cet élément lorsque plusieurs éléments en substitution sont présents simultanément. Enfin, d'un point de vue plus fondamental, l'indium conduit également à l'émergence d'un état supraconducteur en-dessous de 2 K et l'étude de ces propriétés et de leur possible lien avec l'état d'isolant topologique cristallin de SnTe mérite une attention toute particulière.

Annexes

Annexe A. Composés substitués à l'yttrium $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Y}_x\text{Te}$ non trempés

Les cartographies X des échantillons substitués à l'yttrium confirment les analyses de diffraction des rayons X et révèlent une distribution très homogène des éléments chimiques Sn, Te et Y (exemple montré dans la Figure VI. 1) indiquant l'absence de phase(s) secondaire(s) et que l'yttrium s'est inséré avec succès dans la structure.

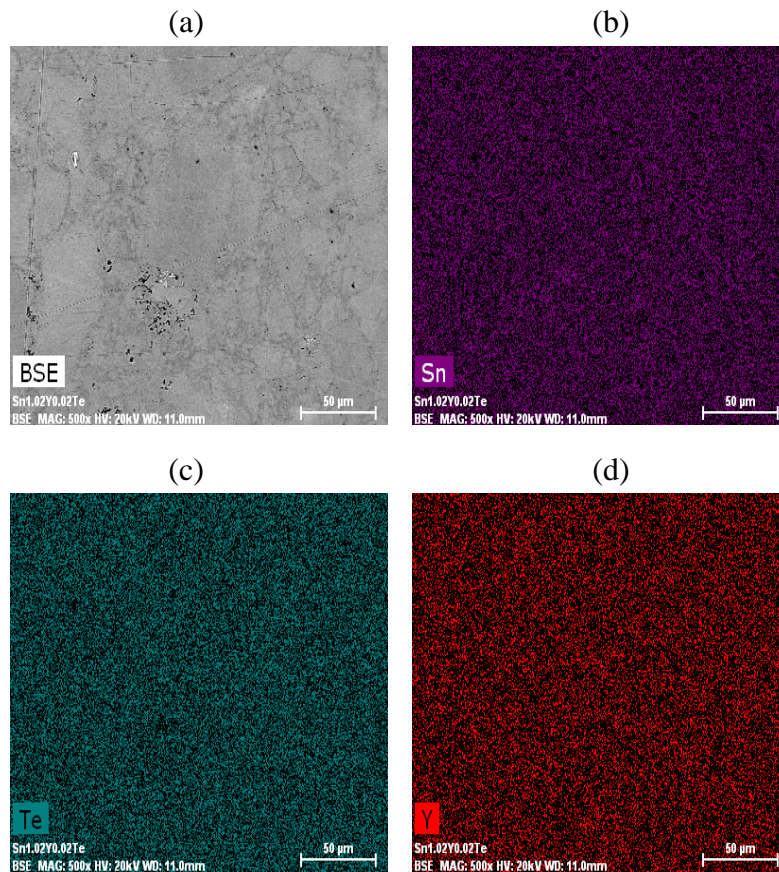


Figure VI. 1. Cartographies X de l'échantillon composition nominale $\text{Sn}_{1,02}\text{Y}_{0,02}\text{Te}$ préparé sans trempé.

Les dépendances en températures (5 – 800 K) de la résistivité électrique, du pouvoir thermoélectrique, de la conductivité thermique totale et du facteur de mérite ZT des composés $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Y}_x\text{Te}$ ($x = 0 ; 0,02 ; 0,04$ et $0,06$) sont illustrés dans la Figure VI. 2.

À basse température, l'ajout de l'yttrium n'a pas d'influence sur la résistivité électrique qui augmente linéairement avec la température. Au-delà de 500 K, une augmentation rapide de ρ est observée synonyme d'une contribution de la deuxième bande de valence lourde. Le

passage de la teneur en Y de 0,00 à 0,06 est accompagné par un affaiblissement du caractère métallique, suggérant une augmentation de la concentration de porteur dans le système.

La variation du pouvoir thermoélectrique montre un point d'inflexion à 560 K. En-dessous de ce point, S varie proportionnellement avec le % en Y. En dessus de ce point, cette tendance est inversée indiquant un comportement fortement dégénéré de ces composés. Ces hypothèses sont renforcées par les mesures de la concentration de trous où elle augmente lorsque la teneur en Y augmente (Figure VI. 3).

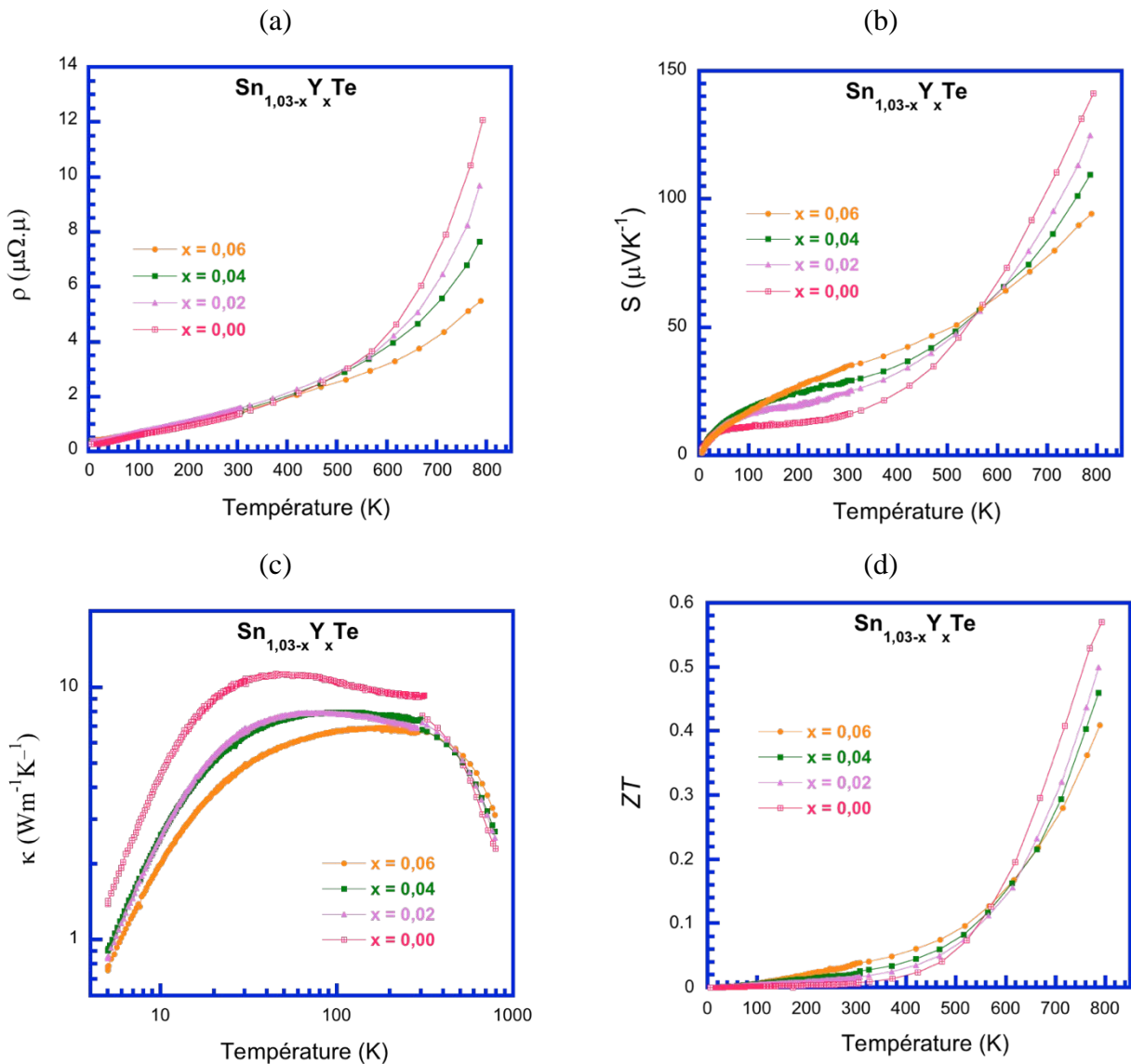


Figure VI. 2. Dépendance en température (a) de la résistivité électrique ρ , (b) du pouvoir thermoélectrique S , (c) de la conductivité thermique totale κ et (d) du facteur de mérite ZT des échantillons $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Y}_x\text{Te}$ non trempés ($x = 0$; $x = 0,02$; $x = 0,04$ et $x = 0,06$).

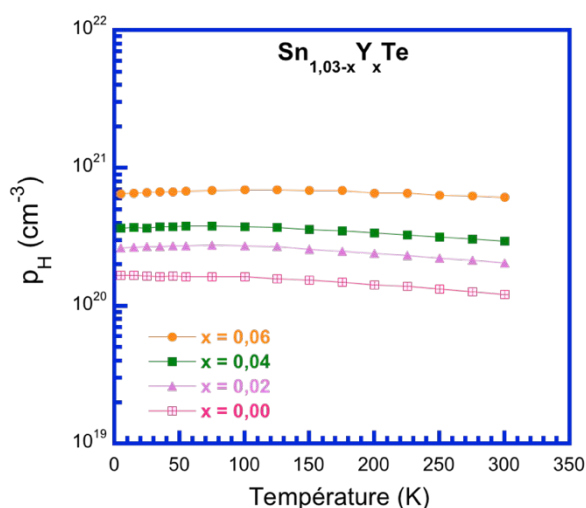


Figure VI. 3. Dépendance en température de la concentration de porteur de charge, p_H des échantillons $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Y}_x\text{Te}$ non trempés ($x = 0$; $x = 0,02$; $x = 0,04$ et $x = 0,06$).

A hautes températures, la conductivité thermique totale est meilleure dans le composé $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ non dopé. La substitution de l'étain par de l'yttrium augmente le nombre de trous dans le système induisant une détérioration des propriétés électroniques. Ainsi le facteur de mérite ZT passe de 0,6 à 0,4 à 800 K lorsque le pourcentage en yttrium passe de 0,00 à 0,06.

Annexe B. Composés substitués à l'antimoine $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Sb}_x\text{Te}$ non trempés

Les échantillons $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Sb}_x\text{Te}$ ($x = 0,1 ; 0,15 \text{ et } 0,18$) ont été synthétisés par réaction de fusion sous vide. Les diagrammes de diffraction des rayons X de ces échantillons sont représentés dans la Figure VI. 4. Le composé contenant 1% d'antimoine peut être indexé dans la structure SnTe ($Fm\bar{3}m$) confirmant l'absence de(s) phase(s) secondaire(s). Cependant, pour une teneur en antimoine plus élevée ($> 0,1$) dans $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$, des pics de diffraction de faibles intensités (marquées par des étoiles) à $39 ; 41,5 \text{ et } 47^\circ$ indiquant la présence de phase secondaire correspondent parfaitement aux composés riches en antimoine appartenant aux systèmes quasibinaires $(\text{SnTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$ [1] tel que $\text{Sn}_m\text{Sb}_{2n}\text{Te}_{3n+m}$. Ces composés peuvent être considérés comme des intercroissances de deux phases SnTe et Sb_2Te_3 .

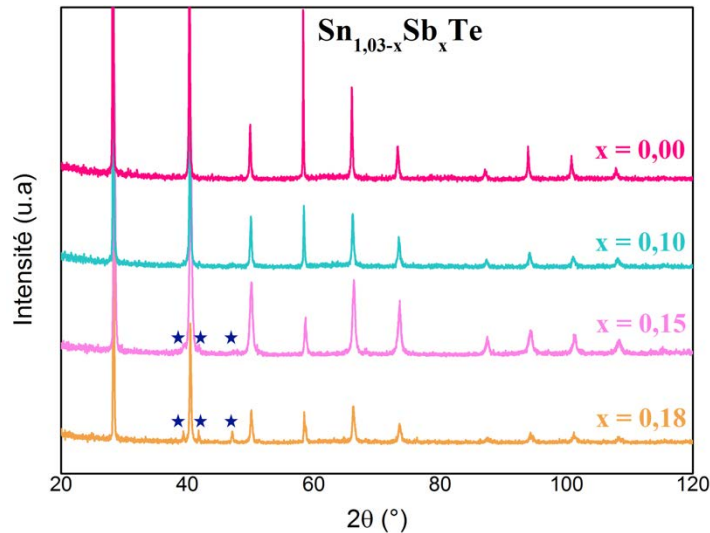


Figure VI. 4. Diffractogrammes des composés substitués à l'antimoine.

Les résultats de la diffraction des rayons X pour les composés dopés à l'antimoine sont confirmés par les analyses en microscopie électronique à balayage. Les images obtenues par microscopie électronique à balayage des composés $\text{Sn}_{0,93}\text{Sb}_{0,1}\text{Te}$ et $\text{Sn}_{0,88}\text{Sb}_{0,15}\text{Te}$ sont représentées sur les Figures VI. 5 et 6, respectivement. Bien que la diffraction des rayons X ait montré l'absence de phase secondaire dans le composé $x = 0,10$, l'analyse par microscope électronique à balayage de ce composé révèle la présence des précipités dans la matrice indiquant la présence d'éventuelles très faibles fractions de phase secondaire (indélectable par DRX).

La Figure VI. 5 regroupe l'image BSE obtenue sur le composé $x = 0,10$ ainsi que les cartographies X correspondantes. Ces dernières montrent que certaines zones sont plus riches en antimoine qu'en tellure. Toutefois, ces zones restent limitées, leur taille étant de l'ordre de quelques microns. Les cartographies X du composé $x = 0,15$ sont représentées dans la Figure VI. 6. L'image BSE montre la présence de plusieurs zones plus claires que la matrice grise, dont l'une est délimitée par un cercle orange sur l'image. La proportion et la taille de cette phase sur les images du composé $x = 0,15$ sont supérieures à celles de l'échantillon précédent (Figure VI. 5). En effet, les zones claires y sont plus nombreuses et réparties sur toute la surface analysée, leur taille étant de l'ordre d'une dizaine de micron.

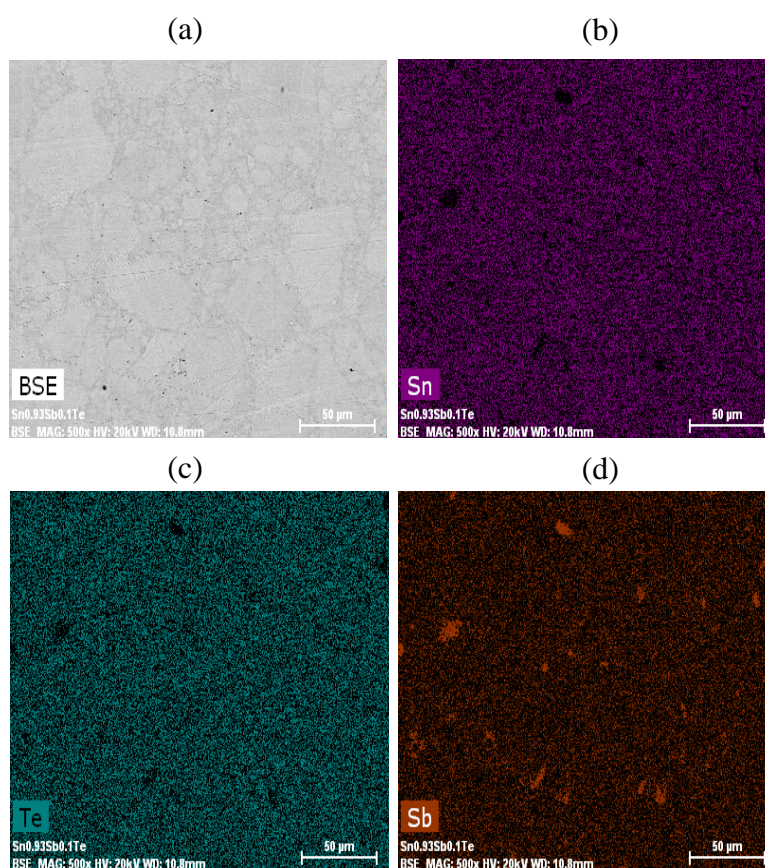


Figure VI. 5. Cartographies X de l'échantillon composition nominale $\text{Sn}_{0,93}\text{Sb}_{0,1}\text{Te}$ préparé sans trempe.

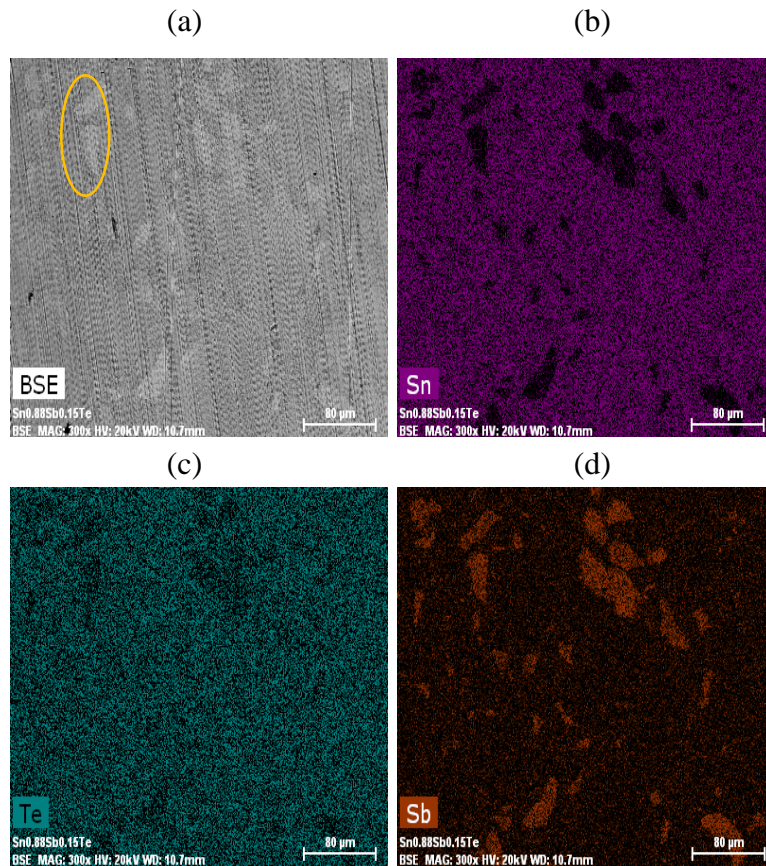


Figure VI. 6. Cartographies X de l'échantillon composition nominale $\text{Sn}_{0,88}\text{Sb}_{0,15}\text{Te}$ préparé sans trempe.

Les dépendances en température (5 – 800 K) de la résistivité électrique, du pouvoir thermoélectrique des échantillons $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Sb}_x\text{Te}$ non trempés ($x = 0,10 ; 0,15$ et $0,18$) sont représentés dans la Figure VI. 7. Ces données sont comparées à celles du matériaux $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ non trempé. Pour tous les échantillons dopés à l'antimoine, la résistivité électrique présente un comportement similaire. En effet, cette dernière augmente monotonement avec la température. L'augmentation des valeurs de résistivité électrique avec x semble être corrélée à une diminution de la concentration de trous dû aux électrons apporté par les atomes d'antimoine.

Les mesures de la concentration de trous p_H entre 5 et 300 K (Figure VI. 8a) infirment cette dernière hypothèse. En effet, p_H augmente lorsque la teneur en antimoine augmente. Les précipités riches en Sb formés dans la matrice ont résulté une diminution de la mobilité des porteurs de trous par rapport à celle obtenue dans $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ non dopé (Figure VI. 8b). Dans les composés substitués à Sb, μ_H varie d'une manière quasi-constante en fonction de la température ($\neq T^{-1/2}$). Cette tendance suggère des mécanismes de diffusion différents par rapport au composé

de base. Ces substitutions induisent une amélioration du pouvoir thermoélectrique sur toute la plage de température pour rejoindre $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ à une même valeur proche de $145 \mu\text{V/K}$ à 800 K.

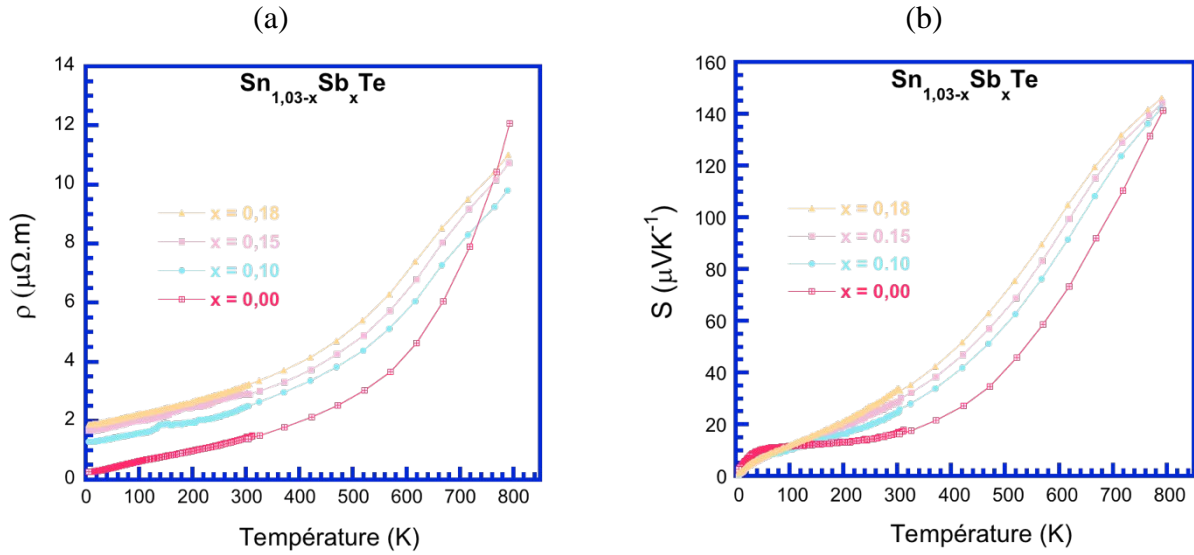


Figure VI. 7. Dépendance en température (a) de la résistivité électrique ρ et (b) du pouvoir thermoélectrique S des échantillons $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Sb}_x\text{Te}$ non trempés ($x = 0$; $x = 0,10$; $x = 0,15$ et $x = 0,18$).

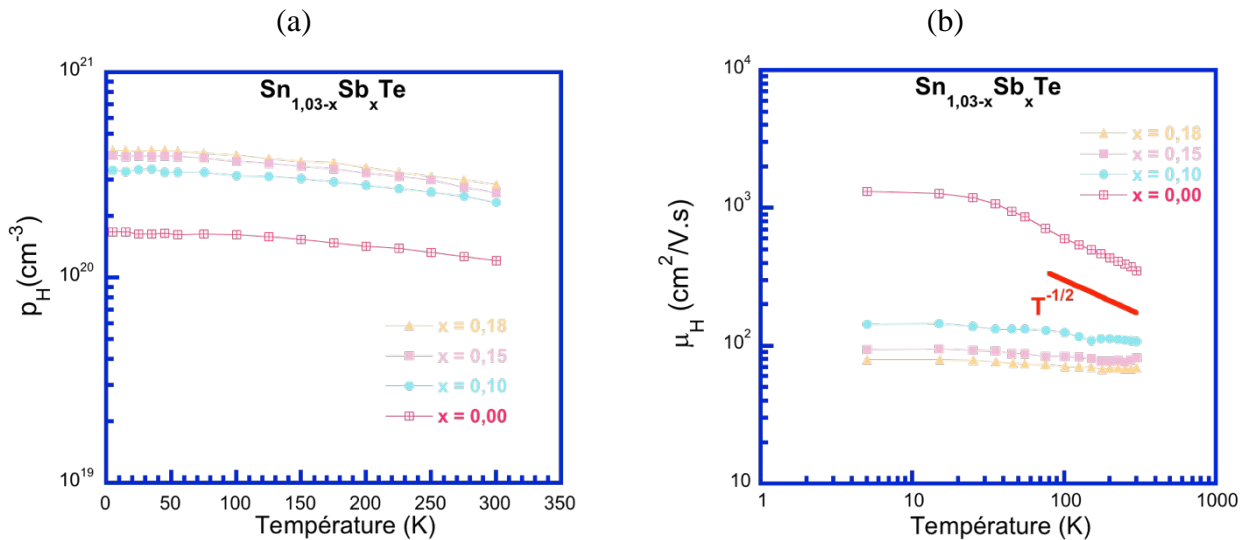


Figure VI. 8. Dépendance en température (a) de la concentration de porteur de charge, p_H et (b) de la mobilité de Hall, μ_H , des échantillons $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Sb}_x\text{Te}$ non trempés ($x = 0$; $x = 0,10$; $x = 0,15$ et $x = 0,18$).

La variation de la conductivité thermique totale dans cette série de composés en fonction de la température est illustrée dans la Figure VI. 9a. Un premier examen de ces courbes montre que l'ajout d'antimoine dans la matrice influence fortement le transport thermique. Les différences principales se manifestent surtout à basse température où l'on note que κ diminue significativement lorsque x augmente. Les trois composés dopés à Sb présentent des valeurs de conductivité thermique proches et inférieures ($\sim 4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) à celle de $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ ($\sim 7,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) à température ambiante. Ces valeurs diminuent à hautes températures pour atteindre des valeurs de l'ordre de 2,1 et 2,3 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 800 K pour les composés $\text{Sb-Sn}_{1,03}\text{Te}$ et $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$, respectivement. La diminution importante de la conductivité thermique liée à la diffusion des phonons par les précipités riches en Sb formés dans la matrice conduit à des valeurs élevées de ZT sur toute la gamme de température (Figure VI. 9b). Une valeur de ZT de l'ordre de 0,72 a été atteinte à 800 K dans le composé $\text{Sn}_{0,88}\text{Sb}_{0,15}\text{Te}$.

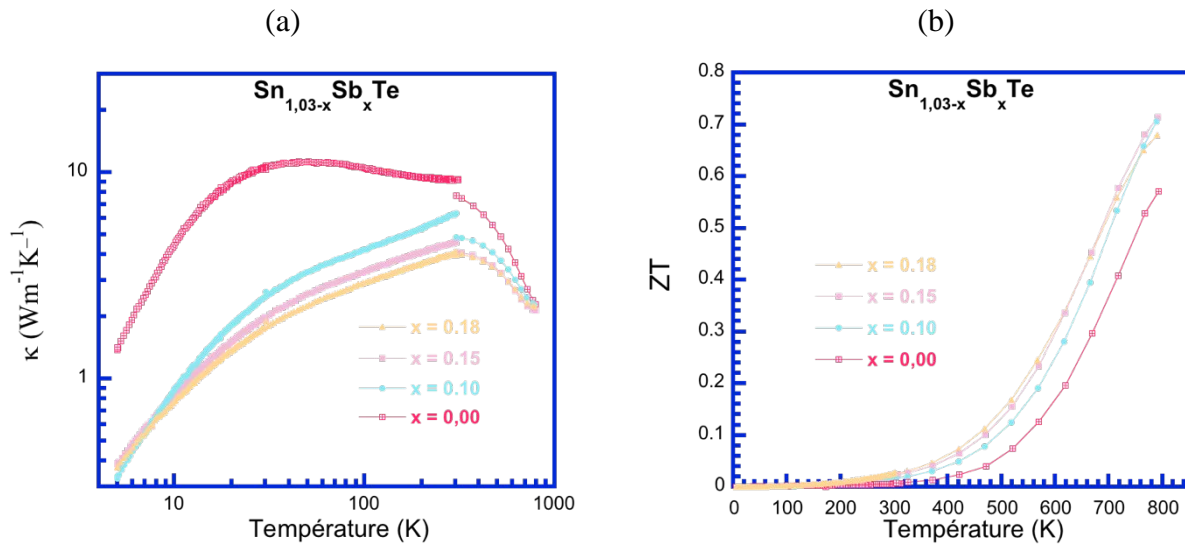


Figure VI. 9. Dépendance en température (a) de la conductivité thermique totale κ et (b) du facteur de mérite ZT des échantillons $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Sb}_x\text{Te}$ non trempés ($x = 0$; $x = 0,10$; $x = 0,15$ et $x = 0,18$).

Annexe D. Composés substitués à l'aluminium $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Al}_x\text{Te}$ non trempés

Les analyses de diffraction des rayons X sur poudre pour les trois composés à l'aluminium $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Al}_x\text{Te}$ ($x = 0,03 ; 0,05 ; 0,07$) ont montré l'absence de phase(s) secondaire(s) suggérant que l'aluminium s'est inséré avec succès dans la structure cristalline du composé $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$. Les images obtenues par microscopie électronique à balayage dans ces composés tendent à confirmer ces résultats. Nous montrons dans la figure les cartographies X du composé $\text{SnAl}_{0,03}\text{Te}$. Ces images révèlent des légères inhomogénéités en composition notamment au niveau de la répartition de l'étain et du tellure. Ces dernières montrent que certaines zones sont plus riches en étain qu'en tellure. Toutefois, ces zones restent limitées et leur taille étant de l'ordre de quelques microns. En effet, après avoir substitué l'étain par l'aluminium, l'excès d'étain est rejeté dans la matrice sous forme des précipités riches en Sn. Les distributions de l'aluminium sont, quant à elles, très homogènes dans tous les composés.

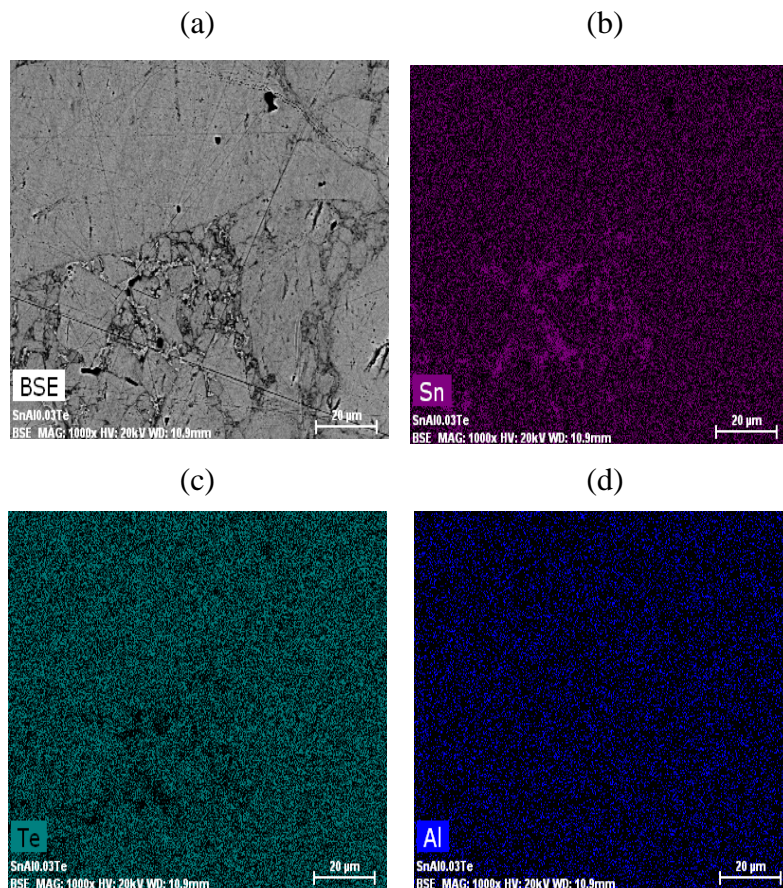


Figure VI. 10. Cartographies X de l'échantillon composition nominale $\text{SnAl}_{0,03}\text{Te}$ préparé avec trempe.

Les valeurs des propriétés électriques et thermiques mesurées dans les composés $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Al}_x\text{Te}$ ($x = 0,03 ; 0,05 ; 0,07$) sont quasiment indépendantes de x . L'ajout de l'aluminium donne des matériaux plus métalliques (Figure VI. 11a) par rapport à $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ indiquant une augmentation du nombre de trous dans la structure (Figure VI. 12). Par conséquent une diminution du pouvoir thermoélectrique à hautes températures a été observée (Figure VI. 11b). L'élévation du caractère métallique résulte une augmentation de la conductivité thermique totale dans ces composés. Ainsi, des valeurs de ZT de l'ordre de 0,35 à 800 K ont été obtenues.

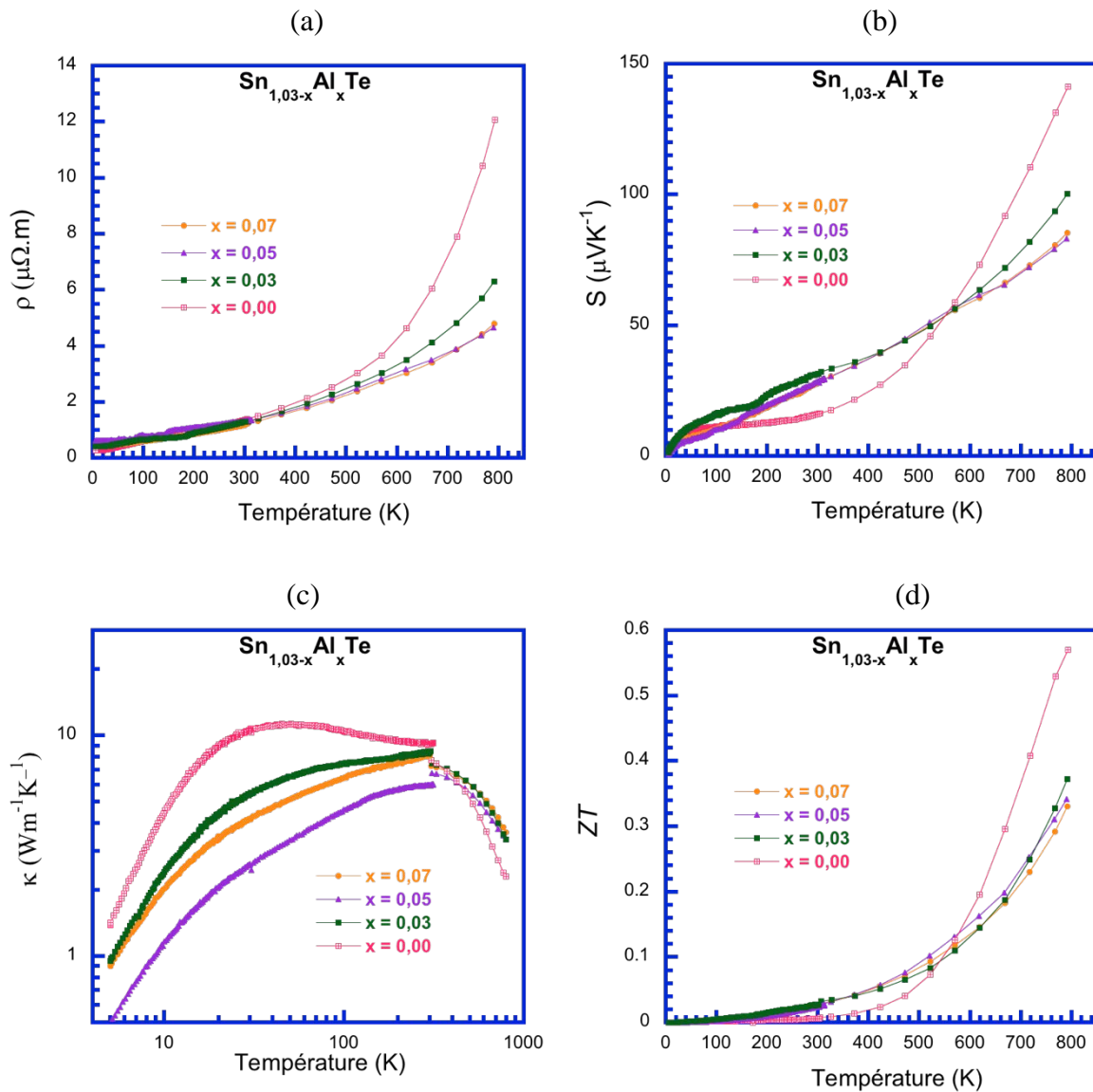


Figure VI. 11. Dépendance en température (a) de la résistivité électrique ρ , (b) du pouvoir thermoélectrique S , (c) de la conductivité thermique totale κ et (d) du facteur de mérite ZT des échantillons $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Al}_x\text{Te}$ non trempés ($x = 0 ; x = 0,03 ; x = 0,05$ et $x = 0,07$).

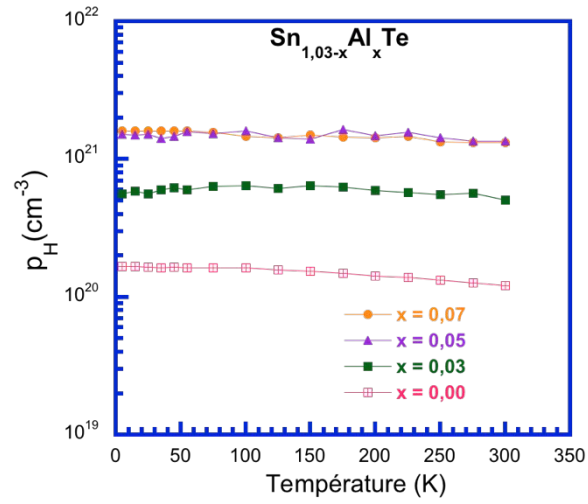


Figure VI. 12. Dépendance en température de la concentration de porteur de charge, p_H des échantillons $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Al}_x\text{Te}$ non trempés ($x = 0$; $x = 0,03$; $x = 0,05$ et $x = 0,07$).

Annexe D. Composés substitués au sodium $\text{Sn}_{1-x}\text{Na}_x\text{Te}$ non trempés

Les analyses structurales et physico-chimiques des échantillons dopés au sodium ont révélé l'absence de phase(s) secondaire(s) ainsi qu'une homogénéité dans la répartition d'éléments Sn, Te et Na suggérant que le sodium s'est inséré avec succès dans la structure.

Les dépendances en température de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique des échantillons $\text{Sn}_{1-x}\text{Na}_x\text{Te}$ ($x = 0 ; 0,01 ; 0,02$ et $0,03$) sont représentés dans la Figure VI. 13. Ces données sont comparées à celles du matériau SnTe non trempé.

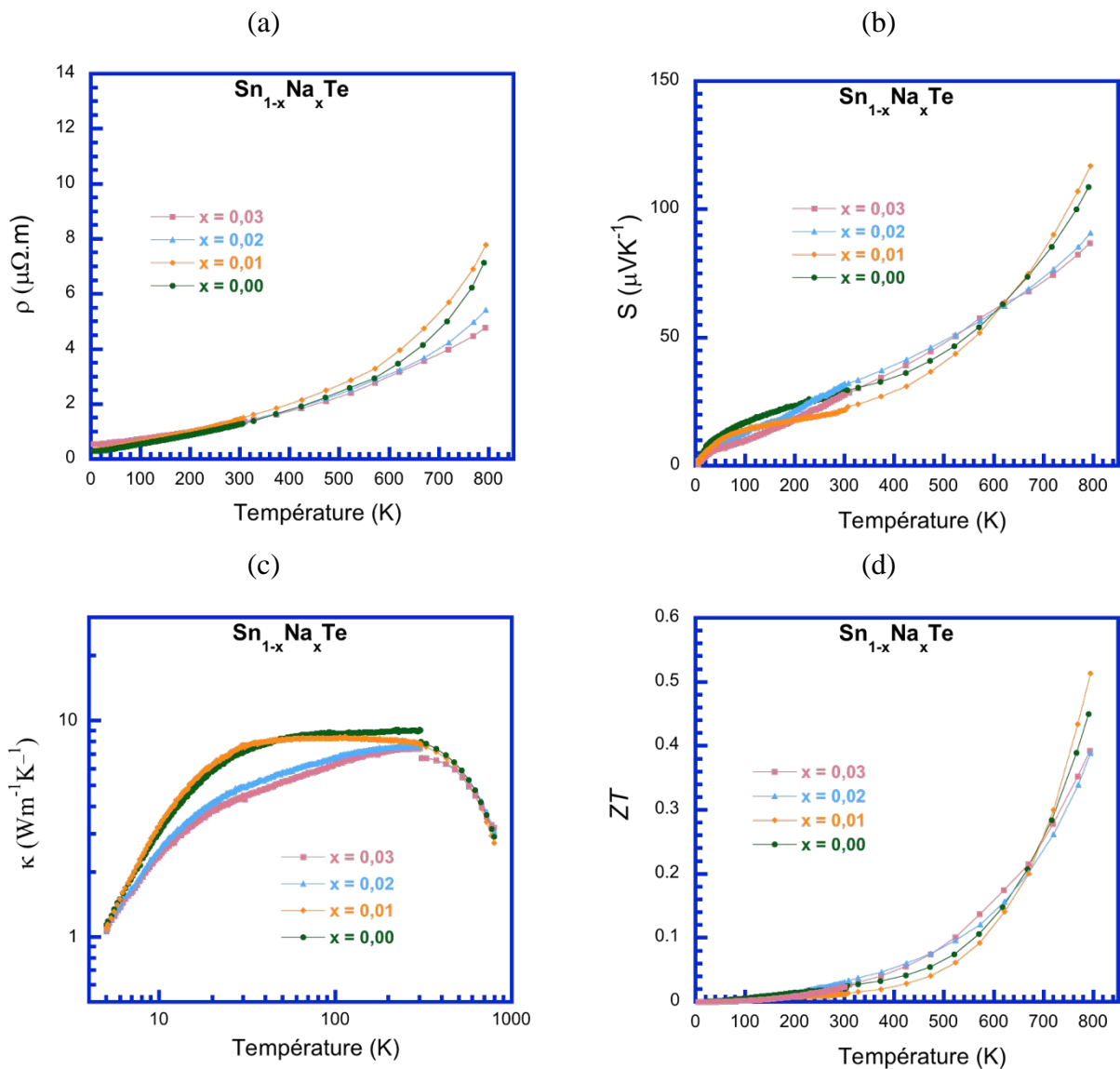


Figure VI. 13. Dépendance en température (a) de la résistivité électrique ρ , (b) du pouvoir thermoélectrique S , (c) de la conductivité thermique totale κ et (d) du facteur de mérite ZT des échantillons $\text{Sn}_{1-x}\text{Na}_x\text{Te}$ non trempés ($x = 0 ; x = 0,01 ; x = 0,02$ et $x = 0,03$).

Pour $x = 0,02$ et $x = 0,03$, l'ajout du sodium dans SnTe induit une diminution de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck seulement au-delà de 600 K indiquant une augmentation du nombre de trous tandis que l'échantillon $\text{Sn}_{0,99}\text{Na}_{0,01}\text{Te}$ possède le pouvoir thermoélectrique le plus élevé qui atteint une valeur au voisinage de $118 \mu\text{V/K}$ à 800 K par rapport à $108 \mu\text{V/K}$ obtenue dans SnTe non trempé (Figure VI. 13a et b). Ces résultats sont confirmés par les mesures de la concentration de porteurs de charge dans ces trois composés (Figure VI. 14) où p_H augmente avec x . La conductivité thermique totale ne montre pas d'amélioration par rapport à SnTe. Par conséquent, un ZT maximum de 0,5 a été obtenu à 800 K dans le composé $x = 0,01$.

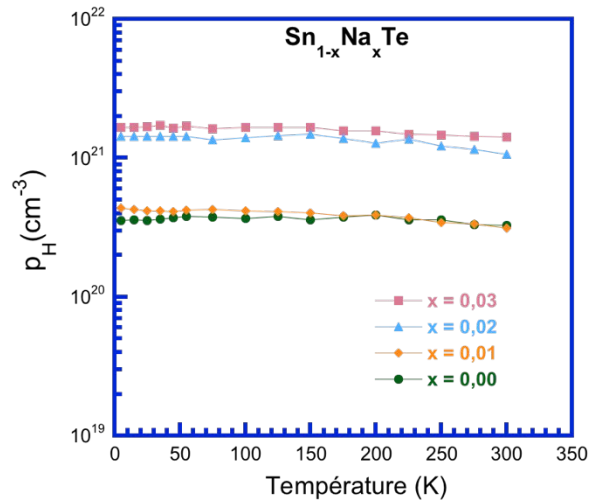


Figure VI. 14. Dépendance en température de la concentration de porteur de charge, p_H des échantillons $\text{Sn}_{1-x}\text{Na}_x\text{Te}$ non trempés ($x = 0$; $x = 0,01$; $x = 0,02$ et $x = 0,03$).

Annexe E. Composés substitués au sodium $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Na}_x\text{Te}$ non trempés

Dans le cas d'un excès d'étain, où $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ est le composé de base, aucune amélioration des performances thermoélectrique n'a été observée dans les composés substitués au sodium $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Na}_x\text{Te}$ avec $x = 0,01$; $x = 0,02$ et $x = 0,03$. À haute température, la résistivité électrique et le pouvoir thermoélectrique diminuent lorsque x augmente indiquant une élévation dans la concentration des porteurs de charge (Figure VI. 16).

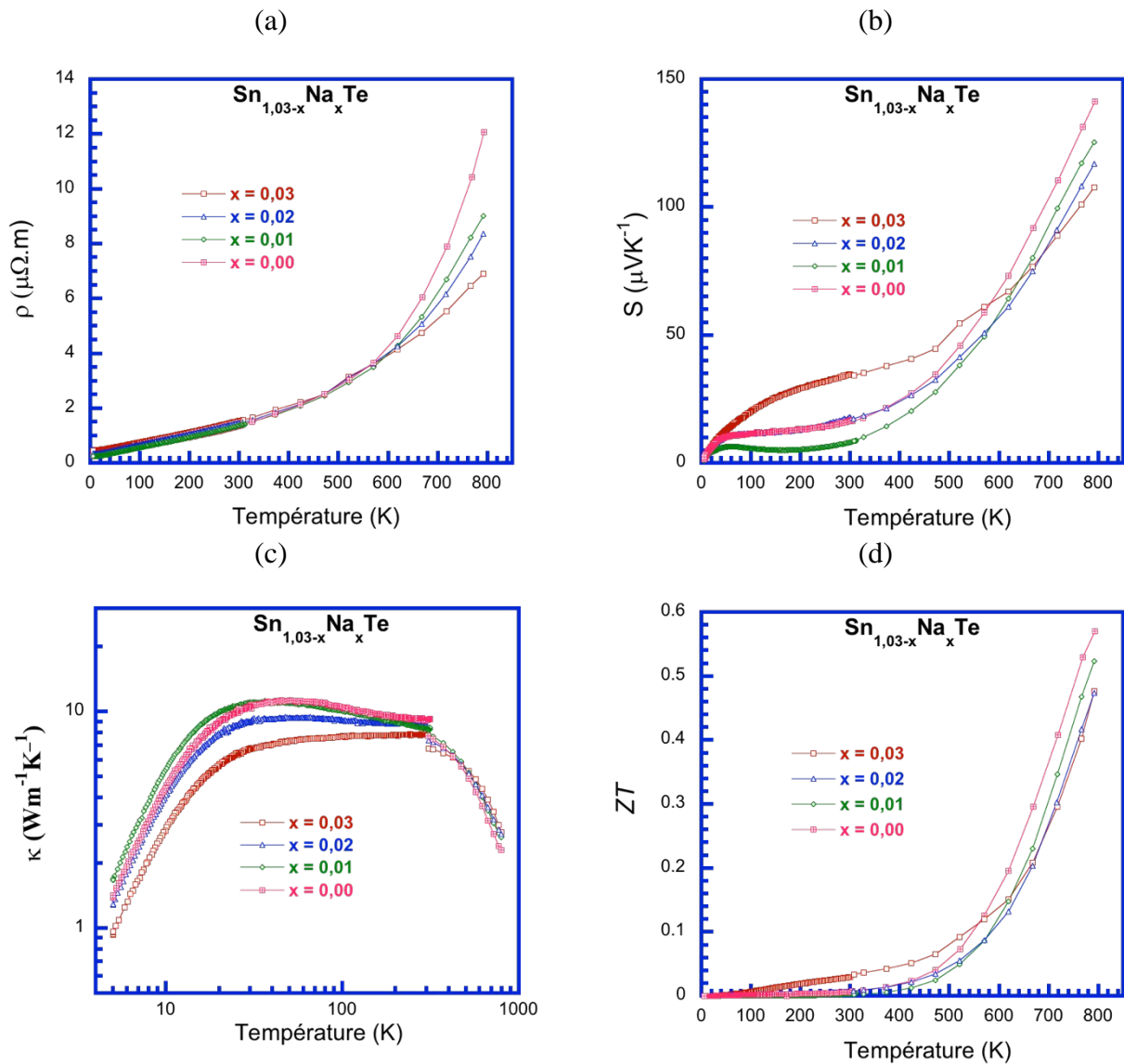


Figure VI. 15. Dépendance en température (a) de la résistivité électrique ρ , (b) du pouvoir thermoélectrique S , (c) de la conductivité thermique totale κ et (d) du facteur de mérite ZT des échantillons $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Na}_x\text{Te}$ non trempés ($x = 0$; $x = 0,01$; $x = 0,02$ et $x = 0,03$).

L'ajout du sodium dans $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ diminue le maximum diélectrique de la conductivité thermique totale. Entre 300 K et 800 K, cette dernière est indépendante de la quantité de Na ajoutée. Pour $T < 500$ K, l'échantillon $x = 0,03$ montre une légère amélioration du ZT . Au-delà de cette température l'échantillon $x = 0,01$ possède les meilleurs ZT (0,52 à 800 K) mais ces valeurs restent inférieures à celles mesurées dans l'échantillon binaire $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ (Figure VI. 15d).

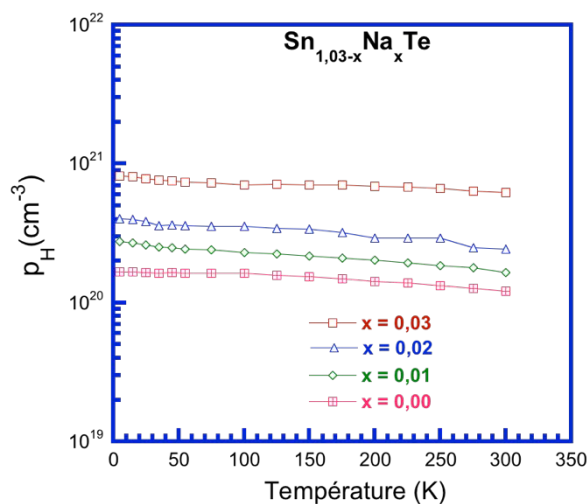


Figure VI. 16. Dépendance en température de la concentration de porteur de charge, p_H des échantillons $\text{Sn}_{1,03-x}\text{Na}_x\text{Te}$ non trempés ($x = 0$; $x = 0,01$; $x = 0,02$ et $x = 0,03$).

Annexe F. Composés substitués au soufre $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}_{1-y}\text{S}_y$ trempés

Bien que les diffractogrammes des rayons X des composés substitués au soufre ont montré que ces composés sont exempts de phase(s) secondaire(s), les cartographies X révèlent des inhomogénéités en composition notamment au niveau de la répartition de l'étain et du soufre. En effet, certaines zones sont plus riches en soufre et en étain qu'en tellure. On peut conclure que la solubilité du S dans $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ est inférieure à 0,03. En outre, lorsqu'on trempe, plus d'étain est rejeté dans la matrice par rapport à celui obtenu sans trempe (cf. chapitre III). Ainsi, des précipités SnS formés comme étant une phase secondaire (tâches sombres) ont été détectés par EDS. Toutefois, ces zones restent limitées dans le composé $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}_{0,97}\text{S}_{0,03}$, leur taille étant de l'ordre de quelques microns (Figure VI. 17). Par contre, dans le composé $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}_{0,94}\text{S}_{0,06}$, on révèle des fortes inhomogénéités et la taille de la zone correspondant à cette phase peut atteindre jusqu'à quelques dizaines de microns en surface (Figure VI. 18).

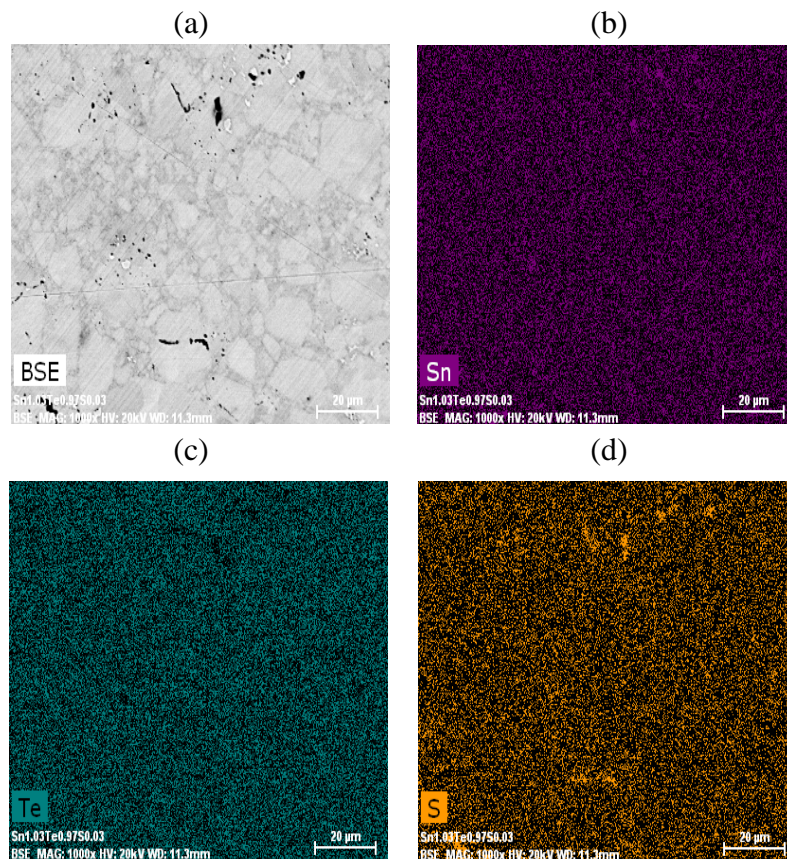


Figure VI. 17. Cartographies X de l'échantillon composition nominale $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}_{0,97}\text{S}_{0,03}$ préparé avec trempe.

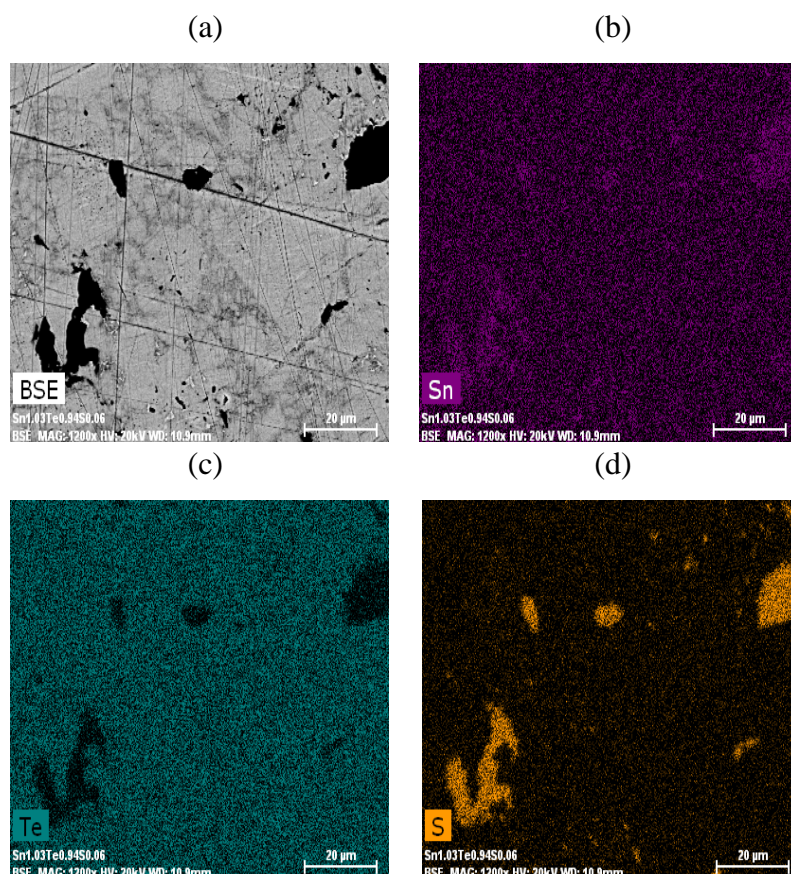


Figure VI. 18. Cartographies X de l'échantillon composition nominale $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}_{0,94}\text{S}_{0,06}$ préparé avec trempe.

La formation des précipités SnS dans la matrice des échantillons obtenus par trempe n'améliore pas les propriétés électriques par rapport à $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ trempé (Figure VI. 19a et b). Par contre, une diminution du maximum diélectrique a été observée (Figure VI. 19c) ainsi qu'une légère réduction de la conductivité thermique totale à l'ambiante de 6,8 à 5,7 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Un ZT maximum de 0,63 a été atteint à 800 K dans le composé $x = 0,03$. Toutefois, compte tenu de l'erreur expérimentale, cette valeur reste similaire à celle obtenue pour le composé binaire indiquant que la présence des précipités SnS n'induit pas d'amélioration substantielle des performances thermoélectriques.

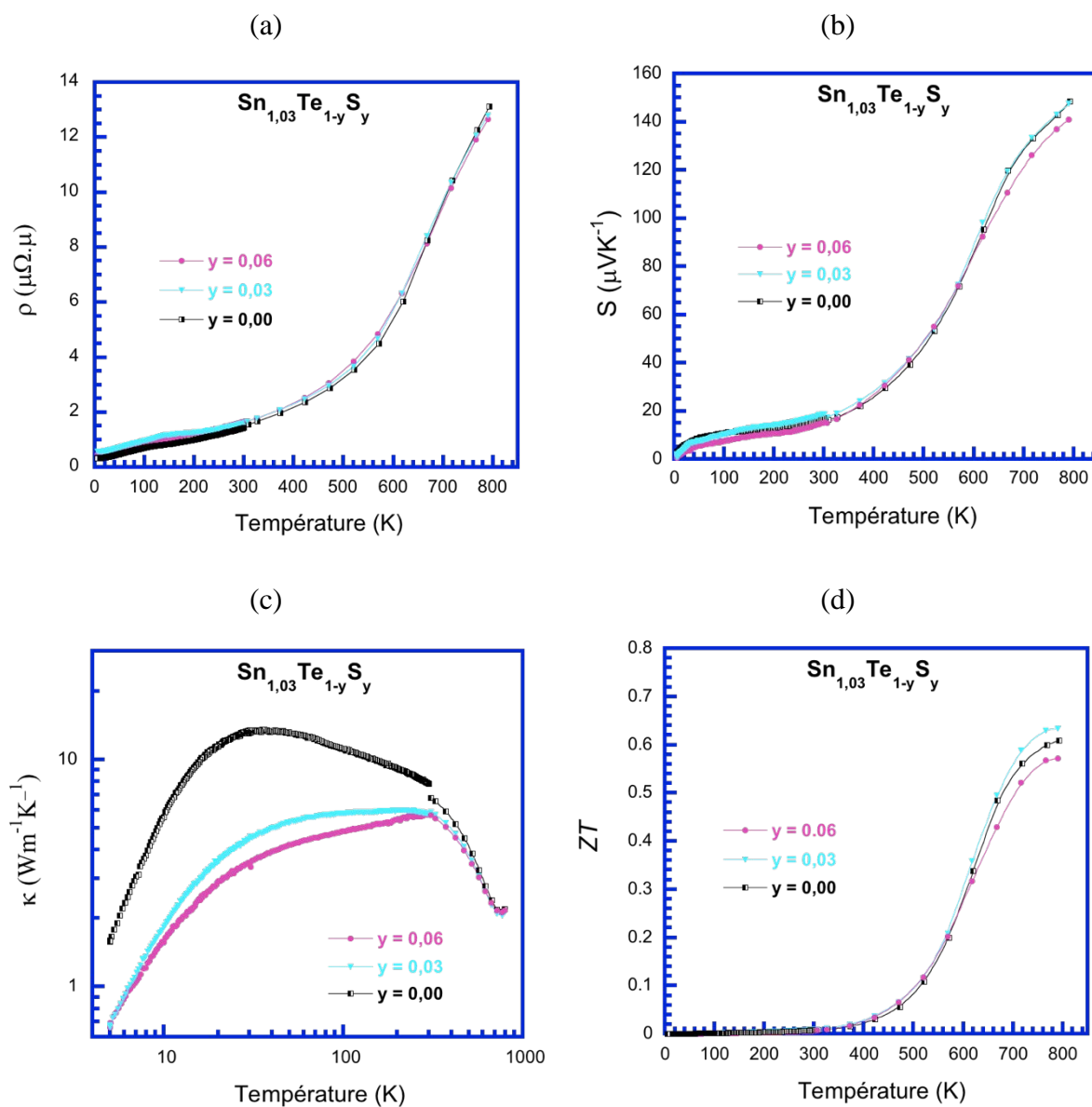


Figure VI. 19. Dépendance en température (a) de la résistivité électrique ρ , (b) du pouvoir thermoélectrique S , (c) de la conductivité thermique totale κ et (d) du facteur de mérite ZT des échantillons $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}_{1-y}\text{S}_y$ trempés ($y = 0$; $y = 0,03$ et $y = 0,06$).

Annexe G. Composés substitués au soufre $Sn_{1,03}Te_{1-y}S_y$ non trempés

Dans le cas des composés substitués au soufre obtenus sans trempe, les cartographies X montrent qu'une quantité de soufre plus importante s'est insérée dans la structure par rapport à celle dans les composés obtenus par trempe. Ceci est lié aussi à la faible quantité d'étain rejetée dans la matrice suggérant que lors d'un refroidissement lent (sans trempe), la solubilité du soufre dans $Sn_{1,03}Te$ devient plus importante. Dans ce cas la taille des précipités formés est plus petite par rapport à celles observées dans les échantillons trempés et ne dépasse pas les 10 microns dans les deux composés $Sn_{1,03}Te_{0,97}S_{0,03}$ et $Sn_{1,03}Te_{0,94}S_{0,06}$ (Figures VI. 20 et 21).

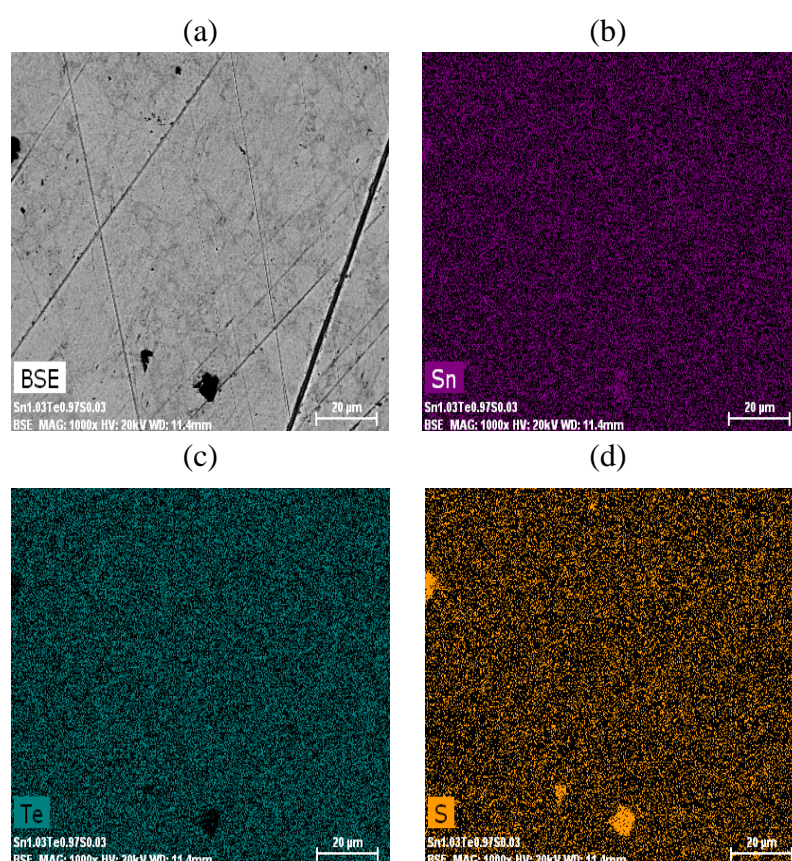


Figure VI. 20. Cartographies X de l'échantillon composition nominale $Sn_{1,03}Te_{0,97}S_{0,03}$ préparé sans trempe.

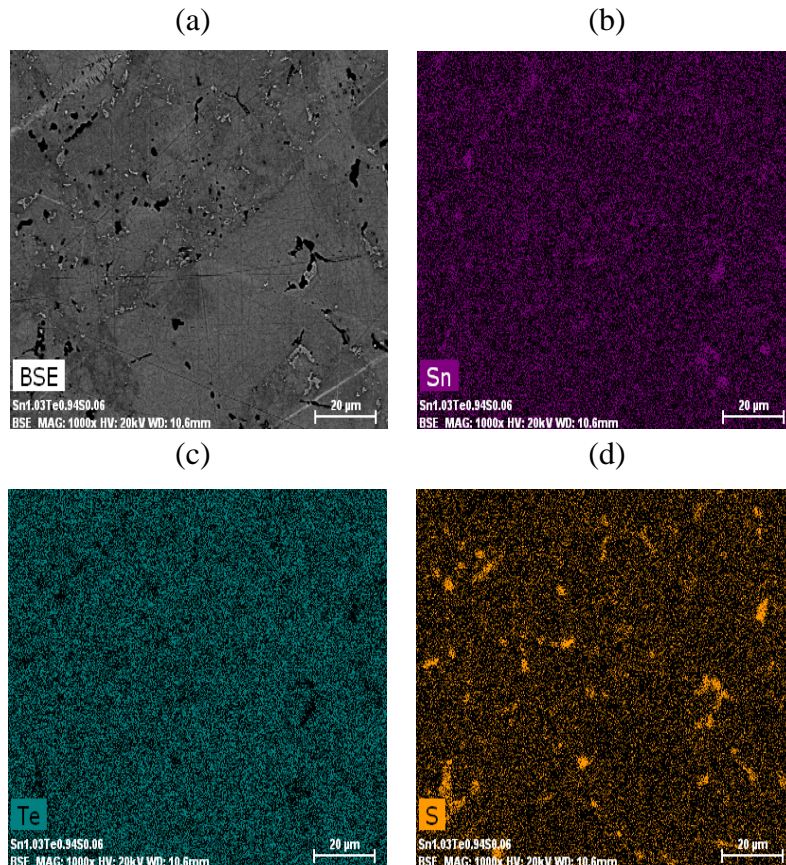


Figure VI. 21. Cartographies X de l'échantillon composition nominale $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}_{0,94}\text{S}_{0,06}$ préparé sans trempe.

La diminution de la taille des précipités dans les échantillons $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}_{1-y}\text{S}_y$ obtenus sans trempe n'a pas d'influence sur les propriétés électriques. En effet, une très légère augmentation de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique par rapport au composé de base $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}$ a été observée. Par contre on remarque une diminution significative de la conductivité thermique totale lorsque la teneur en soufre augmente. Ainsi, κ passe de 7,6 à 5,5 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300 K et de 2,3 à 2 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 760 K lorsque y passe de 0,00 à 0,06, respectivement, suggérant une diffusion des phonons par les précipités formés dans la matrice. Cette diminution importante a conduit à des valeurs de ZT qui augmentent sur toute la gamme de température (Figure VI. 22d) pour atteindre une valeur maximale de 0,67 à 760 K. Au-delà de cette température, une conduction bipolaire détériore les propriétés thermoélectriques dans ces matériaux.

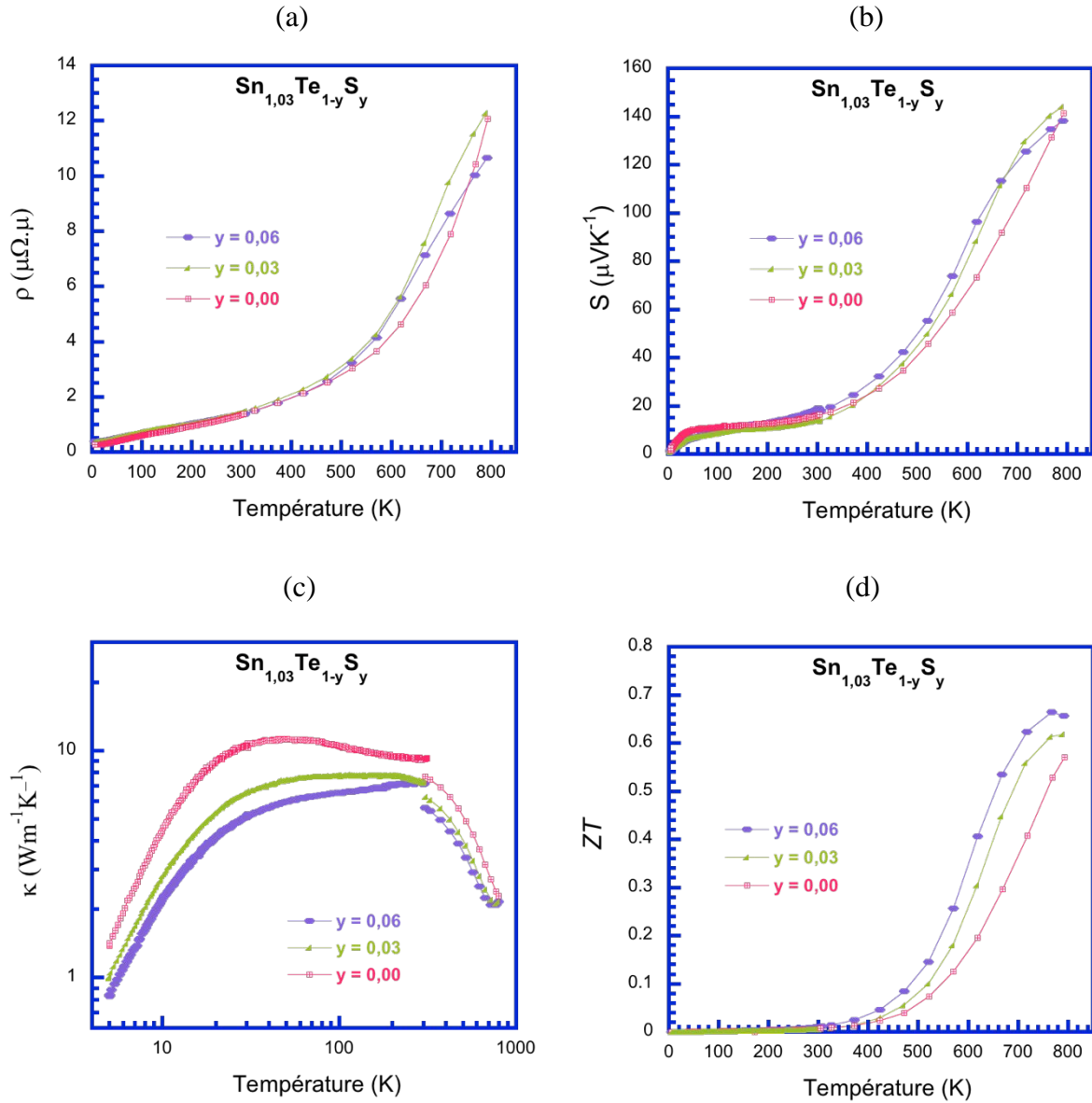


Figure VI. 22. Dépendance en température (a) de la résistivité électrique ρ , (b) du pouvoir thermoélectrique S , (c) de la conductivité thermique totale κ et (d) du facteur de mérite ZT des échantillons $\text{Sn}_{1,03}\text{Te}_{1-y}\text{S}_y$ non trempés ($y = 0$; $y = 0,03$ et $y = 0,06$).

Référence

- [1] A. Banik, B. Vishal, S. Perumal, R. Datta, and K. Biswas, ‘The origin of low thermal conductivity in $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}$: phonon scattering via layered intergrowth nanostructures’, *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 6, pp. 2011–2019, 2016.

Annexe F : Estimation de la durée de vie des composés SnTe par l'approche du model free-kinetic à l'aide de l'analyse thermogravimétrique

Dans le cadre de ces travaux de thèse, l'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour étudier la stabilité thermique de l'alliage binaire SnTe ainsi que l'estimation de sa durée de vie dans des conditions spécifiques en utilisant l'approche du *model free-kinetic* (MFK). Par conséquent, plusieurs expériences ont été menées au sein du centre européen de technologie spatiale (ESTEC).

I. L'approche de l'algorithme MFK

Dans l'analyse thermogravimétrique (ATG), le taux de conversion α représente la fraction d'un composé qui réagit lors d'une réaction chimique. Mathématiquement, le taux de conversion α pour un composé s'exprime pour un système fermé selon la formule suivante :

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0}$$

Avec m_0 est la masse initiale (mg) de l'échantillon et m_t est sa masse à un temps ultérieur donné.

Les prédictions de la durée de vie (*lifetime predictions*) ont été obtenues à partir d'une approche basée sur le *model free-kinetic* (MFK) développée par Vyazovkin [1]. Ce modèle établit les paramètres d'Arrhenius, permettant des prédictions cinétiques basées sur l'effet de plusieurs variables telles que la température, la pression et la concentration sur la vitesse de la réaction. La décomposition thermique d'un matériau solide implique sa décomposition chimique, son transport et son retrait de l'échantillon. Tous ces processus seront pilotés cinétiquement et auront donc une énergie d'activation minimale (E_a) requise pour permettre à la réaction de se déclencher.

Arrhenius a développé une relation pour la vitesse de réaction basée sur la température de réaction (T en K) et l'énergie d'activation (E_a en KJ/mol) pour des réactions simples :

Équation 1

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

où $k(T)$ est la constante de vitesse dépendant de la température, A est un facteur pré-exponentiel (1/s), R est la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol/K) et T est la température (K).

A partir de l'équation d'Arrhenius, on peut voir que la vitesse de réaction et donc le temps d'achèvement dépend à la fois de l'énergie d'activation de la réaction et de la température. Ceci constitue la base de l'analyse et de la prédiction des vitesses des réactions isothermes utilisant des programmes de chauffage linéaire non isothermes.

La cinétique à l'état solide peut être généralisée à une forme d'équation qui tient compte de la dépendance du taux de conversion α avec la vitesse de la réaction :

Équation 2

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha)$$

Avec t est le temps (min) et α est le taux de conversion, $f(\alpha)$ est le modèle de la réaction : une fonction décrivant l'influence de la vitesse de la réaction sur α . Le modèle de cette réaction (pour les réactions à l'état solide telles que la perte de masse) est souvent empirique. Dans des conditions isothermes, cette équation peut être exprimée sous sa forme intégrale ; $g(\alpha)$:

Équation 3

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = k(T)t$$

La dépendance en température de la constante de vitesse est décrite par l'équation d'Arrhenius. Galwey et Brown [2] ont présenté une justification théorique pour l'application de l'équation d'Arrhenius à la cinétique des réactions à l'état solide. Il est maintenant reconnu que cette équation empirique peut représenter les données expérimentales de la vitesse en fonction de la température précisément pour les réactions hétérogènes et homogènes [3]. Certains articles ont démontré comment une analyse cinétique iso-conversationnelle complète peut être effectuée en utilisant la dépendance de l'énergie d'activation, associée à des données thermo-analytiques [4].

Les paramètres de la cinétique de réaction ont été déterminés en utilisant la procédure suivante : dans des conditions non-isothermes dans lesquelles un échantillon est chauffé à une vitesse constante β (K/min), la dépendance temporelle explicite en équation 2 est éliminée par la transformation triviale suivante :

Équation 4

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} \frac{d\alpha}{dt}$$

Avec :

Équation 5

$$\beta = \frac{dT}{dt}$$

Donc :

Équation 6

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T k(T) dT$$

En introduisant l'équation d'Arrhenius on obtient :

Équation 7

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT$$

Cette équation fournit la cinétique de réaction globale à partir de trois informations ; le modèle de la réaction et les deux paramètres d'Arrhenius. Ces trois éléments sont parfois appelés le triplet cinétique [5]. Le temps nécessaire pour atteindre un taux de conversion α particulier peut être déterminé pour toute valeur de température choisie dans des conditions isothermes en réarrangeant l'équation 3 ou, pour toute vitesse de chauffage choisie β , en utilisant l'équation 7. En outre, ces valeurs peuvent être obtenues en fonction de la conversion sans aucune connaissance des réactions spécifiques ou des différents processus cinétiques qui ont lieu, d'où son titre « *model-free* ».

Les prédictions cinétiques telles que le temps nécessaire pour atteindre un taux de conversion α ou une vitesse de réaction spécifique à une température de référence ne peuvent pas être obtenues directement par les équations 2 et 3 [1] puisque l'énergie d'activation variera avec α . Ceci peut être résolu en supposant que les triplets cinétiques partiels restent les mêmes lors du changement de la température. En utilisant cette hypothèse, l'équation 3 et l'équation 7 peuvent être assimilées à une conversion donnée. Une résolution simultanée de ces deux équations donne [5] :

Équation 8

$$t_{\alpha} = \frac{1}{\beta \exp\left(\frac{-E_{\alpha}}{RT_0}\right)} \int_{T_0}^{T_{\alpha}} \exp\left(\frac{-E_{\alpha}}{RT}\right) dT$$

avec T_{α} est une valeur expérimentale de la température qui correspond à une conversion donnée à la vitesse de chauffe β . A partir de l'équation 8, le temps auquel une conversion donnée sera atteinte à une température arbitraire T peut être déterminée. De même, d'autres fonctions de $(\beta - \alpha - T)$ peuvent être établies sans connaître le modèle de réaction ni le facteur pré-exponentiel.

II. Procédure et résultats

L'ATG a été réalisée avec un Mettler Toledo ATG / SDTA851e et les résultats correspondants ont été analysés à l'aide du logiciel Mettler Toledo STAR^e en utilisant un programme de chauffage de 25 °C à 1600 °C à différentes vitesses de chauffe β allant de 5 °C/min à 20 °C/min. Le four a été purgé en continu avec de l'azote gazeux à un débit de 50 ml/min (Tableau 1). Tous les tests ont été effectués conformément à la norme ISO 11358 [6].

Test	Echantillon	Creuset	Masse initiale de l'échantillon	Cycle thermique	Flux gazeux
1	SnTe	Alumine 70 μ L	21,79 mg	25-1600 °C à 10 °C/min	N ₂ à 50 ml/min
2	SnTe	Alumine 70 μ L	15,08 mg	25-1600 °C à 05 °C/min	N ₂ à 50 ml/min
3	SnTe	Alumine 70 μ L	12,48 mg	25-1600 °C à 10 °C/min	N ₂ à 50 ml/min
4	SnTe	Alumine 70 μ L	10,70 mg	25-1600 °C à 20 °C/min	N ₂ à 50 ml/min

Tableau 1. Conditions expérimentales des mesures ATG, le test 1 a été effectué pour caractériser le matériau, les tests 2, 3 et 4 ont été menés pour le model-free-kinetics.

Trois expériences à différentes vitesses de chauffage ont été réalisées pour effectuer la modélisation cinétique et la prévision de la durée de vie du composé SnTe à l'aide de l'algorithme MFK STAR^e. Tous les thermogrammes obtenus ont été normalisés par rapport à la masse de l'échantillon et tracés en fonction de la température (Figure 1). L'intervalle

d'analyse entre 25 et 1100 °C a été éliminé parce que la phase d'étain évaporée a attaqué le thermocouple de la machine (en Platine) à une température supérieure à 1100 °C.

L'analyse des résultats a été effectuée sur les résultantes courbes normalisées de la perte de masse / température. La dérivée de chaque courbe a d'abord été obtenue pour identifier les limites d'analyse appropriées, puis les courbes de conversion ont été calculées pour chaque vitesse de chauffage à travers ces limites (cf Figure 1). En utilisant les courbes de conversion qui vont de 0% (pas de perte de masse) à 100% (échantillon totalement décomposé), l'énergie d'activation a été déterminée en fonction de la conversion en utilisant l'approche *MFK* de Vyazovkin [1]. A partir de la fonction de l'énergie d'activation, les courbes de taux de conversion – température – temps ont été déterminées (Figure 2).

Une technique avancée de *MFK* (*AMFK*) a été utilisée. *AMFK* utilise une approche différentielle pour la prédiction de la fonction d'énergie d'activation par rapport à une approche intégrale pour l'analyse *MFK*. La technique *AMFK* conduit généralement à des prévisions de durée de vie améliorées, en particulier pour les faibles valeurs de conversion. Ainsi les taux de conversion des échantillons ont été contrôlés avec précision et leur corrélation avec les prédictions est également visible sur la Figure 2.

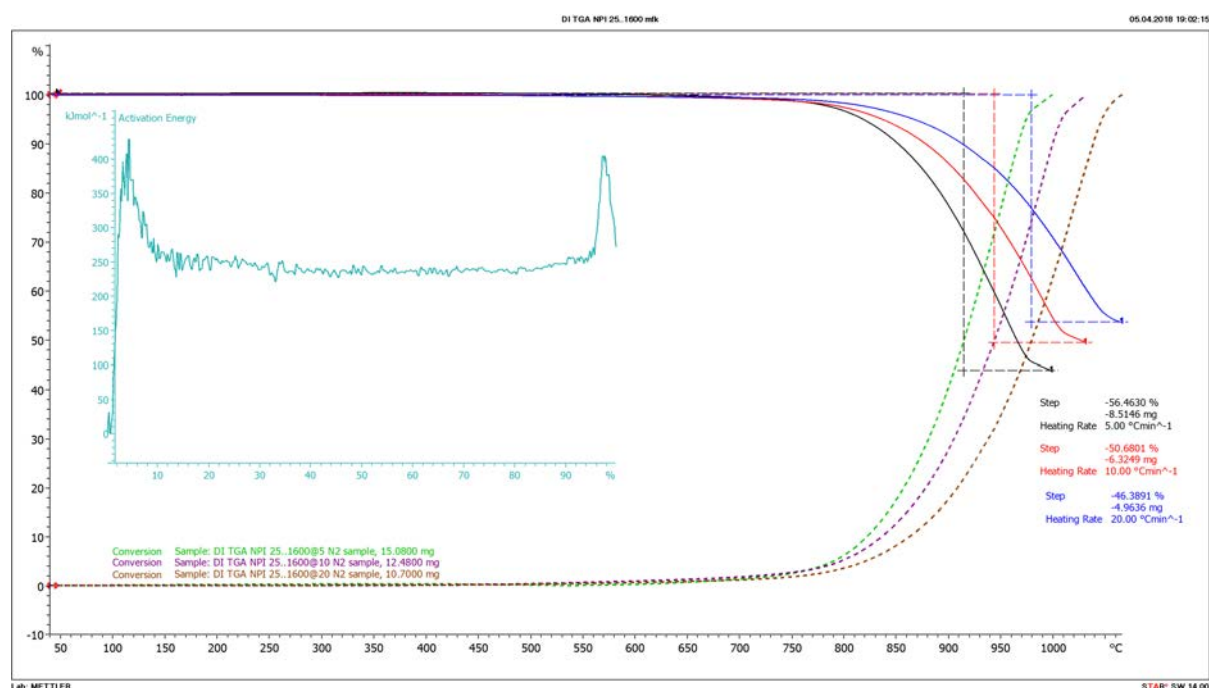


Figure 1. Courbes ATG de la perte de masse, courbes de conversion et prédiction AMFK pour la fonction d'énergie d'activation.

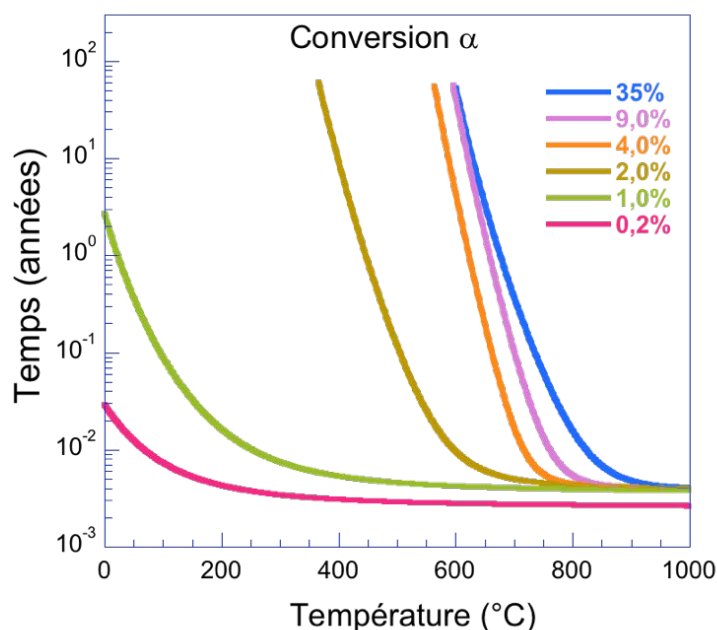


Figure. 2. Durée de vie du composé SnTe exprimée en fonction du taux de conversion et de la température.

Les prédictions de la durée de vie calculées dans la Figure 2 montre qu'à un temps donné (1 année), plus la température est importante plus la conversion est importante (tableau 2).

T(°C)	24	445	623	656	680
α (%)	1	2	4	9	35

Tableau 2. Taux de conversion calculés pour chaque température correspondants à une année de vie sous N_2 .

Les valeurs du tableau 3 montrent que SnTe est considéré comme un matériau stable sous atmosphère inerte (moins de 5% de conversion) à 527 °C (800 K).

α (%)	0,2	1	2	4	9	35
t (années)	$2,9 \times 10^{-3}$	$4,5 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^{-2}$	> 100	> 100	> 100

Tableau 3. Durée de vie estimée pour chaque taux de conversion à une température = 527°C.

On n'a pas pu exécuter les isothermes ATG nécessaires pour confirmer les prédictions de durée de vie basées sur la méthode *MFK* à cause la forte réactivité de l'étain avec le platine constituant le thermocouple et le porte échantillon (Figure 3).

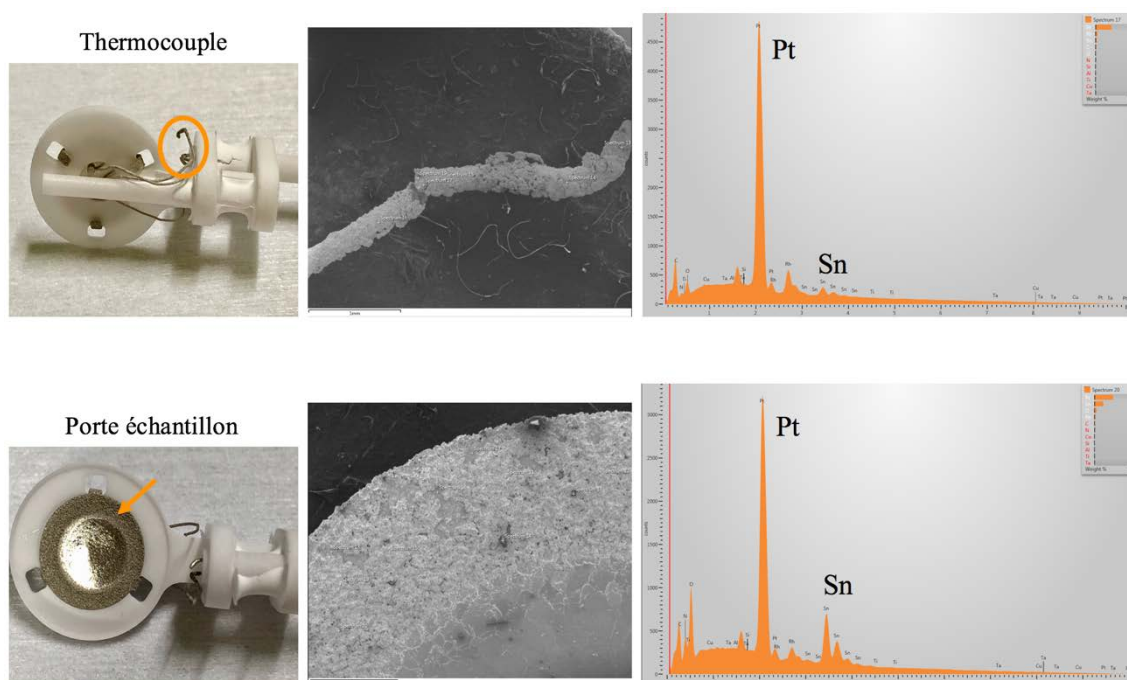


Figure. 3. Analyse chimique par microscopie électronique à balayage montrant la réactivité de l'étain évaporé avec le platine constituant le thermocouple et le porte échantillon.

Références

- [1] S. Vyazovkin and C. A. Wight, 'KINETICS IN SOLIDS', *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 48, no. 1, pp. 125–149, Oct. 1997.
- [2] A. K. Galwey and M. E. Brown, 'Application of the Arrhenius equation to solid state kinetics: can this be justified?', *Thermochim. Acta*, p. 8, 2002.
- [3] T. P. Prasad, S. B. Kanungo, and H. S. Ray, 'Non-isothermal kinetics: some merits and limitations', p. 12.
- [4] S. Vyazovkin, 'A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data', *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 28, no. 2, pp. 95–101, 1996.
- [5] J. W. Connell, J. G. Smith, and P. M. Hergenrother, 'High Temperature Transfer Molding Resins: Status of PETI-298 and PETI-330', p. 15.
- [6] 'ISO 11358:1997 - Plastics -- Thermogravimetry (TG) of polymers -- General principles'. [Online]. Available: <https://www.iso.org/standard/19311.html>. [Accessed: 29-Aug-2018].

Synthèse et caractérisation de matériaux à base de SnTe pour la conversion d'énergie par effets thermoélectriques

Résumé : Les alliages de tellure de plomb (PbTe) sont reconnus depuis longtemps comme d'excellents matériaux thermoélectriques avec un ZT de l'ordre de 1,0 pour des applications en génération d'électricité à hautes températures où le tellure de bismuth (Bi_2Te_3) ne peut plus être utilisé. Cependant, la présence de plomb rend problématique une commercialisation à grande échelle de dispositifs thermoélectriques contenant ce composé. Le tellure d'étain (SnTe), étudié il y a plus de 40 ans comme un analogue à PbTe, présente des performances thermoélectriques médiocres du fait de la présence d'une concentration élevée en lacunes de Sn. Toutefois, la dernière décennie a vu une recrudescence importante des recherches sur ce composé visant à améliorer ses performances thermoélectriques à hautes températures. Le composé SnTe présente des déviations par rapport à la stœchiométrie idéale (lacunes d'étain) quelles que soient la méthode de synthèse utilisée. Dans ce travail, nous dévoilons l'influence de la déviation par rapport à la stœchiométrie idéale (composition chimique) et des conditions de synthèse (avec trempe, sans trempe, recuit de saturation et melt-spinning) sur les propriétés de transport électrique et thermique de ces matériaux. Pour ce faire, des techniques de synthèse par métallurgie de poudres ont été mises en œuvre. Les matériaux résultants ont été ensuite caractérisés finement aussi bien d'un point de vue structural que physico-chimique. Ainsi, une étude détaillée de leur structure cristalline a été menée en combinant des mesures de diffraction des rayons X sur poudre et des analyses de microscopie électronique à balayage et à transmission à haute résolution. Des mesures de propriétés électriques et thermiques ont été menées à basses températures (5 – 300 K) pour identifier les mécanismes microscopiques qui gouvernent le transport et à hautes températures (300 – 800 K) afin de déterminer le domaine d'application optimal. Ces mesures ont confirmé le potentiel de ces composés pour des applications en génération d'électricité à températures moyennes. De nombreuses possibilités de substitutions sur le site de l'étain ou/et du tellure ont été entreprises afin de tenter d'optimiser davantage les performances thermoélectriques de ces composés. Des éléments en substitution ont été choisis pour augmenter le pouvoir thermoélectrique à travers la diminution de la concentration en trous ou par ingénierie de la structure de bande et/ou diminuer la conductivité thermique de réseau via la formation de solutions solides ou de précipités dans la matrice. Le choix de ces éléments a notamment été guidé par des calculs de structure de bande électronique. Les résultats expérimentaux ont été modélisés par un modèle à deux bandes non dégénérées afin de dévoiler les principaux facteurs qui gouvernent le transport. La conductivité thermique de réseau a été analysée en utilisant le modèle de Callaway afin d'étudier les mécanismes de diffusion des phonons à basses températures et de mieux appréhender l'influence des lacunes sur le transport thermique.

Mots clés : Thermoélectricité, SnTe, propriétés électroniques et thermiques, synthèse, caractérisations structurales.

Synthesis and characterization of SnTe-based materials for energy conversion by thermoelectric effects

Abstract: Lead telluride (PbTe) alloys are among the most efficient thermoelectric materials with a ZT of 1.0 for electricity generation applications in the mid to high temperature region where bismuth telluride (Bi_2Te_3) can no longer be used. Despite their excellent environmental stability, the perceived toxicity of lead chalcogenides can frustrate its development and large-scale application. Tin telluride (SnTe), studied more than 40 years ago as an analogue of PbTe shows poor thermoelectric performances because of its lower Seebeck coefficient. The latter is due to heavy intrinsic doping arising from spontaneous Sn vacancies. However, recent studies unambiguously show that SnTe has a strong potential of being a promising thermoelectric at high temperatures. In fact, regardless of the synthesis method used, SnTe compound is in deviation from the ideal stoichiometry (Sn vacancies). In this work, we unveil the influence of this deviation (chemical composition) and of the synthesis conditions (with quenching, without quenching, annealing and melt-spinning) on the electrical and thermal transport properties of these materials. Hence, for the synthesis of these materials different powder metallurgy techniques were implemented. The resulting materials were then finely characterized by structural and physico-chemical point of view. Thus, a detailed study of their crystalline structure was carried on by combining X-ray powder diffraction, scanning and transmission electron microscopy analyzes. The electrical and thermal properties measurements were effectuated at low temperatures (5 - 300 K) to identify the microscopic mechanisms that govern transport and at high temperatures (300 - 800 K) to determine the optimal domain of application. These measurements have confirmed the strong potential of these compounds for electricity generation applications at high temperatures. Numerous substitution possibilities at the tin and / or tellurium site have been undertaken in an attempt to further optimize the thermoelectric performance of these compounds. Substitute elements were chosen to increase the thermoelectric power through the decrease in the hole concentration or by engineering the band structure and / or decrease the lattice thermal conductivity via the formation of solid solutions or precipitates in the matrix. The choice of these elements was guided by electronic band structure calculations (DOS). The experimental results were modeled by a non-degenerate two-band model to reveal the main factors that govern the electronic transport. The lattice thermal conductivity was analyzed using the Callaway model to study the phonon scattering mechanisms at low temperatures and to better understand the influence of Sn vacancies on the thermal transport.

Key words: thermoelectricity, SnTe, electronic and thermal properties, synthesis, structural characterizations.