PolyPublie
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Title:	Étude des frottements internes dans le tellurure de bismuth préparé par extrusion
Auteur: Author:	Ouaheb Bourbia
Date:	2010
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence: Citation:	Bourbia, O. (2010). Étude des frottements internes dans le tellurure de bismuth préparé par extrusion [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/647/

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: PolyPublie URL:	https://publications.polymtl.ca/647/
Directeurs de recherche: Advisors:	Sylvain Turenne, & Rémo A. Masut
Programme: Program:	Génie physique

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE DES FROTTEMENTS INTERNES DANS LE TELLURURE DE BISMUTH PRÉPARÉ PAR EXTRUSION

OUAHEB BOURBIA

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

(GÉNIE PHYSIQUE)

DÉCEMBRE 2010

© Ouaheb Bourbia, 2010.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

ÉTUDE DES FROTTEMENTS INTERNES DANS LE TELLURURE DE BISMUTH PRÉPARÉ PAR EXTRUSION

présenté par : BOURBIA Ouaheb

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. MÉNARD David, Ph.D., président

M. MASUT Remo A., Ph.D., membre et directeur de recherche

M.TURENNE Sylvain, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

Mme ROSS Annie, Ph.D., membre

DÉDICACE

A celle qui m'a porté et supporté bébé, élevé et éduqué enfant et m'a soutenu et guidé mes pas dans la vie, ***à ma mère***

A la mémoire de celui qui a supporté les épreuves de la vie et a sacrifié sa vie pour que je puisse réaliser mes rêves, ***à mon père***

A celui avec qui j'ai partagé la joie de l'enfance et le plaisir de l'amitié, ***à mon frère Hichem***

A celle qui a vécu avec moi toutes les étapes de la réalisation de ce travail et qui m'a tout donné, son temps, ses idées et ses encouragements pour le compléter, ***à ma femme***

Aux fleurs de ma vie et ma raison d'être, mes ***enfants Takieddine, Nour-El-Imène et Amira***

Ouaheb

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de thermoélectricité, École polytechnique de Montréal dans le cadre d'une série d'études sur les matériaux thermoélectriques.

Tout d'abord, je remercie mon directeur de recherche, le Professeur Remo Masut, pour ses conseils précieux sans lesquels ce travail n'aurait jamais vu le jour et pour le temps qu'il m'a consacré pour suivre de près l'évolution de mon travail.

Aussi, je remercie mon codirecteur de recherche, le professeur Sylvain Turenne, qui a toujours répondu à mes questions et qui m'a toujours aidé avec ses conseils.

Par ailleurs, je voudrais exprimer ma gratitude et mes remerciements au docteur Dimitri Vasilevskiy avec qui j'ai travaillé au laboratoire et qui n'a jamais ménagé le moindre effort pour me guider et m'encourager afin de finaliser mon projet.

Mes remerciements vont également au Professeur David Ménard qui a accepté de présider le jury de ma soutenance et à la Professeure Annie Ross qui a porté un intérêt à mon travail et a accepté d'être membre du jury.

Il me serait difficile d'oublier tous ceux qui m'ont soutenu et aidé, de près ou de loin, même avec un sourire, pendant tout le temps que j'ai passé à compléter ce projet tout particulièrement pendant les moments les plus difficiles.

RÉSUMÉ

Dans ce travail nous avons réalisé au laboratoire un montage expérimental qui permet l'étude, en fonction de la température, des frottements internes (IF) et la détermination de la constante de Young, par spectroscopie mécanique, des tiges thermoélectriques des alliages semiconducteurs à base de tellurures de bismuth élaborées par extrusion à chaud.

Le principe du montage repose sur l'excitation mécanique des échantillons et l'enregistrement du signal de la réponse acoustique résultant. Après extraction de la fréquence naturelle de vibration, il est possible de déterminer le module de Young et le frottement interne pour la tige en étude.

Cette technique d'excitation par impulsion est non-destructive et ne nécessite pas de couper les échantillons et ainsi dégrader leurs propriétés mécaniques. Ceci nous permettra de mieux contrôler les pièces après élaboration et de nous assurer de leur qualité avant utilisation.

Les résultats obtenus de la variation des frottements internes en fonction de la température ont montré une différence de comportement avec la température entre les échantillons de tellurures de bismuth de type N et P. Des traitements de ces résultats ont permis de tirer des lois de comportement pour les deux types d'alliages thermoélectriques. Ce même traitement permet la détermination d'une énergie d'activation associée à la variation de frottement interne (IF), en fonction de la température, qui suit une loi exponentielle. Des mécanismes de dissipation de l'énergie élastique ont été suggérés.

La variation exponentielle est limitée par un plateau aux basses températures. Ceci a été interprété par la structuration à une échelle nanométrique de notre matériau.

L'influence de la présence de fissures sur les mesures de frottements internes a été étudiée. Pour une certaine gamme de températures (de 100 à 200°C), les valeurs de IF augmentent très rapidement et atteignent des valeurs très élevées (entre 10^{-2} et 10^{-1}). Aux températures correspondant aux frottements internes très élevés, nous avons obtenu une augmentation de la fréquence naturelle et du module de Young.

Une longue tige coupée en trois morceaux a été étudiée pour vérifier sa non-homogénéité. Aux basses températures, la partie qui correspond à la fin de l'extrusion présente des IFs plus élevés. Le module de Young est plus faible dans la partie qui correspond au début de l'extrusion. Ceci

est peut-être dû au fait que cette partie de la tige est plus poreuse en comparaison avec les deux autres parties ce qui la rend moins dense. Ainsi comme le module de Young est proportionnel à la densité, il sera plus élevé dans la partie de la fin de l'extrusion.

ABSTRACT

In this work, we realized an experimental set up in the laboratory in order to study the internal friction of rods of bismuth telluride based alloys as a function of temperature, and to determine their Young's modulus by mechanical spectroscopy. Bismuth telluride alloys are semiconductor materials, which we obtain by mechanical alloying and hot extrusion.

The set up provides the mechanical excitation of the sample and a registers the resultant acoustic signal response. Following the extraction of the vibration natural frequency, it is possible to determine Young's modulus and the internal friction (IF) of the studied rod.

This impulse excitation technique (IET) is non-destructive and does not require cutting the analyzed samples and thus preserves their mechanical properties undamaged. This allows a better evaluation and control of the mechanical properties of the elaborated samples and ensures their quality before processing for thermoelectric module fabrication.

The obtained results of the variation of internal frictions as a function of temperature showed a difference in behavior between the N and P type bismuth telluride based alloys. Data treatments permitted to draw behavior laws for both types of thermoelectric alloys. The treatment also permits the determination of an activation energy associated with the exponential law variation. Mechanisms of the elastic energy dissipation have been suggested.

The exponential variation of the internal friction is limited by a plateau in the region of low temperatures. This was interpreted as arising from the nanometric structure of our bulk material.

The influence of the presence of cracks in defective rods on internal frictions measurements has been investigated. In a certain temperature range (100 - 200°C), the IF values increase rapidly to reach very high values ($> 10^{-2}$). At temperatures corresponding to higher internal frictions, we obtained an increase in the oscillation natural frequency and in Young's modulus.

A long rod cut in three parts was studied to check its non-homogeneity. At low temperatures, the part corresponding to the end of extrusion presents higher IF. Young's modulus is smaller in the part corresponding to the beginning of the extrusion. This might be due to the fact that this latter part of the rod is more porous and less dense than the other two parts.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE III
REMERCIEMENTS IV
RÉSUMÉ V
ABSTRACT VII
TABLE DES MATIÈRES VIII
LISTE DES TABLEAUX X
LISTE DES FIGURES XI
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XVI
LISTE DES ANNEXES XIX
INTRODUCTION 1
CHAPITRE 1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE 4
1.1 Tellurure de bismith 4
1.1.1 Structure cristalline 4
1.1.2 Propriétés élastiques 6
1.2 Spectroscopie mécanique 7
1.2.1 Description de l'anélasticité 8
1.2.2 Méthodes de mesures 12
1.3 Frottement interne et module élastique 16
1.3.1 Frottement interne 16
1.3.2 Module de Young 17
1.3.3 Mécanismes liés aux frottements internes 18
CHAPITRE 2 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES 24
2.1 Préparation des échantillons par métallurgie des poudres 24

2.2 Technique d'excitation par impulsion (IET) 25
2.2.1 Description du montage IET 25
2.2.2 Traitement des données 33
2.2.3 Validation du montage 35
2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) 38
2.3.1 Présentation du MEB 38
2.3.2 Types d'imageries 39
2.3.3 Analyse chimique 40
CHAPITRE 3 RÉSULTATS DES MESURES ET DISCUSSION 41
3.1 Échantillons de type N 42
3.1.1 Frottements internes 42
3.1.2 Traitement des résultats des mesures en température 44
3.2 Échantillons de type P 50
3.2.1 Frottement interne 50
3.2.2 Traitement des résultats des mesures en température 52
3.2.3 Background exponentiel 57
3.2.4 Chauffages successifs 63
3.2.5 Influence des fissures sur les frottements internes 68
3.2.6 Vérification de l'homogénéité des tiges après extrusion 70
3.2.7 Variation du module de Young en fonction de la température 71
CONCLUSION 74
REFERENCES 78
ANNEXES 81

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1: Densités et composition des échantillons étudiés…….…….43

Tableau 3.2: Calculs de E_A et y_0 pour l'échantillon n39, selon les équations (18) et (20), pour différentes conditions de lissage (colonne de gauche)..……..…49

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Empilement des couches atomiques perpendiculairement à l'axe C dans la structure hexagonale du tellurure de bismuth……..4

Figure 1.2: Anisotropie de la diffusion du cuivre dans le tellurure de bismuth parallèlement (D||) et perpendiculairement (D⊥) à l'axe C……...…..5

Figure 1.3: Images HRTEM présentant des précipités d'antimoine pur (a) (montrés dans le spectre EDX) dans la matrice BiSbTe et des nanodots riche en antimoine de tailles 2 à 3 nm (b)…….…….....6

Figure 1.4: Variation de la contrainte en fonction du temps pour un solide parfait ……..…..…9

Figure 1.5: Variation de l'amortissement et du module élastique associée en fonction de $\omega\tau$. Dans la Figure, M_R est le module élastique relaxé ……..10

Figure 1.6: Variation de l'amortissement et du module élastique associé en fonction de la température…….…….....11

Figure 1.7: Deux modes de mesure de l'amortissement : (a) mode forcé; (b) mode libre. *A(t)* amplitude de vibrations et A_0 amplitude maximale…….……...…12

Figure 1.8: Mode de vibration longitudinale pour un échantillon rectangulaire…….....14

Figure 1.9: Amplitude des signaux enregistrés en fonction du temps (à gauche) et leur traitement par FFT (à droite) pour différentes températures……...……15

Figure 1.10: Amortissement d'un signal vibratoire. On montre l'amortissement exponentiel (courbe enveloppe $A_0 exp(-\delta)$) des oscillations de fréquence *f*..…….....16

Figure 1.11: Courbe contrainte-déformation décrivant une boucle d'hystérésis élastique……19

Figure 1.12: Mesures des frottements internes dans l'acier en fonction de la température à plusieurs fréquences (A, B, C, D et E). La figure montre le déplacement du pic de Snoek du carbone dans l'acier vers les faibles températures en diminuant la fréquence…….....…….21

Figure 1.13: Pic de Snoek-Köster, dans l'acier chargé en azote, écroui et revenu à 35 °C. Notons aussi le comportement exponentiel sous-jacent (background)…….…..22

Figure 1.14: Comparaison des frottements internes de l'aluminium polycristallin et monocristallin…….22

Figure 2.1: Montage pour l'étude par la technique d'excitation par impulsion (IET)……...27

Figure 2.2: Tube en cuivre permettant d'envoyer la bille..……28

Figure 2.3: Support de l'échantillon en forme de tige cylindrique.…….…..28

Figure 2.4: Support en mousse de polymère. Le diamètre intérieur est d'environ 3 cm, et le diamètre extérieur est autour de 5 cm. Son épaisseur est de 1 cm…….29

Figure 2.5: Microphone PCB pré-polarisé unidirectionnel……30

Figure 2.6: Signal acoustique enregistré d'un échantillon de Bi_2Te_3 de type N (n759) en fonction du temps (en secondes). L'axe Y représente l'amplitude du signal en Volt…….….31

Figure 2.7: Guide d'onde en alumine. Il repose dans le four face à l'échantillon et est suspendu à l'extérieur du four face au microphone (distant de 2 mm de la tige et du microphone)……32

Figure 2.8: Exemple d'un Spectre acoustique (Amplitude en unité arbitraire) résultant d'une FFT d'un échantillon de Bi_2Te_3 de type N (n759). On remarque la Fréquence fondamentale du signal ainsi que ses harmoniques sur la gamme des fréquences enregistrés……..….....33

Figure 2.9: Représentation en 3D du signal acoustique (Time FFT). L'axe vertical représente l'amplitude en unité arbitraire; les deux axes dans le plan horizontal représentent le temps d'enregistrement du signal en secondes et l'intervalle de fréquences où se situe la fréquence fondamentale en Hertz……...34

Figure 2.10: Amplitude du signal (en unité arbitraire) en fonction du nombre de cycles avec échelle linéaire (a) et échelle semi-logarithmique (b)……35

Figure 2.11: Frottements internes à différentes vitesses de chauffage pour l'échantillon p738 de type P……..37

Figure 2.12: Frottements internes en refroidissement et chauffage pour l'échantillon p738 de type P (à gauche) et l'échantillon n759 de type N (à droite). Dans la figure de gauche la notation p738.1 signifie premier chauffage, p738.2 deuxième chauffage et p738.3 troisième chauffage.……..….38

Figure 3.1: Frottements internes en fonction de la température pour trois échantillons de type N…….…..…..42

Figure 3.2: Régression de la courbe expérimentale de IF avec une fonction exponentielle (Équation (18)) en fonction de l'inverse de la température pour l'échantillon n765 de type N. Les symboles (carrés solides) représentent les mesures expérimentales. La valeur de l'énergie d'activation (E_A) est obtenue des paramètres du lissage selon l'expression de l'Équation (20)……...……...44

Figure 3.3: Régression sur les résultats expérimentaux de IF avec une fonction exponentielle avec $y_0 = IF_0$ pour l'échantillon n765 de type N……..…..….46

Figure 3.4: Régression de la courbe expérimentale de IF avec une fonction exponentielle sur 5 points et sans contrainte pour l'échantillon n765 de type N…….….46

Figure 3.5: Régression de la courbe expérimentale sur 5 points avec $y_0 = IF_0$ pour l'échantillon n765 de type N……48

Figure 3.6: Écart entre la courbe expérimentale et la régression sur 5 points avec $y_0 = IF_0$ pour l'échantillon n765 de type N……..48

Figure 3.7: Variation de la fréquence fondamentale et du module de Young en fonction de la température pour l'échantillon n765……...50

Figure 3.8: Frottement interne (points mesurés) en fonction de la température pour l'échantillon p778 de type p…….51

Figure 3.9: Comparaison entre la variation des valeurs expérimentales de IF dans le matériau P et le matériau N…….....51

Figure 3.10: Régression sur les données des *IF* en fonction de la température pour l'échantillon p778 de type P……53

Figure 3.11: Régression des données pour la composante exponentielle de la courbe sur 5 et 6 points pour l'échantillon p1416……..53

Figure 3.12: Figure 3.12: Régression des données pour la composante exponentielle de la courbe sur 5 points (entre 235 et 300°C) et sans contrainte pour l'échantillon p738……54

Figure 3.13: Régression des données de la composante exponentielle sur 5 points (entre 235 et 300°C) et avec contrainte pour l'échantillon p738…….54

Figure 3.14: Régression des données de la composante exponentielle sur 5 points avec/sans contrainte pour l'échantillon p738. ….……..……..55

Figure 3.15: Frottements internes en fonction de la température pour trois échantillons de type P……..56

Figure 3.16: Différence entre la courbe expérimentale et le background exponentiel pour trois échantillons de type P……56

Figure 3.17: Frottements internes en fonction de l'inverse de la température pour un échantillon P préparé par fusion de zone et analysé sur un support en téflon. Régression sur tous les points…….….58

Figure 3.18: Frottements internes en fonction de la température pour un échantillon P préparé par fusion de zone et analysé sur un support en téflon. Régression sur cinq points…….59

Figure 3.19: Frottements internes en fonction de la température pour un échantillon P préparé par fusion de zone et analysé sur un support en acier inoxydable……59

Figure 3.20: Carte de déformation du magnésium pur avec une taille de grain de 0,1 mm……...61

Figure 3.21: Frottements internes pour trois chauffages successifs (selon l'ordre indiqué de 1 à 3) de l'échantillon p738 de type P……..64

Figure 3.22: Différence entre la courbe expérimentale et le background exponentiel pour trois chauffages successifs (de 1 à 3) de l'échantillon p738 et deux chauffages de l'échantillon p778……....64

Figure 3.23: Transitions détectées par DSC dans le Bi_2Te_3. L'axe vertical montré à droite représente IF……...65

Figure 3.24: Frottement interne de strates d'alumine et d'oxyde de zirconium en fonction de la température…….....66

Figure 3.25: Images MEB pour l'échantillon p738 de type P (a) et l'échantillon n765 de type N (b)……67

Figure 3.26: Frottements internes pour deux parties de la même tige. La première partie est non-fissurée……68

Figure 3.27: Frottements internes en échelle semi-logarithmique pour trois chauffages de la même partie de la tige (partie fissurée).……69

Figure 3.28: Variation de la fréquence en fonction de la température de la tige fissurée durant des chauffages successifs……..…69

Figure 3.29: Frottements internes de trois parties d'une même tige sans fissure (échantillon p1419 de type P). Les indices 1,2 et 3 indiquent l'ordre des 3 parties de la tige de même longueur. La partie 1 correspond à la fin de l'extrusion…….…….....70

Figure 3.30: Soustraction du background exponentiel. Les indices 1, 2 et 3 indiquent l'ordre des parties de la tige……..71

Figure 3.31: Fréquence fondamentale en fonction de la température pour deux échantillons P et N…….72

Figure 3.32: Fréquence fondamentale en fonction de la température pour ZrO2……..72

Figure 3.33: Module de Young de trois parties d'une même tige sans fissure. Les indices 1,2 et 3 indiquent l'ordre des parties de la tige……73

Figure 1: Schéma de base d'un thermocouple……81

Figure 2: Dépendance des paramètres thermoélectriques α, σ, λ, la figure de mérite Z et la figure de mérite sans dimension ZT en fonction de la concentration des porteurs de charge n (a), de la température (b) et de la composition de l'alliage thermoélectrique (c)…….…….83

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

α_{ab}	Coefficient différentiel de Seebeck
α ou S	Force électromotrice thermique ou pouvoir thermoélectrique ou coefficient de Seebeck
σ	Conductivité électrique ou contrainte mécanique appliquée
Δ	Intensité de relaxation
δ	Décrément logarithmique des oscillations
ε	Déformation
ε_e	Déformation élastique instantanée
ε_a	Déformation anélastique
ε_a^{∞}	Déformation d'équilibre
φ	Angle de déphasage entre la contrainte mécanique et la déformation
λ	Conductivité thermique
ρ	Masse volumique
τ	Temps de relaxation
μ	Mobilité électrique
ω	Fréquence de vibration
A_0	Amplitude maximale de vibration
$A(t)$	Amplitude de vibrations

B	Constante du matériau dépendante de la taille des grains
C	Paramètre dépendant de la contrainte mécanique
E	Module de Young
f	Fréquence naturelle de vibrations ou fréquence de résonance
G	Module de cisaillement
IF	Frottements internes
IF_0	Valeur expérimentale de IF à la température ambiante
k	Amortissement exponentiel des oscillations ou la capacité d'amortir
k_B	Constante de Boltzman
K_n	Facteur de correction pour le mode n de la vibration longitudinale
m	Masse de l'échantillon (la pièce)
M_N	Module élastique non relaxé
M_R	Module élastique relaxé
E_A	Énergie apparente d'activation des mécanismes qui régissent le phénomène de fluage
q	Taux de chauffage
Q	facteur de qualité
Q^{-1}	Facteur d'amortissement ou facteur de perte mécanique
T	Température

T_m	Température de fusion
T_{max}	Température maximale
ΔT	Différence de température
V	Force électromotrice ou tension électrique en volts
v_s	Vitesse du son
W	Énergie élastique maximum dans un matériau au cours d'un cycle d'oscillation
ΔW	Énergie élastique dissipée pendant un cycle d'oscillation
y_o	Valeur de *IF* à la température 0 absolue
Z	Figure de mérite ou facteur de mérite

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 – Propriétés thermoélectriques…….81

INTRODUCTION

La thermoélectricité connait ces derniers temps un grand intérêt après de longues années d'application restreinte aux thermocouples. Cette reprise est en particulier dans le domaine de la génération d'électricité pour des applications allant de la recharge d'une montre fonctionnant avec une pile de l'ion lithium, passant par des générateurs électriques pour des stimulateurs cardiaque, jusqu'à l'alimentation en énergie électrique des sondes spatiales [1]. En microélectronique, des modules et micromodules thermoélectriques sont à la base de systèmes performants de refroidissement, de plus en plus petits, pour des composants qui chauffent toujours plus [1].

En utilisant des matériaux thermoélectriques, on peut produire de l'électricité lorsqu'on applique une différence de température, ou au contraire on peut générer une différence de température lorsqu'on applique un courant.

La caractérisation mécanique des matériaux après l'élaboration est très importante pour mieux contrôler les étapes d'élaboration et s'assurer de la qualité du matériau avant utilisation. Dans notre laboratoire de thermoélectricité, nous sommes intéressés par l'amélioration des propriétés mécaniques car elles sont importantes pour la fabrication envisagée des modules thermoélectriques à haute densité de puissance (à pattes courtes).

Les manipulations durant l'élaboration de tiges par extrusion à chaud, la coupe de la tige finale avec une scie, la manutention durant l'emballage et l'expédition, et les différents tests où on est obligé de couper plusieurs fois notre échantillon, tout cela peut être à l'origine de la dégradation des propriétés mécaniques. Il est ainsi nécessaire de trouver des moyens de caractérisation mécanique non-destructif, sans avoir à couper les échantillons ni dégrader leurs propriétés mécaniques et qui nous renseignent sur les propriétés mécaniques (tant pour accroitre notre connaissance et ainsi pouvoir améliorer le matériau comme pour l'information qu'il faudrait donner aux partenaires industriels qui vont s'attaquer à la fabrication des modules).

Dans le but de contrôler la qualité du matériau produit dans nos laboratoires de recherche, nous avons réalisé un montage au laboratoire pour étudier la variation des frottements internes et du module de Young en fonction de la température de l'échantillon. La technique s'appelle IET

(Impulse Excitation Technique) ou technique d'excitation par impulsion et fait partie d'un grand ensemble de techniques de caractérisation par spectroscopie mécanique.

L'IET a reçu une attention particulière comme une méthode précise et répétable de mesure des propriétés élastiques des matériaux et de détection des défauts de structure que ce soit ponctuels ou linéaires. C'est une des méthodes les plus rapides et les plus faciles disponibles pour ce genre d'applications. En outre, avec les récentes avancées en informatique, des instruments de test non-destructifs conçus pour l'utilisation avec la technique d'excitation par impulsion peuvent maintenant être développés à plus faibles coûts que des instruments analogues traditionnels. Avec tous ces avantages, il n'est pas surprenant que de tels instruments trouvent une vaste utilisation dans l'industrie céramique de haute technologie comme outils de recherche et de contrôle de qualité [2].

Le montage que nous avons conçu consiste à exciter le matériau thermoélectrique, en forme de tige, en le frappant légèrement sur une extrémité par une bille en acier inoxydable et puis à enregistrer la réponse acoustique sur l'autre extrémité par le biais d'un microphone unidirectionnel. Les frottements internes et le module de Young peuvent être déterminés à partir de la réponse acoustique. Les mesures se font à température constante, soit à la température de la pièce ou en chauffant la tige dans un four tubulaire.

Le premier chapitre donne, dans une première partie, une brève présentation de la structure cristalline du matériau thermoélectrique à l'étude et de ses propriétés élastiques. Par la suite, dans la deuxième partie, le chapitre présente la spectroscopie mécanique et sa relation avec le comportement anélastique des matériaux et les différentes méthodes qui y sont liées. La troisième partie traite de la théorie des frottements internes et du module de Young, ainsi que des mécanismes microscopiques responsables des frottements internes.

Le deuxième chapitre présente les méthodes expérimentales utilisées pour élaborer et étudier notre matériau. Un bref rappel de la méthode d'élaboration suivi d'une présentation détaillée du montage réalisé afin de procéder à l'étude par IET. Enfin une courte présentation est donnée sur la microscopie électronique à balayage (MEB) qui a été utilisée pour explorer la microstructure et la composition chimique de notre matériau.

Le troisième chapitre présente les résultats de mesures des frottements internes et du module de Young en fonction de la température sur des alliages de tellurure de bismuth ainsi que la

discussion appuyée par des références, et ceci dans l'optique de démontrer l'efficacité de l'IET pour la caractérisation mécanique des échantillons thermoélectriques d'une façon non destructive.

Des lois et des énergies d'activation ont été tirées et des mécanismes pour la dissipation de l'énergie ont été proposés pour interpréter ces comportements.

Les influences, sur les frottements internes, de la présence des fissures et de l'inhomogénéité microstructurale sur la longueur des tiges ont été étudiées.

Une conclusion incluant des perspectives et une liste des références utilisées dans ce travail sont présentées à la fin du mémoire.

CHAPITRE 1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Tellurure de bismith

1.1.1 Structure cristalline

Le tellurure de bismuth et ses alliages appartiennent au groupe V_2-VI_3. Leurs structure est souvent décrite comme rhomboédrique appartenant au groupe d'espace R3m. La maille élémentaire contient cinq atomes (deux bismuths et trois tellures).

Il est plus facile de représenter la structure du tellurure de bismuth par une maille hexagonale formée par l'empilement de couches atomiques parallèles du même élément (Figure 1.1). Ces couches sont perpendiculaires à l'axe de symétrie de troisième ordre (axe C).

Les couches sont alternées suivant la séquence :

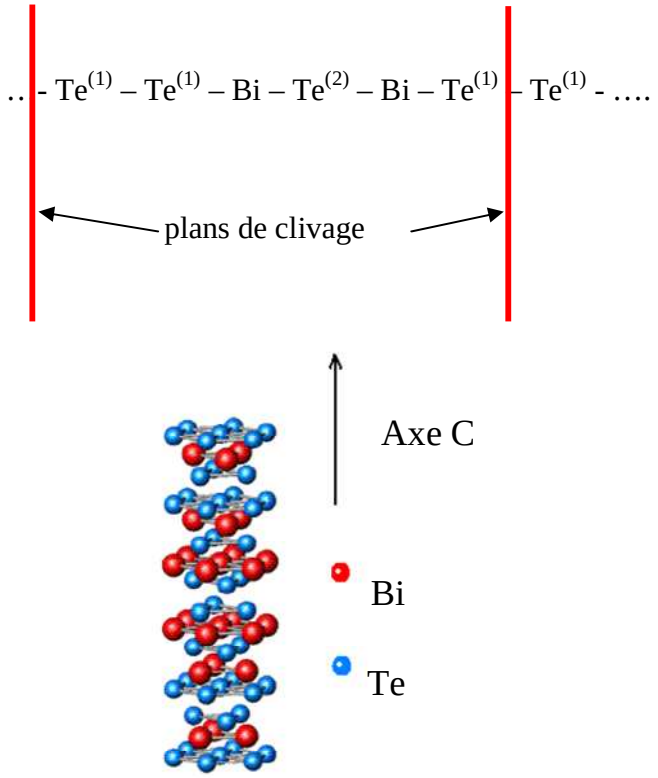


Figure 1.1: Empilement des couches atomiques perpendiculairement à l'axe C dans la structure hexagonale du tellurure de bismuth.

Les indices (1) et (2) correspondent aux deux types de liaisons : Van Der Waals entre les atomes de tellure et ionique-covalente entre les atomes de tellure et de bismuth respectivement. Cette séquence est appelée quintette, la maille hexagonale est formée de trois quintettes.

La structure en couche est la cause de l'anisotropie des propriétés du Bi_2Te_3 (comme par exemple la diffusion du cuivre, exemplifié dans la Figure 1.2 [3]). Les liaisons $Te^{(1)} – Te^{(1)}$ sont de type Van Der Waals, tandis que $Te^{(1)}$ – Bi et Bi – $Te^{(2)}$ sont de type ionique-covalente.

La faiblesse de la liaison Van Der Waals entre deux quintettes rend le clivage facile suivant les plans perpendiculaires à l'axe C (les plans basaux).

Après élaboration, en formes de tiges de longueur pouvant atteindre 1 mètre, de notre alliage à base de tellure et de bismuth, par extrusion à chaud, la pièce quittant la machine d'extrusion est orientée préférentiellement (texturée). En effet, le plan basal de la structure hexagonale est parallèle à l'axe d'extrusion. Les propriétés thermoélectriques (détaillées dans l'annexe 1) sont ainsi favorisées parallèlement aux plans basaux et ceci est pris en compte pour la réalisation des modules thermoélectriques.

Les paramètres de la maille hexagonale sont : a = 4.3835 Å, c = 30.360 Å (à 300 K)

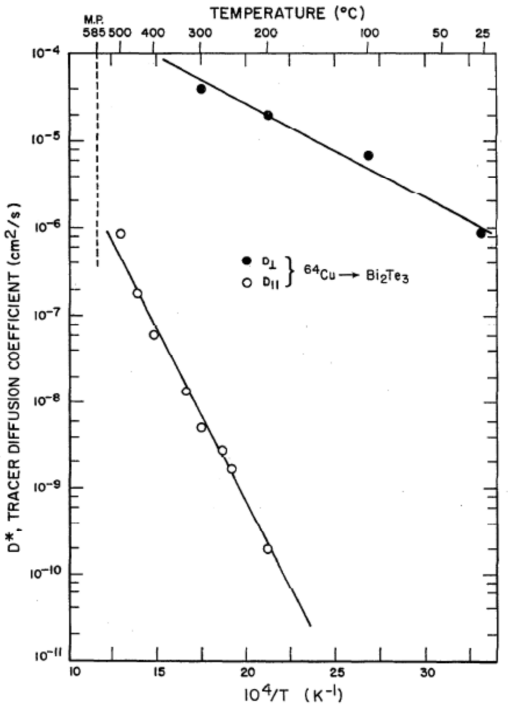


Figure 1.2: Anisotropie de la diffusion du cuivre dans le tellurure de bismuth parallèlement ($D_{\parallel}$) et perpendiculairement ($D_{\perp}$) à l'axe C [3].

La spectroscopie mécanique peut donner des indications, à travers le comportement des frottements internes en fonction de la température [4], sur l'échelle de structuration. Dans notre alliage thermoélectrique, la structuration à l'échelle nanométrique a été mise en évidence [4].

Récemment (mars 2008) un groupe de recherche aux États-Unis [5] a pu atteindre une valeur de figure de mérite *ZT* de 1,4 (habituellement la valeur maximale obtenue est autour de 1, Annexe 1). Ceci était obtenu à la température 100°C pour un alliage ternaire massif de type P ($Bi_xSb_{2-x}Te_3$) de tellurure d'antimoine et bismuth nano-structuré. La raison pour laquelle *ZT* augmente de façon significative pour un matériaux massif était attribué à la diminution importante de la conductivité thermique à cause de l'augmentation de la diffusion des phonons acoustiques par le nombre élevé de joints de grains, la présence de précipités de tellure [5] et d'antimoine et les nanodots qui sont des cristaux de taille nanométriques riches en antimoine; on les appelle points quantiques (Figure 1.3) [6].

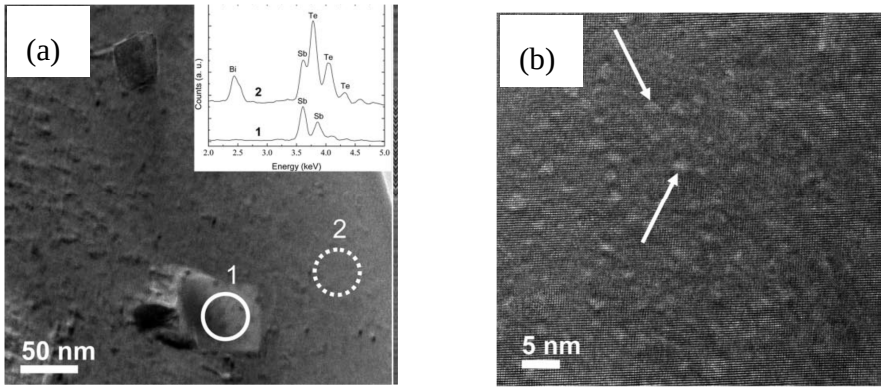


Figure 1.3: Images HRTEM présentant des précipités d'antimoine pur (a) (montrés dans le spectre EDX) dans la matrice BiSbTe et des nanodots riche en antimoine de tailles 2 à 3 nm (b) [6].

1.1.2 Propriétés élastiques

Les constantes élastiques à la température ambiante du tellurure de bismuth, en GPa, sont comme suit [7] :

C_{11}	C_{13}	C_{14}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
68.5	27.0	13.3	47.7	27.4	23.4

La valeur du module de Young pour le Bi_2Te_3 est autour de 47 GPa et le coefficient de Poisson est de 0.4 [8].

Si un matériau est soumis à une contrainte périodique sinusoïdale, la déformation est exactement en phase avec la contrainte dans un solide parfaitement élastique (par exemple, les alliages métalliques). La déformation sera en déphasage de 90° par rapport à la contrainte dans un liquide parfaitement visqueux. Cependant, dans les matériaux viscoélastiques (comme les polymères), la déformation se trouve entre les deux cas précédents. Les polymères ont des réarrangements à courtes et à longues distances (enroulements, flexions et convolutions) qui prennent lieu en réponse à la contrainte.

Les réarrangements à l'échelle locale dans les polymères sont relativement rapides. Alors que ceux à longue distance, sont très lents.

On trouve des réarrangements analogues dans le tellurure de bismuth. Par exemple, comme phénomènes de types locaux (à courtes distances), on a les défauts cristallins, les espèces interstitielles, etc. Pour les phénomènes à longues distances, on cite les plans Van Der Waals et les joints de grains.

Donc, le comportement élastique du tellurure de bismuth est plutôt comparable à celui des polymères qu'à celui des métaux.

1.2 Spectroscopie mécanique

L'automatisation des procédés de fabrication des modules thermoélectriques, pour les différentes applications de la thermoélectricité, nécessite le contrôle des propriétés mécaniques des matériaux thermoélectriques, puisque ces procédés impliquent la coupe, la métallisation, les traitements thermiques, etc.

La fiabilité des modules opérant continuellement à hautes températures dépend des propriétés mécaniques des alliages thermoélectriques. Il est ainsi approprié de mettre en œuvre les analyses

par spectroscopie mécaniques afin de mieux comprendre les propriétés élastiques des alliages thermoélectriques élaborés par extrusion qui sont avantageux dans les modules à haute densité de puissance à cause de leur nature polycristalline texturée.

La *spectroscopie mécanique* étudie le comportement d'un matériau soumis à une contrainte mécanique périodique. C'est une technique non-destructive qui étudie l'évolution, sous contrainte mécanique, du comportement viscoélastique des matériaux. Elle permet d'analyser l'amortissement d'un matériau et la mesure de son module de Young en fonction de la température ou de la fréquence.

L'amortissement est défini par le frottement interne appelé aussi facteur de perte mécanique Q^{-1}:

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi}\frac{\Delta W}{W} \qquad (1)$$

où ΔW est l'énergie dissipée pendant un cycle et W l'énergie élastique maximum dans le matériau au cours du même cycle [9]. L'inverse du facteur de perte est appelé le facteur de qualité Q qui est une mesure du taux d'amortissement d'un oscillateur.

Dans un matériau parfaitement élastique, la réponse à une contrainte périodique est une déformation réversible et instantanée.

Cependant, dans un matériau réel, la déformation peut être que partiellement irréversible; on parle dans ce cas de plasticité. Alors que la partie réversible n'est pas totalement instantanée; on évoque dans ce cas le comportement anélastique. Il s'agit, dans ce cas aussi, du phénomène d'amortissement face à une contrainte périodique.

La spectroscopie mécanique traite des comportements anélastiques qui sont interprétés par la mobilité des défauts de structure [10].

1.2.1 Description de l'anélasticité

Si un solide subit une contrainte σ faible, sa déformation ε sera réversible. Dans un solide parfait, cette déformation est composée d'une partie élastique instantanée ε_e, et d'une partie anélastique ε_a évoluant vers une valeur de déformation d'équilibre ε_a^{∞} durant toute la période τ (temps de

relaxation) de l'application de la contrainte (Figure 1.4) [10]. Le solide retourne à son état de départ lorsque la contrainte est relâchée.

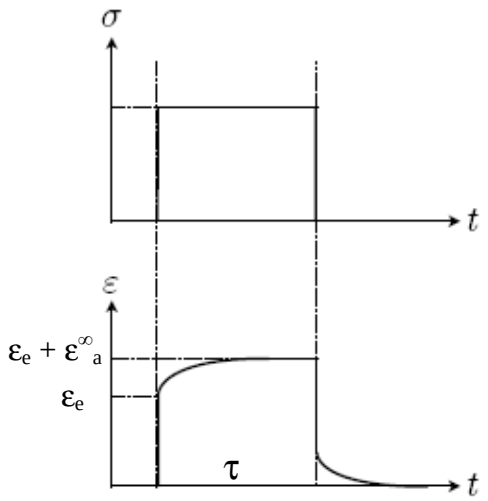


Figure 1.4: Variation de la contrainte en fonction du temps pour un solide parfait [10].

Dans le cas où la contrainte appliquée est harmonique, la réponse sera aussi une déformation harmonique de même fréquence angulaire ω avec un angle de déphasage φ (angle de perte mécanique). Le facteur de perte mécanique Q^{-1} prend alors la forme suivante :

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi}\frac{\Delta W}{W} = \tan\varphi \qquad (2)$$

Bien que notre alliage thermoélectrique soit viscoélastique, nous avons réalisé durant nos expériences que les facteurs de perte mécanique sont plutôt comparables à ce que nous avons trouvé dans deux métaux (l'aluminium et l'acier inoxydable). L'amortissement et le module élastique prennent alors, en première approximation, les formes suivantes utilisées pour les métaux [9] :

$$Q^{-1} \approx \Delta \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} \qquad (3)$$

$$M \approx M_N \left(1 - \frac{\Delta}{1+(\omega\tau)^2}\right) \qquad (4)$$

M_N est le module élastique (module de cisaillement G ou module de Young E) non relaxé et $\Delta = \frac{\varepsilon_a^\infty}{\varepsilon_e}$ est l'intensité de la relaxation [10].

La Figure 1.5 montre les deux dernières expressions. L'amortissement présente un maximum pour $\omega\tau = 1$ associé à une variation de module élastique.

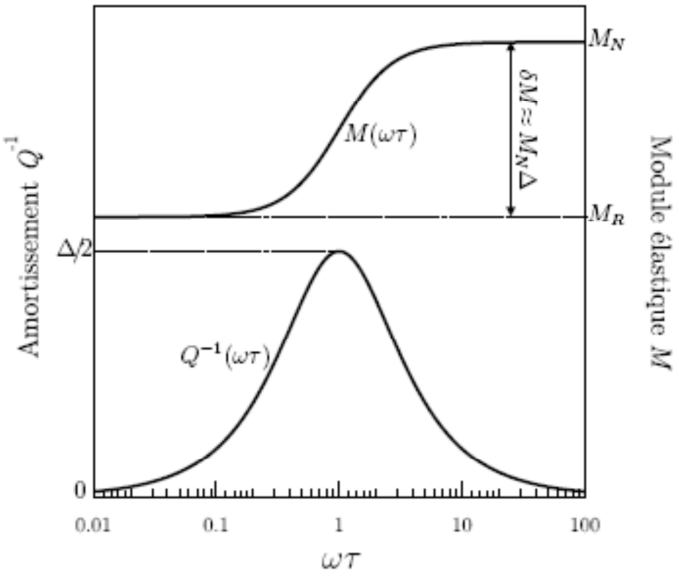


Figure 1.5: Variation de l'amortissement et du module élastique associée en fonction de $\omega\tau$ [10]. Dans la Figure, M_R est le module élastique relaxé.

La plupart des mécanismes connus de la relaxation anélastique ont pour origine le mouvement de plusieurs sortes de défauts activés thermiquement. Le temps de relaxation τ suit alors une loi d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(E_A/k_B T\right) \qquad (5)$$

où τ_0 est le temps de relaxation limite correspondant à la durée minimale aux températures élevées pour qu'un défaut ponctuel change de position et E_A l'énergie d'activation du phénomène physique qui contrôle le processus de relaxation. τ représente l'inverse de la fréquence de saut des défauts pour surmonter la barrière d'énergie E_A à la température T [9, 11].

En insérant l'expression (5) dans (3), on obtient une variation en fonction de la température pour une fréquence d'oscillation constante $f = \omega/2\pi$ (Figure 1.6) :

$$Q^{-1}(T) = \frac{\Delta}{2} cosh^{-1}\left\{\frac{E_A}{k_B}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p}\right)\right\} \qquad (6)$$

où T_p est le pic de température défini par la condition $\omega\tau = 1$ et k_B est la constante de Boltzman [9].

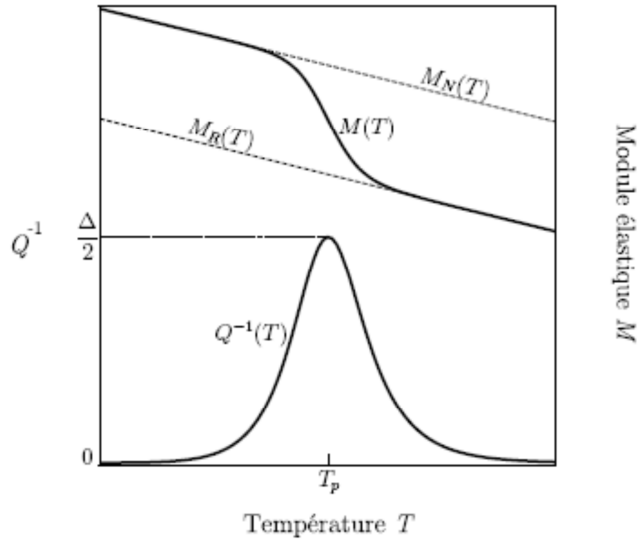


Figure 1.6: Variation de l'amortissement et du module élastique associé en fonction de la température [10].

Dans ce cas, le pic de relaxation est observé en variant la température. Lors du chauffage, le temps de relaxation τ diminue ; on observe alors une chute du module élastique au voisinage du pic à $T = T_p$.

En utilisant l'équation (5) avec la condition de maximum $\omega\tau = 1$, on obtient la relation [9] :

$$ln\left(\frac{f_2}{f_1}\right) = \frac{E_A}{k_B}\left(\frac{1}{T_{p1}} - \frac{1}{T_{p2}}\right) \qquad (7)$$

qui relie la température T_p du pic à la fréquence de mesure *f*. Ainsi, les mesures de T_{p1} et T_{p2} à différentes fréquences f_1 et f_2 permettent de calculer l'énergie d'activation E_A à partir du déplacement du pic de température T_p.

Dans le cadre de ce travail, nous avons fait des mesures en variant la température tout en maintenant fixe la fréquence. Il est donc intéressant aussi de mettre au point (dans des travaux futures) un montage qui permet de faire des mesures avec des fréquences variables, ce qui permettra l'identification des maximums enregistrés en fonction de la température dans les échantillons de type P notamment.

1.2.2 Méthodes de mesures

Deux modes de mesures sont utilisées en spectroscopie mécanique : Le mode forcé et le mode libre (Figure 1.7) [10].

En mode forcé, l'échantillon est excité par une force harmonique de fréquence *f*. Après une période de stabilisation, l'échantillon se met en mouvement harmonique déphasé par rapport à la force appliquée mais de même fréquence *f* que la force d'excitation. Ce type de mesure a l'avantage de permettre de faire varier la fréquence.

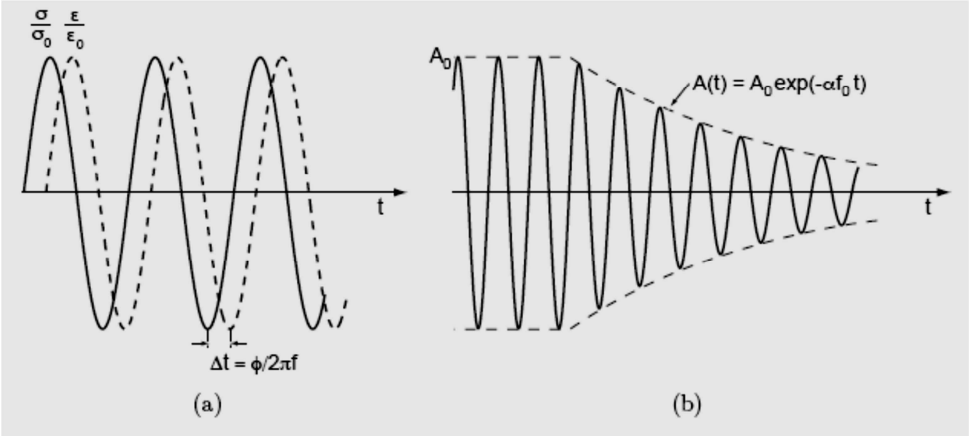


Figure 1.7: Deux modes de mesure de l'amortissement : (a) mode forcé; (b) mode libre [10]. *A(t)* amplitude de vibrations et A_0 amplitude maximale.

En mode libre, l'échantillon excité vibre à sa fréquence propre. Les oscillations décroissent exponentiellement avec le temps.

On définit le décrément logarithmique comme le logarithme du ratio de deux amplitudes successives A_i *et* A_{i+1}. Le facteur de perte Q^{-1} est donné comme suit [10] :

$$Q^{-1} \approx \frac{1}{\pi} ln \frac{A_i}{A_{i+1}} \qquad (8)$$

Le module élastique, qui est obtenu par le rapport de la contrainte appliquée et de la déformation, est proportionnel au carré de la fréquence mesurée.

Plusieurs techniques sont utilisées pour faire les mesures de spectroscopie mécanique. Nous citons par exemple : La lame vibrante, Le pendule de torsion [10] et la technique d'excitation par impulsion (IET). L'IET est la technique que nous avons utilisée dans ce travail.

- **Technique d'excitation par impulsion :**

Cette technique est une méthode de test non-destructif (en comparaison avec les autres techniques) qui utilise la fréquence naturelle, les dimensions et la masse de l'échantillon pour déterminer le module de Young, le module de cisaillement, le coefficient de Poisson et le coefficient d'amortissement ou facteur de perte. La fréquence naturelle est déterminée en tapant légèrement l'échantillon et analysant la vibration résultante. La frappe peut être donnée par un petit marteau, une petite bille ou un système de frappe automatisé.

Il y a plusieurs méthodes pour détecter les vibrations dans l'échantillon : capteur piézoélectrique, microphone, laser-vibromètre ou accéléromètre.

Trois modes d'excitation et de détection sont utilisés pour ce test : mode de flexion, mode longitudinal et le mode de torsion. Dans cette étude, nous utilisons le mode longitudinal.

Dans le mode longitudinal, l'échantillon de longueur *l* et de forme rectangulaire ou cylindrique, repose sur seulement un support en son milieu, soit au nœud de vibration pour amortir aussi peu que possible les vibrations (Figure 1.8). L'échantillon est excité par l'impact d'une bille à l'une

de ses extrémités qui coïncide avec un anti-nœud pour causer le maximum de vibration. La fréquence naturelle de la vibration est mesurée pour calculer le module de Young *E*.

La direction de l'impact est longitudinale et la vibration se fait dans le même sens de l'impact. Le microphone se situe à l'autre extrémité de l'échantillon.

Nos échantillons sont de forme cylindrique, nous avons donc choisi ce mode pour nos mesures. Il est aussi plus facile de préparer un montage avec ce mode.

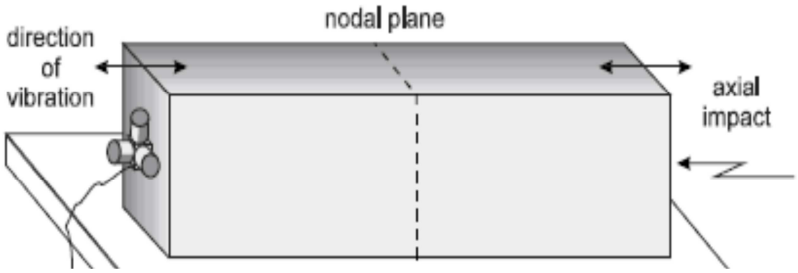


Figure 1.8: Mode de vibration longitudinale pour un échantillon rectangulaire [12].

De plus, dans le mode longitudinal d'excitation, l'échantillon n'est en contact qu'avec un seul support ce qui permet de réduire l'amortissement externe [13].

Dans notre travail, les mesures acoustiques sont réalisées en fonction de la température. R. Schmidt et al. [14] montrent (Figure 1.9) des signaux enregistrés en fonction du temps à différentes températures accompagnés de leur traitement par FFT (Transformée de Fourier Rapide) pour une excitation harmonique subitement interrompue. Ces résultats, indiquent un déplacement de la fréquence fondamentale vers les faibles fréquences avec l'augmentation de la température.

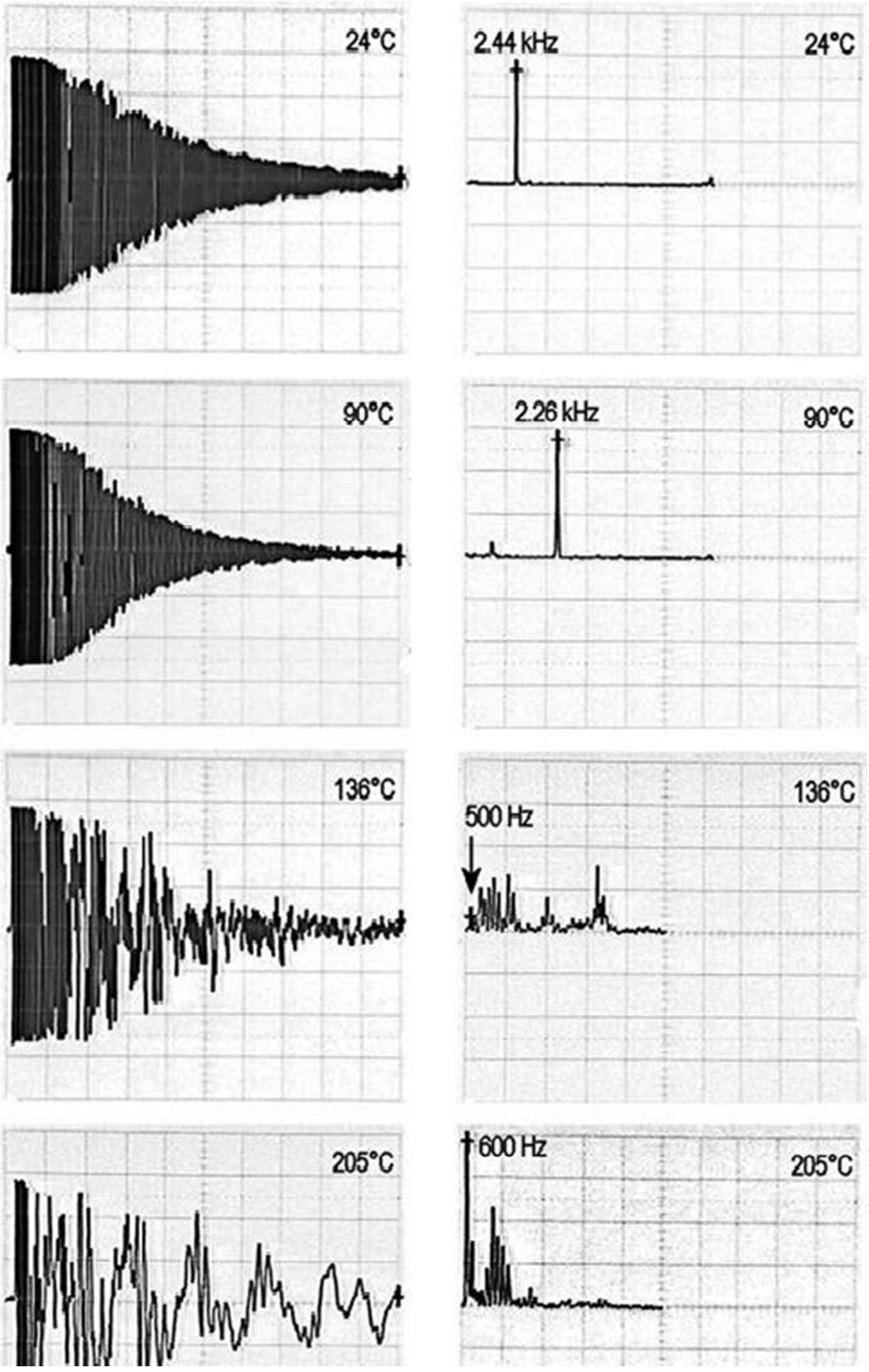


Figure 1.9: Amplitude des signaux enregistrés en fonction du temps (à gauche) et leur traitement par FFT (à droite) pour différentes températures [14].

1.3 Frottement interne et module élastique

1.3.1 Frottement interne

On appelle frottement interne IF (ou capacité d'amortissement) la réaction de dissipation de l'énergie élastique dans un corps solide soumis à des contraintes mécaniques. La dissipation de l'énergie peut être mise en évidence soit par échauffement du corps soumis aux contraintes périodiques, soit par une atténuation des oscillations du corps en vibration livré à lui-même et isolé du milieu extérieur.

En oscillations libres, on laisse le système osciller à sa fréquence propre, puis on l'isole du milieu extérieur et on étudie la décroissance des oscillations. L'amortissement dans le cas du matériau en vibration est dû au frottement interne et celui-ci est en général défini par le décrément logarithmique δ des oscillations.

Le signal enregistré à partir de l'échantillon excité peut être décrit par une fonction sinusoïdale amortie en fonction du temps (Figure 1.10):

$$A(t)=A_0 \exp(-\delta) \sin(\omega t+\varphi) \quad (9)$$

où $f = 1/T = \omega/(2\pi)$ est la fréquence naturelle ou fréquence de résonance.

$A(t)$ amplitude de vibrations et A_0 amplitude maximale.

$\delta = kt$ est le décrément logarithmique.

k est l'amortissement exponentiel de l'oscillation.

φ est l'angle de déphasage entre la contrainte et la déformation.

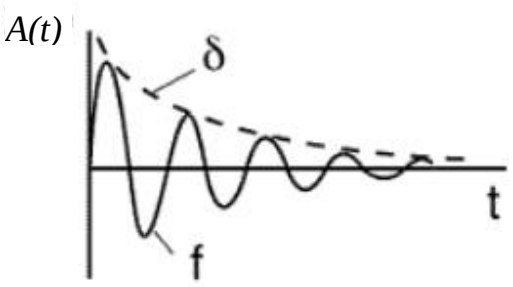


Figure 1.10: Amortissement d'un signal vibratoire. On montre l'amortissement exponentiel (courbe enveloppe $A_0 exp(-\delta)$) des oscillations de fréquence f.

L’oscillation est amortie selon l'absorption de l'énergie du matériau. L’origine microstructurale exacte de l'amortissement varie d'un type de matériau à un autre. Le mécanisme d'amortissement ou le frottement interne peut être compris comme un réarrangement de défauts dans la structure cristalline du matériau. La capacité d'amortir *k* est dépendante des dimensions de l’échantillon. L'amortissement spécifique ou le facteur de perte sont d'autre part une propriété du matériau et sont définis comme :

$$IF = Q^{-1} = \Delta W/2\pi W \qquad (10)$$

Cette perte mécanique est reflétée dans la vibration mesurée de l’échantillon et peut être considérée comme une diminution relative de l’amplitude du signal :

$$IF = Q^{-1} = \frac{1}{\pi} ln\left(\frac{A_i}{A_{i+1}}\right) = \frac{\delta}{\pi} = \frac{k}{\pi f} \qquad (11)$$

$\frac{A_i}{A_{i+1}}$ = ratio de deux amplitudes successives du signal dans une période *T*. Cette relation est applicable dans le cas du mode libre après enlèvement de l’excitation et stabilisation (i.e. la fréquence d’excitation si elle n’est pas parfaitement identique à la fréquence naturelle, ainsi que les fréquences des modes supérieurs doivent être entièrement dissipés). Elle est connue par l’approximation de faible amortissement et est valide pour des valeurs de Q^{-1} inférieures à 0,2 [9].

1.3.2 Module de Young

Le module de Young (*E*) ou module d'élasticité (longitudinal) est la constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et la déformation pour un matériau élastique isotrope.

Dans le cadre de ce travail, après acquisition et traitement du signal acoustique par la méthode longitudinale, le module de Young peut être calculé selon la formule (14) décrite dans la section suivante [15, 16] :

- **Vitesse du son et module de Young en mode longitudinal :**

Dans le cas où la tige vibrante, de longueur *l* contient un nombre entier *n* de demi-longueur d’ondes :

$$\lambda = \frac{2l}{n} \qquad (12)$$

Le module de Young est :

$$E = \frac{\rho}{K_n}\left(\frac{2lf_n}{n}\right)^2 \qquad (13)$$

K_n est le facteur de correction pour le mode *n* de la vibration longitudinale [15] et ρ la densité de la tige. La densité est déterminée à partir des mesures de la masse et des dimensions de la tige cylindrique.

Dans le cas où le diamètre *d* de la tige est suffisamment inférieur à sa longueur ($d/l < 0.1$), K_n peut prendre la valeur 1 et le module de Young devient pour la fréquence fondamentale (n = 1) :

$$E = \rho(2l\, f_1)^2 \qquad (14)$$

avec

$$v_s = 2lf_1 \qquad (15)$$

où v_s est la vitesse du son [15, 16].

1.3.3 Mécanismes liés aux frottements internes

Dans un solide, le temps de relaxation τ décrit plus haut (Figure 1.4) représente la durée pour laquelle ce solide retrouve son nouvel état d'équilibre. La relaxation se manifeste par des mouvements d'électrons libres, la viscosité des joints de grains et la diffusion des atomes. Par exemple, dans les aciers, les atomes interstitiels de carbone diffusent, entre les atomes de fer, durant l'application et après le relâchement de la contrainte. Ce mouvement atomique provoque un amortissement et la courbe contrainte-déformation décrit une boucle d'hystérésis élastique [17] (Figure 1.11).

Plusieurs types de mécanismes peuvent être à l'origine des processus de relaxation anélastique. Nous présentons dans cette section un aperçu général des mécanismes qui peuvent être à l'origine des comportements observés de la variation des frottements internes en fonction de la température.

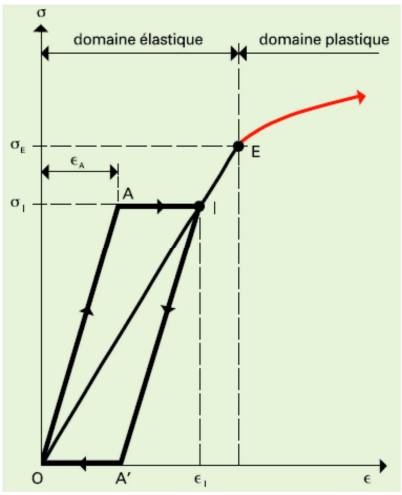


Figure 1.11: Courbe contrainte-déformation décrivant une boucle d'hystérésis élastique [17].

Mécanismes de fluages

Le fluage est une déformation lente et irréversible que subit un matériau lorsqu'il est soumis à une contrainte constante et maintenu à une température élevée. Dans notre étude par spectroscopie mécanique, l'échantillon subit une contrainte mécanique par l'impact d'une bille métallique sur lui. L'échantillon est aussi chauffé jusqu'à 300°C.

La perte mécanique, Q^{-1}, associée au fluage peut être décrite comme suit [18] :

$$Q^{-1} \approx B\frac{G\sigma^{n-1}}{\omega}\exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \qquad (16)$$

où σ est la contrainte appliquée (par le moyen d'une bille en acier inoxydable dans nos expériences), G le module de cisaillement et B une constante du matériau dépendant de la taille des grains. Dans cette relation on montre la variation exponentielle des frottements internes en fonction de la température. Nous allons démontrer au chapitre 3 que les frottements internes déterminés dans nos expériences obéissent à une loi exponentielle qui a la même forme que l'expression (16). La tendance du fond exponentiel des frottements internes en fonction de la température observée à haute température peut être associée au mécanisme de fluage [19].

La montée exponentielle des frottements internes avec la température peut être interprétée comme une déformation (micro)plastique, qui se produit dans des régions locales de plusieurs grains du matériau et qui dépassent les limites des déformations élastiques et anélastiques à haute température.

Relaxation des défauts ponctuels (relaxation par diffusion)

L'introduction d'un défaut ponctuel, par exemple, un atome interstitiel ou un atome de substitution, dans la solution solide d'un cristal métallique crée des distorsions élastiques locales (dipôles élastiques). Suite aux distorsions créées, le défaut interagit avec la contrainte uniforme apparaissant dans le cristal sous l'action d'une force externe.

La relaxation due à la diffusion des atomes sous contrainte est un type d'anélasticité qui se manifeste dans deux formes principales :

La première forme est causée par la migration d'atomes interstitiels qui sont présents en insertion dans le cristal et entourés par un certain nombre de sites inoccupés. Ce genre de relaxation s'appelle effet Snoek, un exemple est montré dans la Figure 1.12 [11] où l'enregistrement du pic de Snoek est mis en évidence dans des mesures de frottements internes dans l'acier en fonction de la température à plusieurs fréquences d'oscillation. La figure montre le déplacement du pic de Snoek du carbone dans l'acier vers les faibles températures avec la diminution de la fréquence.

La deuxième forme de relaxation a été trouvée expérimentalement par C. Zener (1943) et est liée à la migration de paires d'atomes substitutionnels (haltères atomiques), qui ne peuvent être réorientés dans le champ de contraintes appliqués à cause de l'absence de sites libres dans le cristal. Pour cette raison, les atomes du métal solvant doivent échanger des places avec eux. Ce genre de relaxation nécessite une énergie d'activation élevée (comparable à l'énergie d'autodiffusion qui est de l'ordre de 1,3 - 1,6 eV), et qui prend lieu à des températures élevées.

Pour la relaxation due aux défauts ponctuels, le temps de relaxation est de l'ordre de ~ 10^{-14} – 10^{-13} secondes [11].

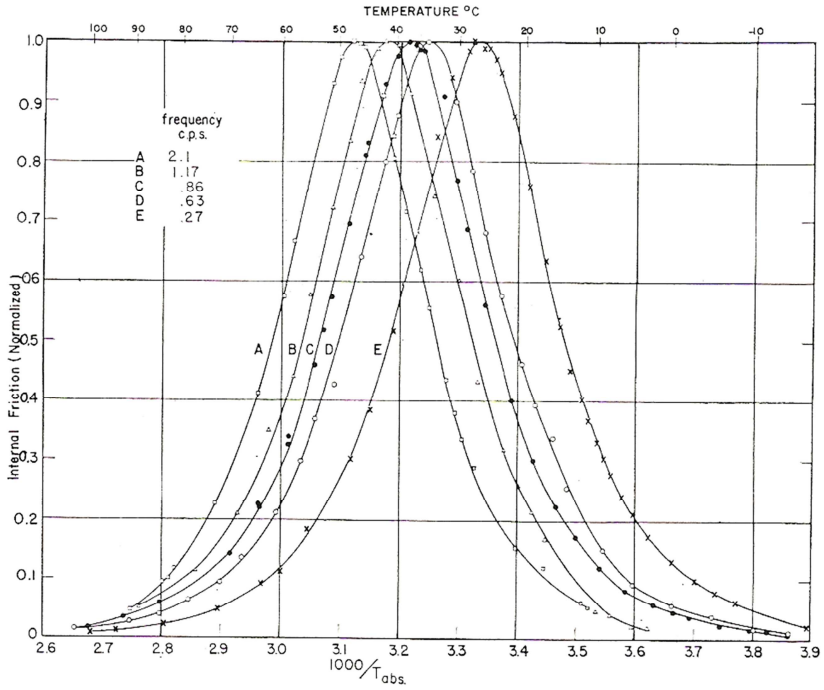


Figure 1.12: Mesures des frottements internes dans l'acier en fonction de la température à plusieurs fréquences (A, B, C, D et E). La figure montre le déplacement du pic de Snoek du carbone dans l'acier vers les faibles températures en diminuant la fréquence [11].

Relaxation des dislocations

Les effets de relaxation de ce groupe de phénomènes anélastiques dans les métaux et les alliages avec une densité de dislocations assez élevée peuvent être divisés comme suit :

(*1*) effets de dislocations causés par le déplacement des dislocations elles-mêmes dues à la formation et au mouvement des inflexions thermiques ou géométriques. Les pics observés s'appellent pics de Bordoni [11].

(*2*) effets de dislocations causés par le déplacement des lignes de dislocations ancrées par des défauts ponctuels (pics de Hasiguti) [11].

(*3*) effets de dislocation-impuretés causés par les atomes dissous et dislocations conjointement (relaxation Snoek – Köster). Un exemple est donné sur la Figure 1.13 qui représente le décrément logarithmique δ en fonction de la température [10].

Pour la relaxation due aux dislocations, le temps de relaxation est de l'ordre de ~ 10^{-11} - 10^{-10} secondes.

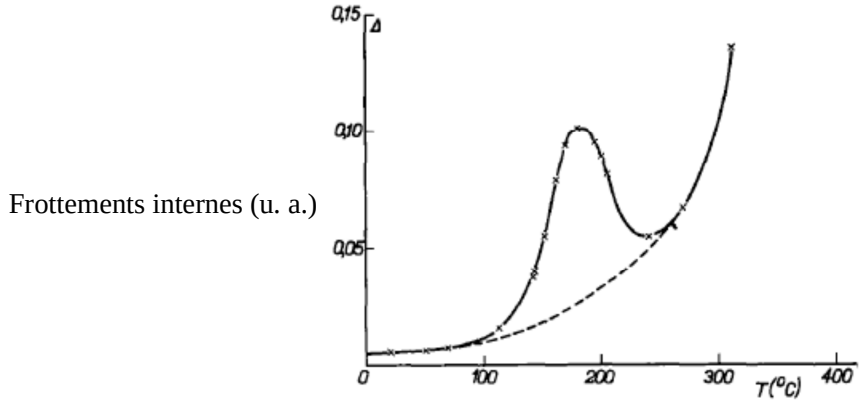


Figure 1.13: Pic de Snoek-Köster, dans l'acier chargé en azote, écroui et revenu à 35 °C [10]. Notons aussi le comportement exponentiel sous-jacent (background).

Relaxation dans les joints de grains

Le pic de joints de grains est très large et se produit dans les métaux et alliages polycristallins. La Figure 1.14 montre ce pic dans le cas de l'aluminium [20]. Ce pic a été attribué au mouvement visqueux le long des joints de grains, c.-à-d., au cisaillement d'un grain par rapport à un autre grain le long du joint.

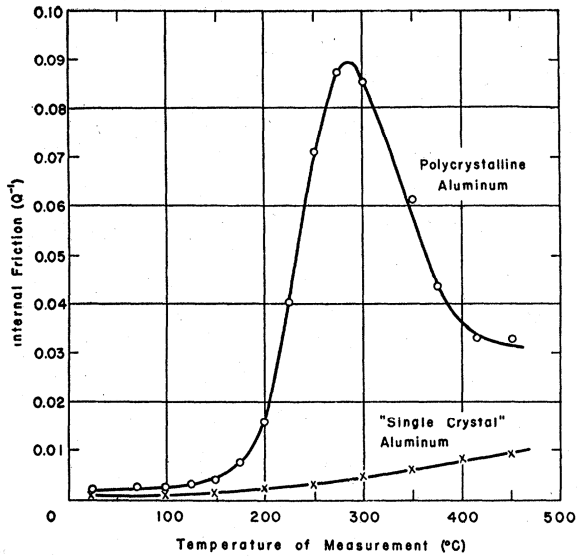


Figure 1.14: Comparaison des frottements internes de l'aluminium polycristallin et monocristallin [20].

Dans notre travail, nous n’avons pas trouvé des pics dans nos mesures des frottements internes en fonction de la température sur le tellurure de bismuth de type N, mais nous avons observé des maximums dans les échantillons de type P. Notons aussi que la gamme de fréquences utilisée (maximum quelques Hertz) dans les résultats présentés dans les Figures 1.12-14 est beaucoup plus basse que la gamme utilisée dans nos travaux (en kHz). Ceci est peut-être la raison pour laquelle nous ne pouvons pas avoir des pics tel que montrés dans les Figures 1.12-14.

Une autre raison qui pourrait être à l’origine de l’absence de détection de ces pics est la différence du comportement élastique de notre alliage qui est plutôt de type polymérique et non-métallique (section 1.1.2).

CHAPITRE 2 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Dans ce chapitre nous présentons la démarche expérimentale suivie dans cette étude. Les échantillons, déjà préparés par métallurgie des poudres, font l'objet de mesures acoustiques par moyen d'un montage expérimental (basé sur la technique d'excitation par impulsion) réalisé au laboratoire durant cette étude.

2.1 Préparation des échantillons par métallurgie des poudres

La préparation d'échantillons passe par trois étapes : préparation du mélange en poudres à partir de matières premières pures à 99,999 %, attrition et mécano-synthèse et enfin extrusion à chaud [21].

Le mélange ternaire de type P est élaboré pour avoir la composition suivante : $(Bi_{0,2}Sb_{0,8})_2Te_3$. Le mélange quaternaire de type N a pour composition : $(Bi_{0,95}Sb_{0,05})_2(Te_{0,95}Se_{0,05})_3$. La durée de l'attrition est de dix heures.

Le procédé de préparation au complet se fait sous atmosphère contrôlée et inerte d'argon. L'extrusion à chaud permet la mise en forme et l'obtention de tiges cylindriques du matériau à étudier.

Le montage d'extrusion est conçu pour pouvoir utiliser une charge maximale de 70 tonnes. La température d'extrusion est fixée à 460 °C, alors que la pression appliquée varie graduellement pour maintenir une vitesse d'extrusion entre 0,6 et 0,8 mm/min. La durée d'extrusion est de 3 à 5 heures suivant la quantité de la poudre utilisée.

Le produit final est une tige dense de 2,54 cm de diamètre et d'une longueur pouvant aller jusqu'à 1 mètre.

Les grains de la tige obtenue sont orientés préférentiellement de façon que l'axe C de la structure hexagonale soit perpendiculaire à l'axe d'extrusion (Chapitre 1, section 1.1.1).

Dans ce travail, les tiges extrudées sont excitées parallèlement à l'axe d'extrusion sur l'une des deux extrémités.

2.2 Technique d’excitation par impulsion (IET)

La technique d'excitation par impulsion est une méthode de test non-destructive qui utilise la fréquence naturelle, les dimensions et la masse d'un échantillon pour déterminer le module de Young et le coefficient d'amortissement (frottements internes) du matériau. Les dimensions et la masse de l’échantillon peuvent être facilement mesurées et permettent la détermination de la densité des échantillons. La fréquence naturelle est déterminée en frappant légèrement l’échantillon et en analysant la vibration. La frappe peut être faite en utilisant un petit marteau ou une bille en acier.

Il y a différentes façons pour détecter les vibrations dans l’échantillon : capteur piézoélectrique, microphone, vibromètre-laser ou accéléromètre. Pour optimiser les résultats, un microphone peut être utilisé puisqu’il n y a aucun contact entre l’échantillon et le capteur.

Il y a une vaste gamme d'applications dans lesquelles la technique d'excitation par impulsion (IET) peut être utilisée. Aujourd'hui, l’IET est surtout utilisée dans la recherche et le contrôle de qualité. L'avantage de l'IET est qu'elle permet de sonder certaines variations de la structure interne des matériaux. Des dispositifs ont même la possibilité de faire des mesures aux températures très élevées, jusqu'à 1750 °C, ou dans des conditions de vide.

2.2.1 Description du montage IET

Nous avons préparé un montage au laboratoire basé sur le mode longitudinal (Figure 2.1). Les mesures se font dans un four tubulaire ouvert pour la mesure en température ambiante (de la pièce) et fermé pour des mesures avec chauffage. Les défis du montage sont essentiellement :

- Avoir un maximum d’excitation de l’échantillon sans l’endommager,

- Enregistrer la réponse acoustique avec un minimum de bruit,

- Placer le support de l’échantillon parfaitement au milieu de la tige pour éliminer au maximum l’effet de contraintes externes,

- Réaliser un support rigide, stable et permanent.

- S’assurer que la température mesurée est homogène sur toute la longueur de l’échantillon.

Excitation du matériau

Durant cette étude, un nouveau et premier montage original a été réalisé au laboratoire pour faire les mesures de frottement interne à la température ambiante et en fonction de la température et la détermination du module de Young.

Le principe consiste à envoyer une bille en acier inoxydable de 5 mm de diamètre, à l'aide d'un tube en cuivre, sur une extrémité de la tige de tellurure de bismuth de longueur environ 20 cm (Figure 2.2). Notre alliage est alors excité et des ondes stationnaires sont générées dans la tige. On peut alors enregistrer à l'aide d'un microphone unidirectionnel, placé face à l'autre extrémité de la tige, la réponse du matériau. On répétera cet enregistrement à la température de la pièce ou en faisant subir à notre tige un chauffage.

Le tube en cuivre, légèrement courbé, permet l'envoi des billes d'acier à vitesse constante. Cette vitesse est suffisante pour obtenir un signal enregistré avec un rapport signal sur bruit adéquat (i.e. mesures faites dans une salle calme et sans la présence de matériel opérationnel qui pourrait faire du bruit, aussi le bruit est éliminé avant le calcul), sans être trop grande, ce qui fissurerait les tiges de tellurure de bismuth à la longue. La bille acquiert une énergie cinétique proportionnelle à la hauteur du tube de cuivre. Cette énergie est communiquée à la tige lors de l'impact sous forme d'énergie élastique.

Le tube de cuivre, quant à lui, est résistant au chauffage; il ne sera donc pas affecté lors des différents chauffages. En effet la température de fusion du cuivre est autour de 1083 °C et ne devient pâteux que vers 800°C. Notre chauffage ne montera jamais au-dessus de 350°C (la température de fusion du tellurure de bismuth est autour de 585°C).

Par ailleurs, afin de diminuer les bruits parasites lors de la descente de la bille dans le tube en cuivre, nous avons enroulé ce dernier par un tuyau en caoutchouc (Figure 2.2).

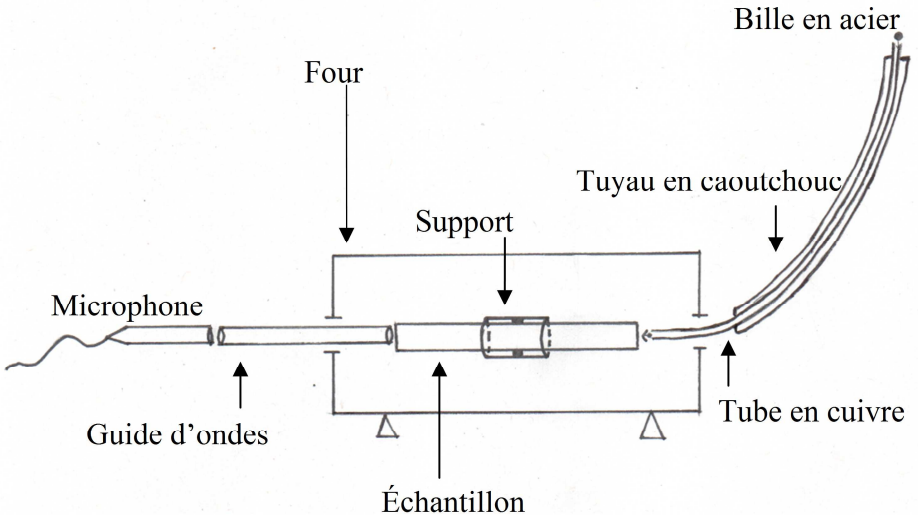


Figure 2.1: Montage pour l'étude par la technique d'excitation par impulsion (IET)

Figure 2.2: Tube en cuivre permettant d'envoyer la bille

Support de la tige

La tige de tellurure de bismuth est soutenue et stabilisée dans le four par un support en acier inox. L'intérêt de ce support est de maintenir la tige en son milieu par 3 points de contacts équidistants sur la circonférence. Le maintien de la tige se fait sur un nœud de l'onde et non un ventre. Ainsi l'onde de vibration naturelle fondamentale générée dans la tige ne sera pas amortie. En effet, l'oscillation qui correspond à la fréquence fondamentale a une longueur d'onde qui vaut le double de la longueur de la tige. Au point d'impact, l'amplitude de vibration est maximale. Ainsi, le milieu de la tige correspond à un nœud de l'oscillation d'amplitude zéro.

Il n'y aura donc pas d'amortissement des oscillations par contact entre le support et la tige dans ce nœud ainsi qu'entre le four et la tige.

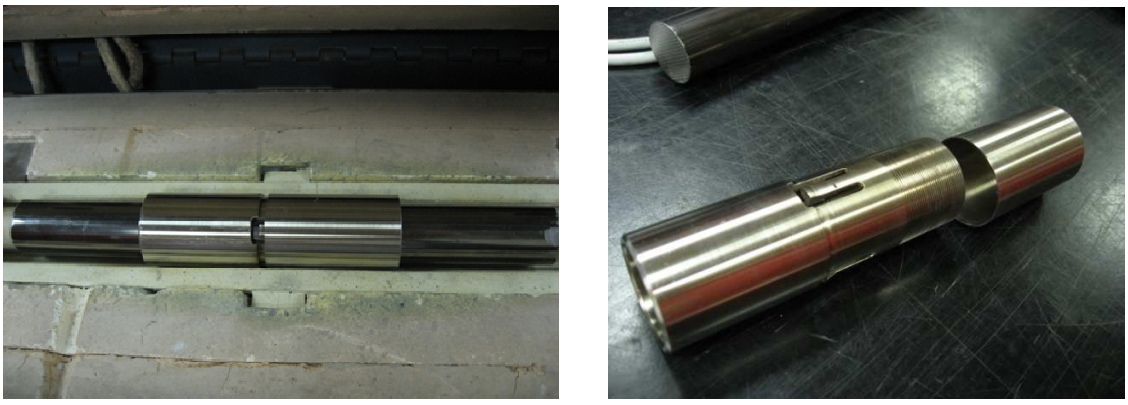


Figure 2.3: Support de l'échantillon en forme de tige cylindrique.

Figure 2.4: Support en mousse de polymère. Le diamètre intérieur est d'environ 3 cm, et le diamètre extérieur est autour de 5 cm. Son épaisseur est de 1 cm.

Le support choisi est constitué de deux pièces qui serrent la tige comme un mandrin. Ceci assure une force de serrage homogène autour de la tige et permet de supporter des échantillons d'environ 1 pouce (2,54 cm) de diamètre (Figure 2.3).

Un support en mousse de polymère de diamètre intérieur 3 cm (Figure 2.4) est utilisé pour faire des mesures à la température ambiante. Ce type de support est le plus recommandé pour ce genre de test puisqu'il assure une plus faible atténuation des oscillations par rapport aux autres types de support [13]. Les valeurs des frottements internes (IF) trouvées avec ce support servent de références pour les valeurs trouvées avec notre support en acier à la température ambiante. Ces dernières étaient très proches à celles du support en mousse, mais en général plus faible (ex. échantillon n765 : $IF_{mousse} = 7 \times 10^{-5}$, $IF_{acier} = 6{,}97 \times 10^{-5}$).

Acquisition des données

Différents microphones ont été testés. Notre choix s'est fixé sur un microphone de PCB Piezotronics Inc. champ-libre (free-field) pré-polarisé (alimenté directement de la carte d'acquisition en courant constant de 4 mA) unidirectionnel de diamètre 1/2" (Figure 2.5). Un microphone champ-libre doit être dirigé vers la source du son, c'est-à-dire à un angle d'incidence de 0° à la source. Sa sensibilité est de 50 mV/Pa et est capable de supporter une température maximale $T_{max} = 120°C$.

Dans cette étude, le microphone est installé à l'extérieur du four dans lequel se trouve l'échantillon à analyser. À la température maximale de mesure (350°C), le microphone ne

chauffe pas puisque nous avons mis un guide d'onde en céramique entre l'échantillon et le microphone. L'intervalle de fréquences qu'il peut détecter varie de 5 à 20000 Hz avec une tolérance de +/- 2 dB. La plage dynamique avec 3 % de limite de distorsion est de 146 dB.

Le microphone est vissé à un préamplificateur qui est relié à une carte d'acquisition externe de Data Translation et de type DT9837, elle-même branchée via USB à un ordinateur. La fréquence d'échantillonnage est de 2×10^{-5} ms. La résolution spectrale est de 0,01 Hz.

Le microphone détecte les vibrations acoustiques et les transfère vers la carte d'acquisition qui amplifie et transmet le signal avec une très grande précision à l'ordinateur. Un programme qui s'appelle Measure Foundry pour l'acquisition du signal pilote la carte d'acquisition et affiche en temps réel l'amplitude du signal (en volts) en fonction du temps d'enregistrement (Figure 2.6).

Figure 2.5: Microphone PCB pré-polarisé unidirectionnel.

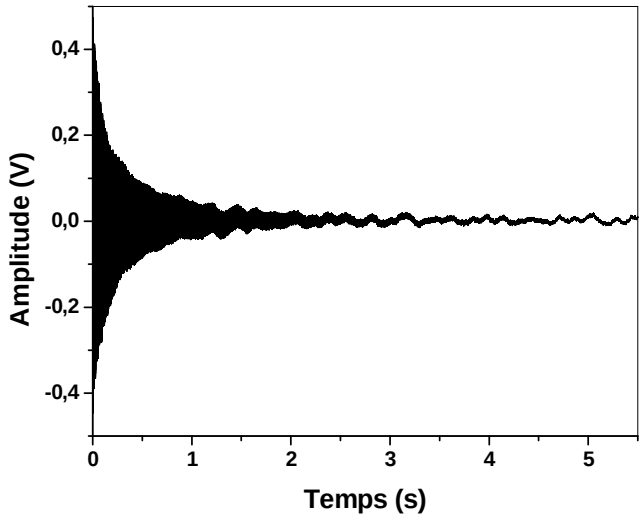


Figure 2.6: Signal acoustique enregistré d'un échantillon de Bi_2Te_3 de type N (n759) en fonction du temps (en secondes). L'axe Y représente l'amplitude du signal en Volt.

Par ailleurs nous avons opté pour l'utilisation d'un guide d'ondes acoustiques en alumine en forme de tube (longueur de 20 cm, diamètre d'un demi pouce et épaisseur de 2 mm) afin de guider les ondes sonores jusqu'au microphone (Figure 2.7). En effet nous ne pouvons pas mettre le microphone trop proche de l'extrémité de la tige car cela signifierait qu'il serait dans le four. Celui-ci ne résisterait pas au chauffage qui peut atteindre les 350°C à l'intérieur du four. Ce n'est pas le microphone qui maximise la température du chauffage (il est loin à l'extérieur du four), c'est la réponse acoustique de l'échantillon qui est très faible au-delà de 350°C.

Pour le choix du microphone, du guide d'onde et de l'importance de la force de la bille créant l'excitation, des tests ont été effectués. Nous avons fait des tests de comparaison entre un microphone de bureau et le microphone PCB. Les caractéristiques du microphone de bureau étaient inconnues et aussi on a remarqué qu'il donne des résultats différents selon l'ordinateur sur lequel il est branché. Son signal passe par la carte de son de l'ordinateur, ce qui fait qu'il soit modifié ou amplifié par cette carte. Le signal dans le microphone PCB passe par la carte d'acquisition choisie et non par la carte de son, il est ainsi transmis fidèlement à l'ordinateur. Des tests aussi ont été faits en appliquant différentes forces de serrage sur le support de l'échantillon. Un serrage fort donne un faux résultat des frottements internes puisqu'il applique une contrainte forte sur l'échantillon et peut même provoquer des fissures de la tige. Nous avons testé la force

de frappe sur l'échantillon par un marteau métallique et une bille en acier inoxydable. Bien que le marteau permette d'avoir un signal acoustique plus élevé, il provoque la fissuration de l'échantillon après plusieurs tests. Ceci n'a pas été remarqué avec la bille.

Nous avons déterminé pour chaque situation les frottements internes. Plus les frottements internes étaient faibles, plus le montage était correct. Bien sûr, il n'est pas possible d'obtenir des frottements internes nuls puisqu'à l'intérieur du matériau, il en existe forcément.

Les critères utilisés pour optimiser le montage, afin de différencier ce qui constituait réellement les frottements internes des paramètres parasites extérieurs venant par exemples du bruit ambiant, sont : point de contact entre le support et la tige, le degré de serrage du support sur la tige, comparaison entre signal enregistré avec une bille en acier inoxydable pesant 1 g et celui fait avec un petit marteau.

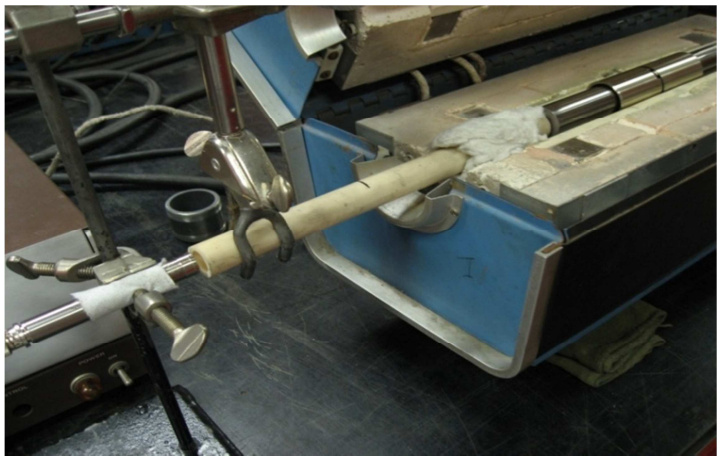


Figure 2.7: Guide d'onde en alumine. Il repose dans le four face à l'échantillon et est suspendu à l'extérieur du four face au microphone (distant de 2 mm de la tige et du microphone).

2.2.2 Traitement des données

Le signal acquis est transféré à un programme (Sigview) qui permet de faire une transformée de Fourrier rapide (FFT) et d'obtenir un spectre acoustique (Figure 2.8) en amplitude correspondant au signal acoustique enregistré (l'axe X représente la fréquence en Hertz). L'apparition des modes 2 et 3, malgré qu'ils soient faibles en amplitude, dans la Figure 2.8 est due à l'emplacement du support métallique et à la largeur de ces points de contacts (5 mm) au milieu de la pièce.

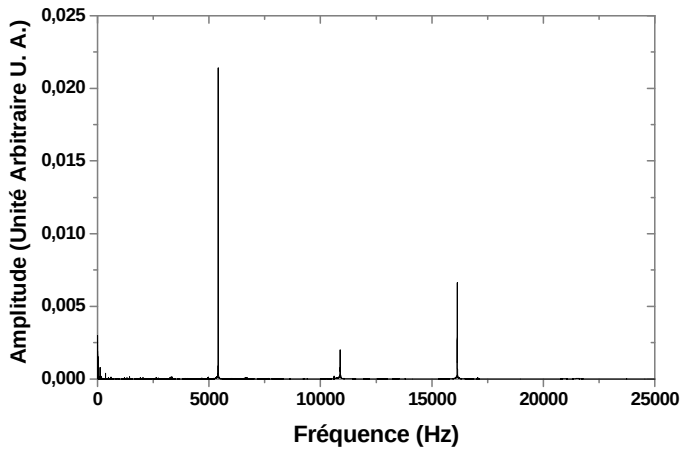


Figure 2.8: Exemple d'un Spectre acoustique (Amplitude en unité arbitraire) résultant d'une FFT d'un échantillon de Bi_2Te_3 de type N (n759). On remarque la fréquence fondamentale du signal ainsi que ses harmoniques sur la gamme des fréquences enregistrées.

Dans le spectre, on choisit la fréquence fondamentale que l'on peut représenter en trois dimensions par l'amplitude du signal acoustique en fonction du temps et autour de la fréquence choisie. Le calcul est fait autour de la fréquence fondamentale. Cette opération s'appelle Time FFT (Figure 2.9). Dans cette figure, l'axe vertical représente l'amplitude en unité arbitraire et les deux axes dans le plan représentent le temps d'enregistrement du signal en secondes et l'intervalle de fréquences où se situe la fréquence fondamentale en hertz.

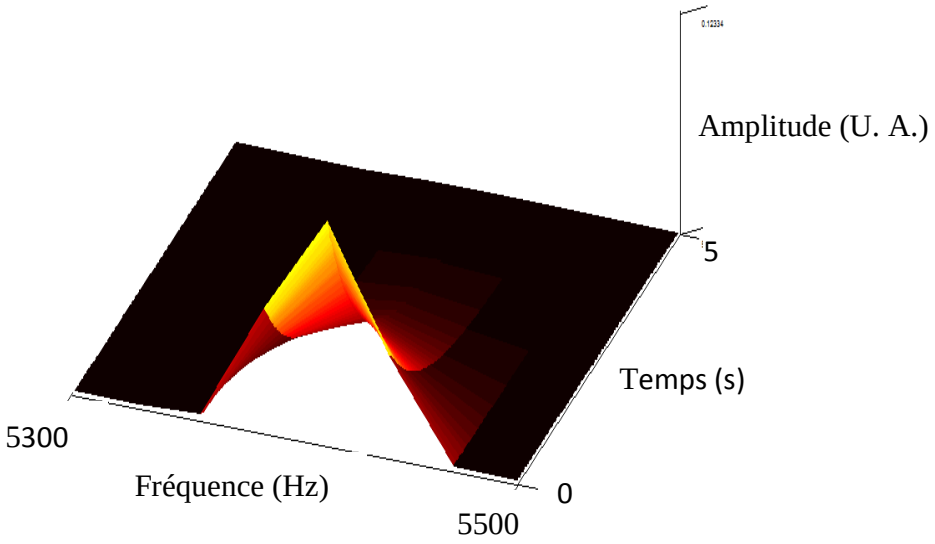


Figure 2.9: Représentation en 3D du signal acoustique (Time FFT). L'axe vertical représente l'amplitude en unité arbitraire; les deux axes dans le plan horizontal représentent le temps d'enregistrement du signal en secondes et l'intervalle de fréquences où se situe la fréquence fondamentale en Hertz.

Les données Fréquence/Temps/Amplitude sont transférées à un autre programme (Origin) qui permet le calcul les frottements internes.

L'amplitude de l'onde en fonction du temps est donnée par l'expression (9).

Les frottements internes sont donnés par la relation suivante :

$$IF = Q^{-1} = \frac{k}{\pi f} \qquad (17)$$

À partir des mesures, on peut produire un graphique qui représente l'enveloppe des oscillations de l'onde en fonction du temps. Cependant, pour faire disparaitre la composante temps, nous allons présenter un graphe donnant l'amplitude en fonction du nombre de cycles. Ceci nous permettra de comparer les courbes de divers échantillons. Pour obtenir en abscisse les cycles, on multiplie le temps par la fréquence fondamentale et par π de la tige qu'on étudie (Figure 2.10 a).

On obtient une décroissance exponentielle. On va donc pouvoir changer d'échelle et imposer une échelle logarithmique en ordonnée. On obtient alors une droite (Figure 2.10 b). Dans le cas où l'expérience est mauvaise à cause de la mauvaise position du support ou de la présence d'un contact extérieur avec la tige, la courbe obtenue n'est pas une droite.

Enfin une régression (Fit) linéaire nous permet de calculer la pente de la droite et ainsi les frottements internes *IF*.

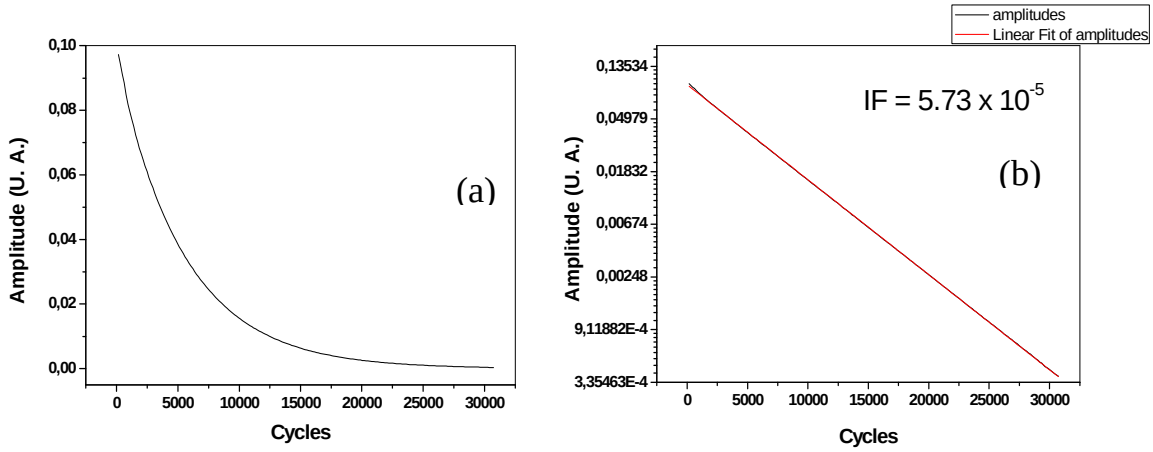


Figure 2.10: Amplitude du signal (en unité arbitraire) en fonction du nombre de cycles avec échelle linéaire (a) et échelle semi-logarithmique (b).

2.2.3 Validation du montage

Module de Young de l'aluminium et de l'acier

Nous avons à partir de ce moment tous les éléments, montage et logiciels, pour commencer le travail de caractérisation des tiges de tellurure de bismuth. Cependant, rien ne nous certifie l'exactitude des données que nous obtiendrons du montage. Pour cela, nous avons validé notre montage en effectuant à température ambiante un test sur deux tiges connues (acier 4140 et aluminium) et nous avons calculé les modules de Young pour ces deux tiges en vue de les comparer avec ceux trouvés dans la littérature.

D'après le calcul qui suit, nous avons déterminé les valeurs du module de Young *E* pour l'acier et l'aluminium.

Voici les résultats obtenus pour :

- ***Tige d'aluminium***

Longueur : l = 0,140 +/- 0,001 m

Masse : m = 110,4 +/- 0,1 g

Diamètre : ø = 19,05 +/- 0,05 mm

La fréquence fondamentale obtenue selon la procédure décrite plus haut (section 2.2.2) est :

f = 18211,6 Hz

On détermine alors, de l'équation (14), *E = 71,94 +/- 1,94 GPa*

La valeur connue du module de Young de l'aluminium est *E = 69 GPa*. En tenant compte de l'incertitude sur la valeur de *E* déterminée, on peut dire que l'on peut se fier à l'exactitude de notre technique.

- ***Tige d'acier 4140***

Longueur : l = 0,270 +/- 0,001 m

Masse : m = 1077,1 +/- 0,1 g

Diamètre : ø = 25,40 +/- 0,05 mm

La fréquence fondamentale obtenue, *f = 9582,14 Hz*

On détermine alors *E = 210,8 +/- 3,2 GPa*

La valeur connue du module de Young pour l'acier de construction est *E = 210 GPa*. Elle est proche de celle que nous avons trouvée.

Les valeurs des modules de Young obtenues expérimentalement sont très proches des valeurs tabulées dans la littérature, ce qui nous amène à conclure que notre montage permet d'implémenter une technique de mesure dont les résultats sont fiables avec une précision de l'ordre du 2 %.

Vitesse de chauffage

Nous avons fait des mesures de frottements internes pendant le chauffage de la température ambiante jusqu'à 250°C. La durée de chauffage a été variée afin de déterminer la vitesse de chauffage la plus appropriée, elle correspond à la vitesse qui permet d'avoir une valeur plus

faible du frottement interne durant le chauffage. La Figure 2.11 montre le résultat de ces mesures pour l'échantillon p738. Les durées de chauffage sont de : 1, 2, 4 et 6 heures. Une énergie d'activation est montrée sur cette figure. La méthode de calcul de cette énergie sera montrée au chapitre suivant. Nous constatons que les vitesses de chauffage correspondant à 4 et 6 heures (présentées ensembles sur le graphique de droite de la Figure 2.11 pour mieux les distinguer) présentent les mêmes variations pour le chauffage et que l'énergie d'activation est presque la même dans les deux cas.

Nous avons ainsi choisi la vitesse qui correspond à 4 heures de chauffage pour réaliser les mesures en températures pour tous les résultats qui vont être présentés par la suite.

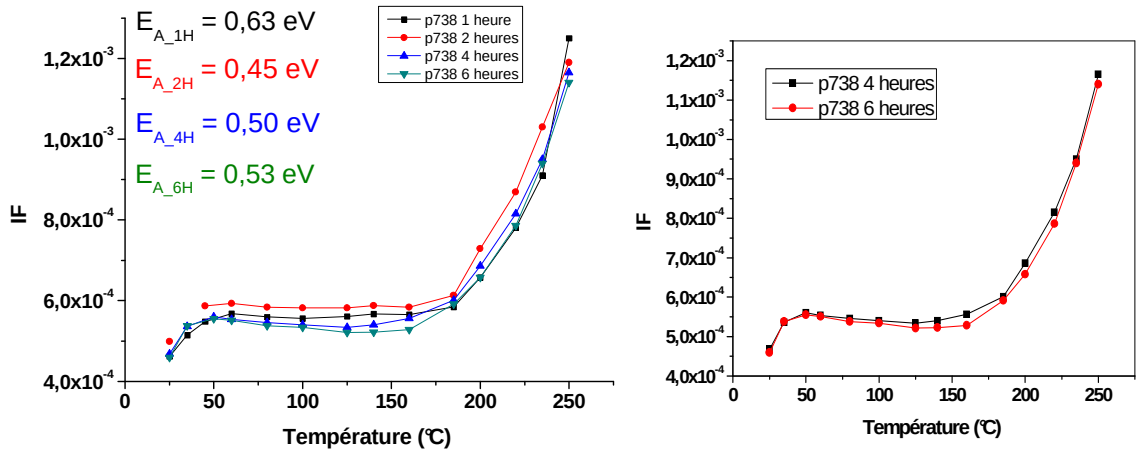


Figure 2.11: Frottements internes à différentes vitesses de chauffage pour l'échantillon p738 de type P.

Mesures en refroidissement

Des mesures de frottements internes sont faites à titre indicatif, sur un échantillon de type P et un autre de type N, durant le refroidissement (Figure 2.12) en arrêtant le chauffage à 250°C et 180°C respectivement (faible vitesse de refroidissement : moins que 50°C/heure).

On constate, en considérant les très faible incertitudes sur les mesures de IF, que :

- Les frottements internes sont plus faibles en refroidissement pour le type P aux températures inférieures à 180 °C,
- On observe un comportement inverse pour le type N.

On peut parler ici de cycles d'hystérésis : le comportement des frottements internes avec la température ne suit pas le même chemin en chauffage qu'en refroidissement.

Les mesures des frottements internes dans ce travail dans le chapitre suivant ont été faites durant le chauffage des échantillons.

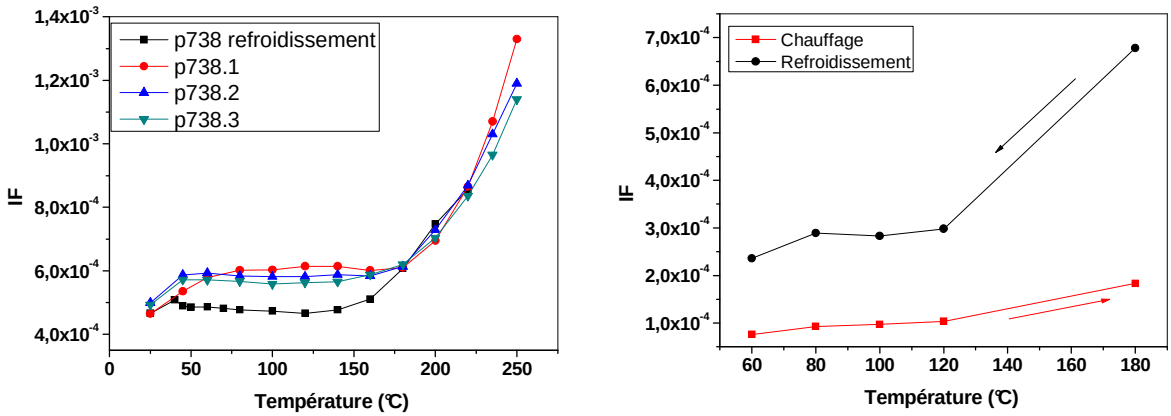


Figure 2.12: Frottements internes en refroidissement et chauffage pour l'échantillon p738 de type P (à gauche) et l'échantillon n759 de type N (à droite). Dans la figure de gauche la notation p738.1 signifie premier chauffage, p738.2 deuxième chauffage et p738.3 troisième chauffage.

2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique de caractérisation a été utilisée pour visualiser certains détails sur quelques échantillons à l'échelle micrométrique et obtenir une analyse chimique qualitative sur ces mêmes échantillons.

2.3.1 Présentation du MEB

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en relief de la surface d'un échantillon.

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet des électrons. Ces électrons sont analysés par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

2.3.2 Types d'imageries

Un microscope électronique à balayage peut avoir plusieurs modes de fonctionnement suivant les particules analysées.

Dans le mode le plus courant, un détecteur d'électrons traduit le flux d'électrons en une luminosité sur un écran vidéo. En balayant la surface, on relève les variations de contraste qui donnent une image de la surface avec un effet de relief. La couleur (noir et blanc) sur la micrographie obtenue est une reconstruction par un système électronique et n'a rien à voir avec la couleur de l'objet.

Imagerie en électrons secondaires

La détection des électrons secondaires est le mode classique d'observation de la morphologie de la surface. Les électrons secondaires captés proviennent d'un volume étroit (environ 10 nm^3). De fait, la zone de réémission fait à peu près le même diamètre que le faisceau. La résolution du microscope est donc le diamètre du faisceau, soit environ 10 nm. Une grille placée devant le détecteur d'électrons, polarisée positivement (200 - 400 V), attire les électrons. La quantité d'électrons secondaires produits ne dépend pas de la nature chimique de l'échantillon, mais de l'angle d'incidence du faisceau primaire avec la surface : plus l'incidence est rasante, plus le volume excité est grand, donc plus la production d'électrons secondaires est importante, d'où un effet de contraste topographique (une pente apparaît plus « lumineuse » qu'un plat). C'est ce type d'imagerie qui est utilisé dans ce mémoire.

Imagerie en électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés proviennent d'un volume plus important ; le volume d'émission fait donc plusieurs fois la taille du faisceau. La résolution spatiale du microscope en électrons rétrodiffusés est d'environ 100 nm. Les électrons rétrodiffusés traversent une épaisseur importante de matière avant de ressortir (de l'ordre de 450 nm). La quantité d'électrons capturés par les atomes rencontrés et donc la quantité d'électrons rétrodiffusés qui ressortent dépend de la

nature chimique des couches traversées. Le taux d'émission électronique augmente avec le numéro atomique. On obtient donc un contraste chimique, les zones contenant des atomes légers (numéro atomique *Z* faible) apparaissant plus sombre. En revanche, le taux d'émission dépend peu du relief, l'image apparaît donc « plate ».

Les détecteurs d'électrons rétrodiffusés sont placés au-dessus de l'échantillon, dans l'axe du faisceau primaire, ce qui permet de récupérer le maximum de signal.

2.3.3 Analyse chimique

Des rayons X caractéristiques sont aussi émis pendant l'interaction des électrons primaires avec l'échantillon. Ce type d'analyse est choisi pour caractériser nos échantillons dans ce mémoire.

L'énergie des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes dépend de leur nature chimique : ce sont les raies caractéristiques. En analysant le spectre des rayons X, on peut avoir une analyse élémentaire, c'est-à-dire savoir quels types d'atomes sont présents. Il est aussi possible de faire une analyse quantitative des éléments constitutifs du matériau. Nous n'en avons pas fait ce genre d'analyse dans ce travail. L'analyse qualitative a été utilisée pour savoir la nature chimique d'une substance de faible quantité qui parait plus brillante dans l'échantillon P.

CHAPITRE 3 RÉSULTATS DES MESURES ET DISCUSSION

Dans ce chapitre on présente les résultats de mesures de frottement interne en fonction de la température, ainsi que leur traitement et interprétation, sur des échantillons à base de tellurure de bismuth de type N et P qui sont en forme de tiges de diamètre 2,54 cm (1 pouce) et de longueur variant entre 19 et 23 cm.

Dans le Tableau 3.1 nous présentons quelques caractéristiques des différents échantillons étudiés dans ce travail.

Ce travail est le premier, dans notre laboratoire, qui étudie le comportement des frottements internes, des pièces de tellurure de bismuth, en fonction de la température. L'évolution des frottements internes avec la température suit des lois que nous voulons extraire et en expliquer les mécanismes responsables. Nous avons trouvé une seule référence uniquement qui traite de la variation des frottements internes en fonction de la température pour le tellurure de bismuth.

Dans les sections qui suivent, nous proposons (section 3.1.2 pour les échantillons de type N et section 3.2.2 pour les échantillons de type P) des modèles mathématiques de variation avec la température pour le traitement des données enregistrés des frottements internes. À partir de ces modèles et de références bibliographiques sur d'autres matériaux, nous proposons des mécanismes de déformation et de changement microstructurales pour interpréter le comportement vis-à-vis la température.

Dans la section 3.2.3, nous donnons des interprétations de la variation exponentielle avec la température des frottements internes dans les deux types d'échantillons.

Dans la section 3.2.4, nous interprétons les effets dus aux chauffages successifs sur les échantillons de type P.

La section 3.2.7 présente une explication du comportement du module de Young avec la température, notamment dans le cas des échantillons P.

3.1 Échantillons de type N

3.1.1 Frottements internes

Sur la Figure 3.1, on présente le résultat des mesures faites sur le montage réalisé au laboratoire et décrit au chapitre précédent (Figure 2.1). La courbe présente une variation typique des frottements internes (IF) en fonction de la température pour deux échantillons de tellurure de bismuth de type N (n765 et n759) préparés par extrusion à chaud dans notre laboratoire. Le troisième échantillon (n39) nous a été envoyé par un partenaire industriel et est aussi préparé par extrusion à chaud.

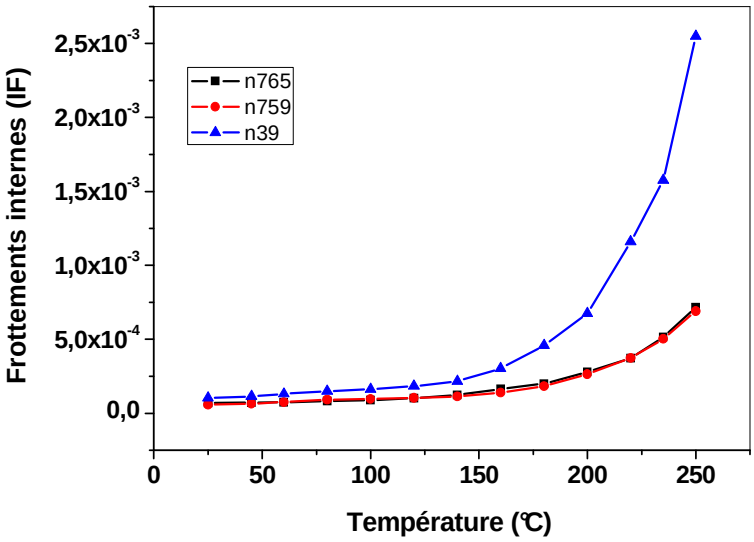


Figure 3.1: Frottements internes en fonction de la température pour trois échantillons de type N.

Les frottements internes augmentent avec la température. Cette variation semble suivre une loi exponentielle, chose qui va être étudiée en détail dans la prochaine section. Cette augmentation est plus rapide pour l'échantillon n39. Les frottements internes de cet échantillon sont plus élevés notamment à haute température. La vibration acoustique est amortie plus rapidement.

Tableau 3.1 Densités et composition des échantillons étudiés.

Échantillon	Type	Densité (g/cm^3)	Composition
n765	N	7,69	$(Bi_{0.95}Sb_{0.05})_2(Te_{0.95}Se_{0.05})_3$
n759	N	7,81	$(Bi_{0.95}Sb_{0.05})_2(Te_{0.95}Se_{0.05})_3$
n39	N	7,45	$(Bi_{0.95}Sb_{0.05})_2(Te_{0.95}Se_{0.05})_3$
p778	P	6,54	$(Bi_{0.2}Sb_{0.8})_2Te_3$
p1416	P	6,78	$(Bi_{0.2}Sb_{0.8})_2Te_3$
p738	P	6,62	$(Bi_{0.2}Sb_{0.8})_2Te_3$
p1014	P	6,50	$(Bi_{0.2}Sb_{0.8})_2Te_3$
Échantillons fusion de zone	N	7,83	$Bi_2(Te_ySe_{1-y})_3$
	P	6,78	$(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$
p1412.1	P	6,76	$(Bi_{0.2}Sb_{0.8})_2Te_3$
p1412.2	P	6,72	$(Bi_{0.2}Sb_{0.8})_2Te_3$
p1419.1	P	6,77	$(Bi_{0.2}Sb_{0.8})_2Te_3$
p1419.2	P	6,77	$(Bi_{0.2}Sb_{0.8})_2Te_3$
p1419.3	P	6,73	$(Bi_{0.2}Sb_{0.8})_2Te_3$

3.1.2 Traitement des résultats des mesures en température

Pour essayer de comprendre la loi régissante cette variation en fonction de la température, on représente les valeurs expérimentales des frottements interne (IF, adimensionnelle) en fonction de l'inverse de la température en degré Kelvin (1/T [K^{-1}]). Par la suite, on fait une régression de la courbe expérimentale de IF obtenue avec une fonction de décroissance exponentielle de la forme :

$$y = A_1 exp\left(\frac{-1}{T \times t_1}\right) + y_0 \qquad (18)$$

où A_1 est le terme pré-exponentiel, $(-1/t_1)$ est un paramètre définissant la vitesse de décroissance de l'amplitude de vibration, y_o est la valeur calculée de convergence de *IF* aux basses températures absolues et *T* la température en Kelvin.

Le résultat est montré sur la Figure 3.2 pour un l'échantillon n765. IF_0 est la valeur expérimentale de IF à la température ambiante. On présente aussi sur la figure les incertitudes sur le calcul.

Le modèle choisie est valable sur toute la gamme de température de l'expérience qui varie de la température ambiante en allant jusqu'à 300°C (la température de fusion de nos alliages est autour de 585°C).

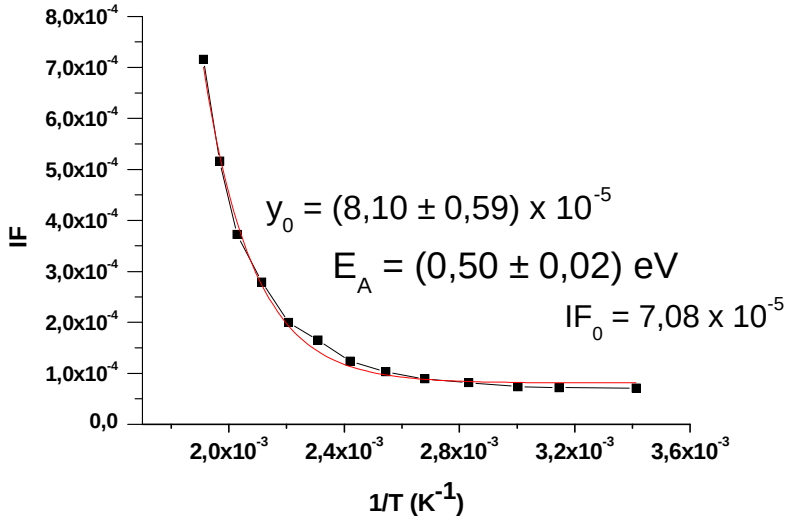


Figure 3.2: Régression de la courbe expérimentale de IF avec une fonction exponentielle (Équation (18)) en fonction de l'inverse de la température pour l'échantillon n765 de type N. Les symboles (carrés solides) représentent les mesures expérimentales. La valeur de l'énergie d'activation (E_A) est obtenue des paramètres du lissage selon l'expression de l'Équation (20).

Cette régression, sans contrainte sur y_o, nous permet de dire que les frottements internes varient exponentiellement avec la température, ce qui nous laisse supposer une fonction exponentielle en $1/T$ traduisant un mécanisme qui pourrait être responsable de cette variation. Cette fonction est de la forme :

$$IF \propto exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \qquad (19)$$

E_A est l'énergie d'activation (ou quantité d'énergie nécessaire en eV/atome) pour que ce mécanisme soit activé et k_B la constante de Boltzmann. L'énergie d'activation est alors calculée comme suit :

$$\frac{1}{t_1}(°K) = \frac{E_A(eV)}{k_B(\frac{eV}{°K})} \rightarrow E_A = \frac{k_B}{t_1} \qquad (20)$$

La valeur de l'énergie d'activation sur l'ensemble des points expérimentaux de l'échantillon n765 est de 0,50 ± 0,02 eV.

Par la suite nous allons présenter différentes méthodes de lissage possibles, pour examiner la meilleure façon de déterminer l'énergie d'activation en tenant compte de la valeur du frottement interne à la température ambiante (IF_0).

Régression sur tous les points avec $y_0 = IF_0$

La fonction (Équation 18) dans ce cas prend cette forme :

$$y = A_1 \times \exp\left(\frac{-1}{T \times t_1}\right) + 7,08 \times 10^{-5} \qquad (21)$$

On fait une régression sur les points expérimentaux en imposant cette fois-ci une valeur fixe pour y_0. Le résultat est donné sur la courbe montrée à la Figure 3.3. L'énergie d'activation dans ce cas est légèrement plus faible (E_A = 0,47 eV).

On note la présence d'un écart entre la courbe de régression et les valeurs expérimentales (plus observable dans la dernière figure) qui laisse penser à une présence possible d'un deuxième mécanisme de dissipation de l'énergie. Ce mécanisme (hypothétique) pourrait se manifester dans un certain intervalle de température. L'expérience pourrait alors enregistrer la perte de l'énergie élastique due aux deux mécanismes confondus.

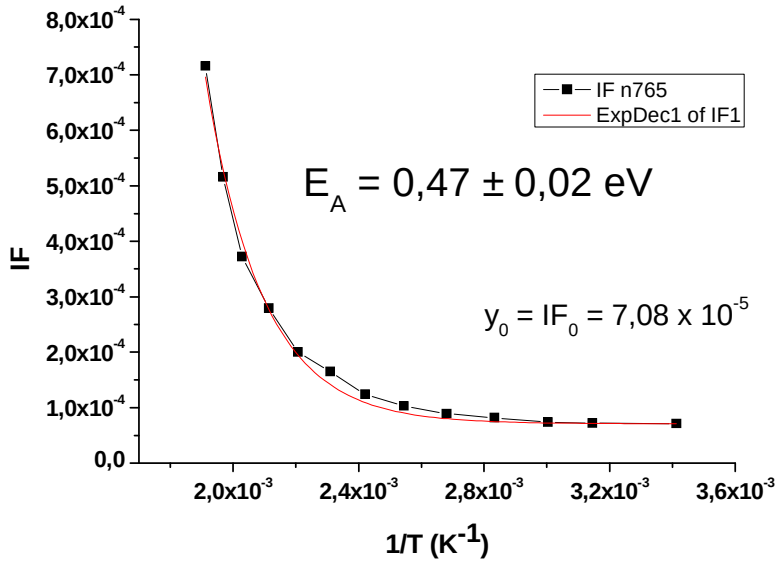


Figure 3.3: Régression sur les résultats expérimentaux de IF avec une fonction exponentielle avec $y_0 = IF_0$ pour l'échantillon n765 de type N.

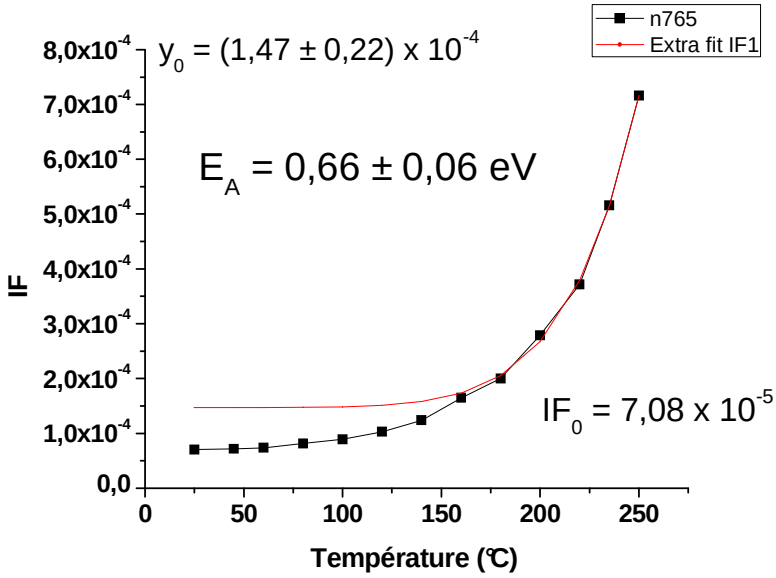


Figure 3.4: Régression de la courbe expérimentale de IF avec une fonction exponentielle sur 5 points et sans contrainte pour l'échantillon n765 de type N.

Régression sur 5 points sans contrainte

Puisque l'écart se manifeste entre 80 et 200 °C, une régression sans contrainte est faite sur les cinq derniers points expérimentaux (ceux à températures élevées), donc les cinq premiers points sur la courbe en 1/T. Ceci est pour s'éloigner de l'intervalle de température correspondant au deuxième mécanisme (hypothétique). Le résultat est représenté sur la Figure 3.4.

On remarque que cette régression ne correspond pas aux résultats dans la gamme de températures inférieures à 180 °C et l'énergie d'activation est loin des valeurs trouvées précédemment. Noter que l'ajout d'un deuxième terme exponentiel a aussi été essayé ici et il donne presque le même résultat.

Régression sur 5 points avec $y_0 = IF_0$

La régression (Figure 3.5) est maintenant faite sur les mêmes cinq points précédents mais cette fois avec $y_0 = IF_0 = 7{,}08 \times 10^{-5}$.

Dans ce cas la régression est plus proche des points expérimentaux et permet d'avoir une énergie d'activation de 0,50 ± 0,03 eV qui est proche de celle trouvée avec une régression sur tous les points. Notons aussi l'écart par rapport aux points expérimentaux entre 100 et 180°C. Cet écart est montré dans la Figure 3.6, où il est clair que ces valeurs sont très faibles (noter le changement d'échelle). L'écart est calculé par soustraction des valeurs de *IF* de la régression (qui correspondent au background exponentiel) des valeurs expérimentales (totales).

Afin de s'assurer que le calcul de l'énergie d'activation associée au background exponentiel ne se fait qu'à partir de celui-ci et loin de tout autres mécanismes, des séries de mesures ont été faites à plus haute température (jusqu'à 310°C) sur l'échantillon n39. Des calculs de l'énergie d'activation, selon les équations (18) et (20), pour différentes conditions de lissage sont résumés dans le Tableau 3.2 dont la valeur mesurée de $IF_0 = 1{,}18 \times 10^{-4}$ pour n39.

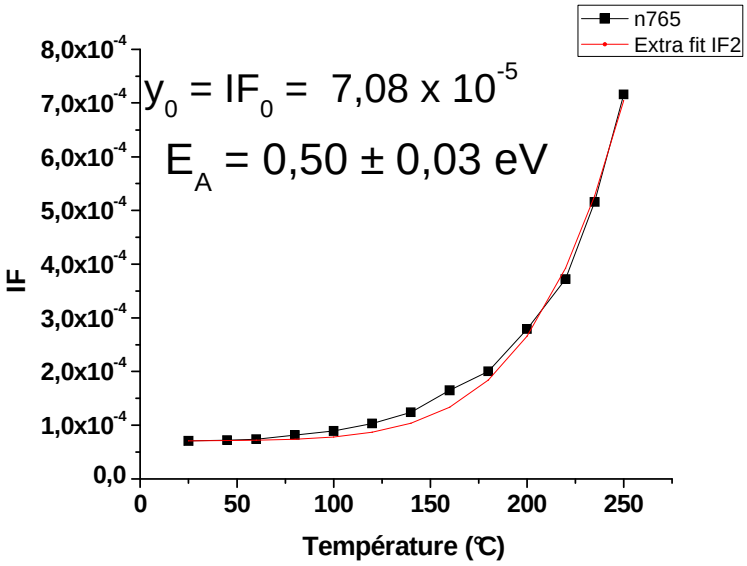


Figure 3.5: Régression de la courbe expérimentale sur 5 points avec $y_0 = IF_0$ pour l'échantillon n765 de type N.

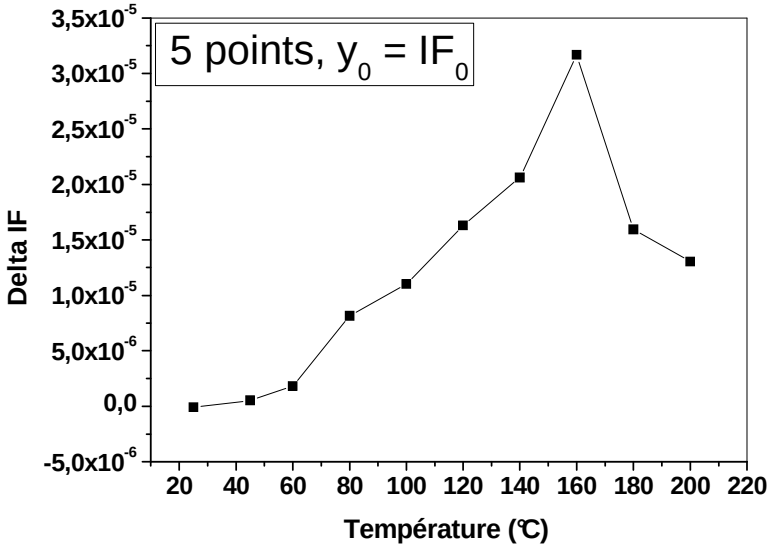


Figure 3.6: Écart entre la courbe expérimentale et la régression sur 5 points avec $y_0 = IF_0$ pour l'échantillon n765 de type N.

Tableau 3.2: Calculs de E_A et y_0 pour l'échantillon n39, selon les équations (18) et (20), pour différentes conditions du lissage (colonne de gauche).

	Énergie d'activation	Y_0
310°C sans contrainte, tous les points	0,58 ± 0,01 eV	(1,11 ± 0,32) x 10^{-4}
310°C avec contrainte, tous les points	0,58 ± 0,03 eV	$Y_0 = IF_0$ = 1,18 x 10^{-4}
250°C sans contrainte, tous les points	0,62 ± 0,01 eV	(1,36 ± 0,06) x 10^{-4}
250°C avec contrainte, tous les points	0,6 ± 0,01 eV	$Y_0 = IF_0$ = 1,18 x 10^{-4}
310°C sans contrainte, 5 points	***0,47* ± 0,07 *eV***	***(- 8,50* ± 7,03) *x* 10^{-4}**
310°C avec contrainte, 5 points	0,58 ± 0,03 eV	$Y_0 = IF_0$ = 1,18 x 10^{-4}
250°C sans contrainte, 5 points	0,6 ± 0,02 eV	(1,09 ± 0,34) x 10^{-4}
250°C avec contrainte, 5 points	0,607 ± 0,007 eV	$Y_0 = IF_0$ = 1,18 x 10^{-4}

Dans ce tableau, il est clair que l'énergie d'activation obtenue est autour de 0,6 eV, peu importe la méthode de régression pour le calcul de E_A. La valeur 0,47 eV, pour le chauffage à 310°C et une régression avec 5 points sans contrainte, est inférieure à la valeur moyenne. Puisque la valeur de y_0 pour la même situation est plus faible (négative même si on prend en compte la valeur de l'incertitude) que les autres valeurs, la régression dans ce cas ne reflète pas la variation expérimentale des frottements internes avec la température, ainsi nous arrivons à la conclusion que l'énergie d'activation correspondante n'est pas correcte non plus. Nous allons donc éviter cette condition de lissage. Nous concluons que, pour avoir l'énergie d'activation pour les échantillons de type N, nous ne sommes pas obligés d'augmenter la température de chauffage jusqu'à 310°C, ni de faire le lissage sur 5 points, ni d'appliquer de contrainte sur y_0. Il suffit de chauffer jusqu'à 250°C et faire un lissage sans contrainte sur tous les points expérimentaux.

3.1.3 Variation du module de Young en fonction de la température

Comme il a été décrit dans le premier chapitre (expression (14)), il est possible de déterminer le module de Young à partir de la mesure de la fréquence fondamentale pour chaque échantillon.

Tous les échantillons de type N analysés donnent une variation semblable de la fréquence fondamentale de vibration et du module de Young en fonction de la température, c.-à-d. une décroissance presque monotone.

Un exemple est montré sur la Figure 3.7 pour l'échantillon n765. L'incertitude sur le calcul du module de Young est de ± 0,07 GPa. La décroissance du module de Young avec la température est un comportement général dans la quasi-totalité des matériaux solides et ceci est dû du fait de sa dépendance envers l'énergie de liaison atomique [22].

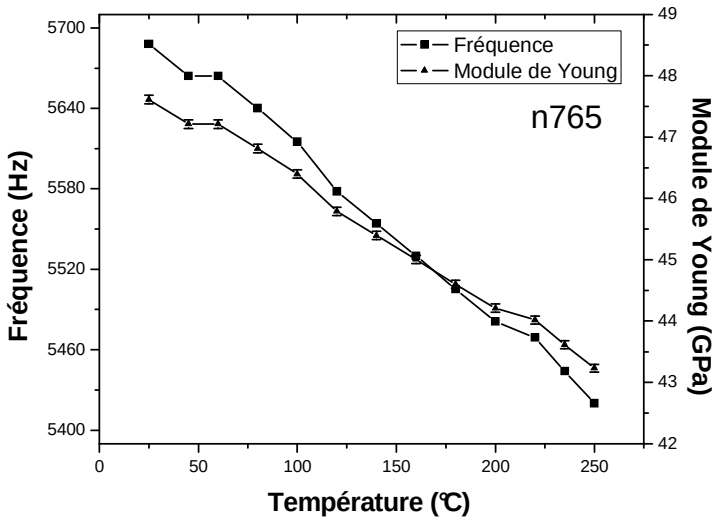


Figure 3.7: Variation de la fréquence fondamentale et du module de Young en fonction de la température pour l'échantillon n765.

3.2 Échantillons de type P

3.2.1 Frottement interne

Sur la Figure 3.8 on présente le résultat des mesures faites dans le même montage réalisé au laboratoire. Sur cette figure on montre la variation des frottements internes en fonction de la

température pour l'échantillon p778 de type P, qui est typique des échantillons de type P. À la différence avec le type N, le matériau de type P montre une structure plus apparente (deux maximums) aux températures variant entre la température ambiante et 180°C.

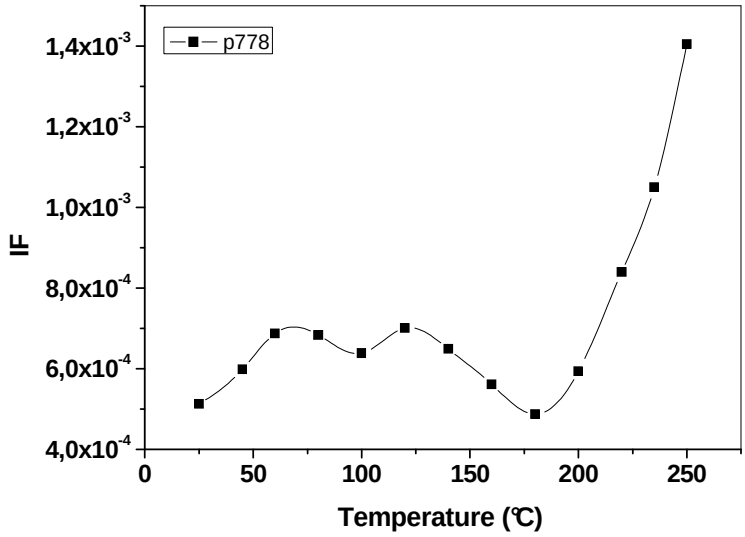


Figure 3.8: Frottement interne (points mesurés) en fonction de la température pour l'échantillon p778 de type P.

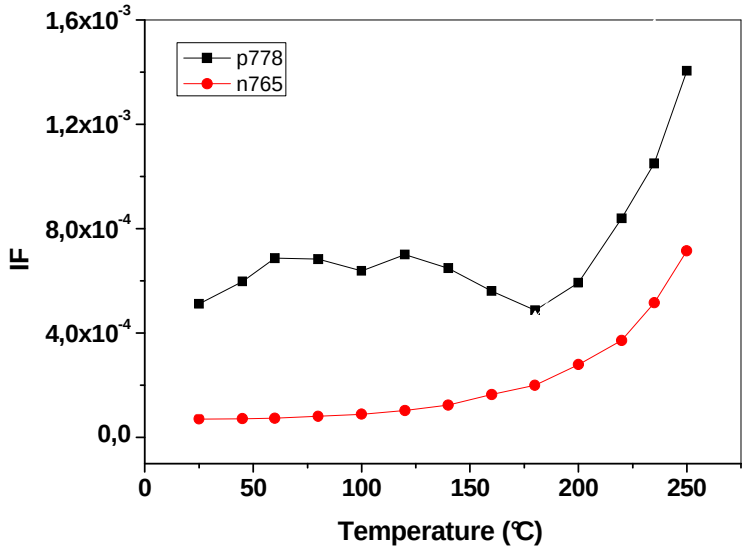


Figure 3.9: Comparaison entre la variation des valeurs expérimentales de IF dans le matériau P et le matériau N.

Les frottements internes des échantillons P sont d'un à plusieurs ordres de grandeur plus élevés par rapport à ceux trouvés pour les échantillons N sur toute la gamme des températures de mesures (Figure 3.9).

Les frottements internes du matériau P augmentent rapidement dès le début du chauffage.

On peut distinguer au minimum trois mécanismes responsables aux amortissements des vibrations dans le matériau de type P :

1- Mécanisme présentant une variation exponentielle avec la température et dominant aux températures élevées. Ce même mécanisme se trouve aussi dans le matériau N.

2- Mécanisme dominant de la température ambiante jusqu'à 100°C.

3- Mécanisme dominant entre 100 et 180°C.

3.2.2 Traitement des résultats des mesures en température

On procède de la même façon que dans le matériau N afin de mieux traiter les données en fonction de la température et tirer l'énergie d'activation, pour le mécanisme régi par la loi exponentielle.

Une régression est faite sur les résultats de la Figure 3.8 par la même formule mathématique utilisée pour le matériau N et sur les cinq derniers points à l'échelle de température (les cinq premiers en $1/T$). On ne peut pas mettre de contrainte dans ce cas parce que IF_0 est plus grand que la valeur de IF au cinquième point. Le résultat de la régression est présenté sur la Figure 3.10.

L'énergie d'activation ainsi obtenue est de 0,59 ± 0,06 eV. y_0 est nettement inférieur à IF_0 même si nous tenons en compte l'incertitude sur le calcul (Standard Error).

Une régression pour le calcul de l'énergie d'activation pour un autre échantillon de type P (p1416) est faite sur 5 et 6 points sans contrainte pour voir l'influence des autres mécanismes sur la valeur calculée de E_A. Sur la Figure 3.11, on présente le résultat d'une telle comparaison. Il est tout à fait clair que la valeur calculée de E_A est sensible au nombre de points choisis, cette valeur est plus élevée pour 6 points mais ce nombre de points peut entrainer des erreurs de calculs du fait qu'on entre dans l'intervalle de température où d'autres mécanismes sont dominants.

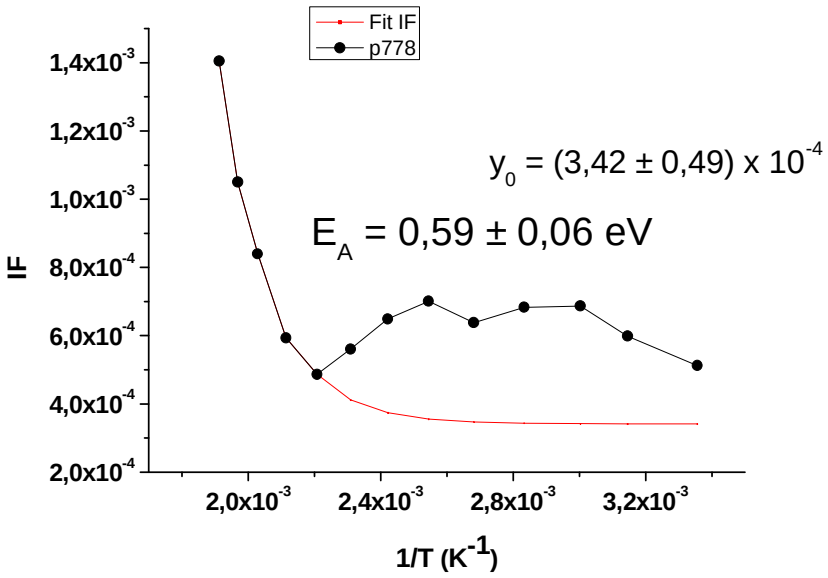


Figure 3.10: Régression sur les données des *IF* en fonction de la température pour l'échantillon p778 de type P.

Un autre échantillon (p738) est analysé mais chauffé jusqu'à 300°C pour essayer de s'éloigner au maximum de l'influence des autres mécanismes d'amortissement en prenant les cinq derniers points. L'énergie d'activation calculée vaut 0,54 ± 0,03 eV (Figure 3.12). IF_0 = 5,28 x 10^{-4}.

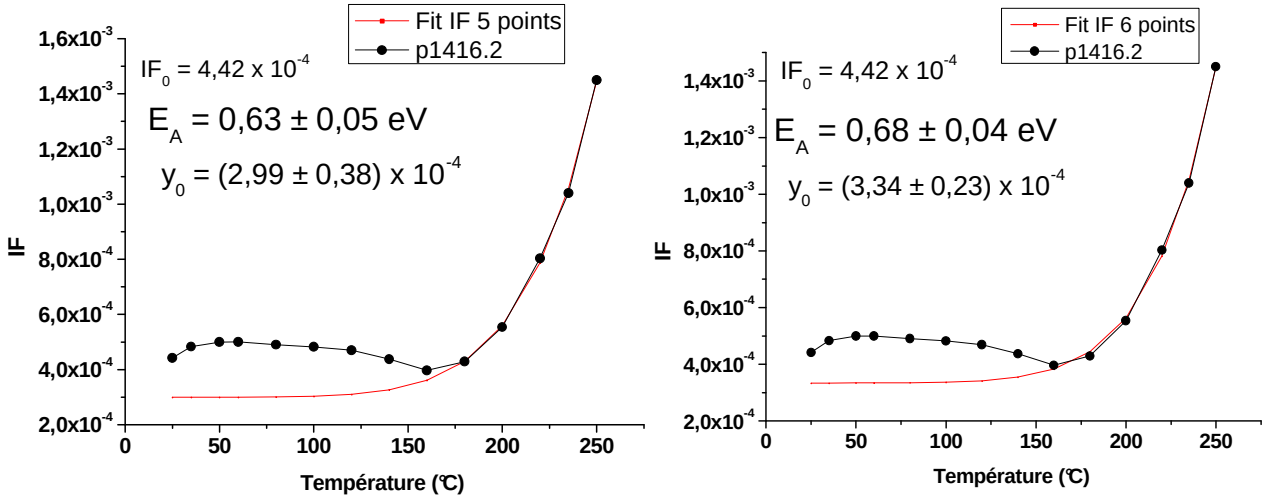


Figure 3.11: Régression des données pour la composante exponentielle de la courbe sur 5 et 6 points pour l'échantillon p1416.

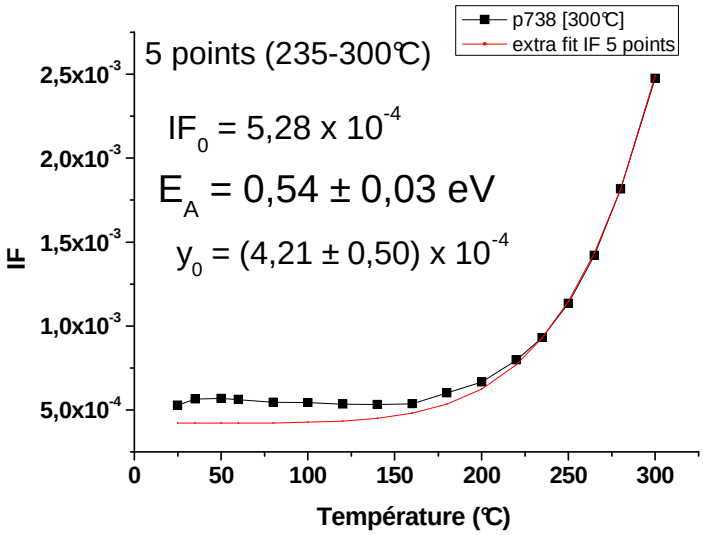


Figure 3.12: Régression des données pour la composante exponentielle de la courbe sur 5 points (entre 235 et 300°C) et sans contrainte pour l'échantillon p738.

En posant une contrainte sur y_0 tel que $y_0 = IF_0 = 5{,}28 \times 10^{-4}$, on obtient une énergie d'activation de 0,6 ± 0,01 eV (Figure 3.13). Une telle façon de faire confond la composante exponentielle de la courbe expérimentale avec les autres composantes (mécanismes).

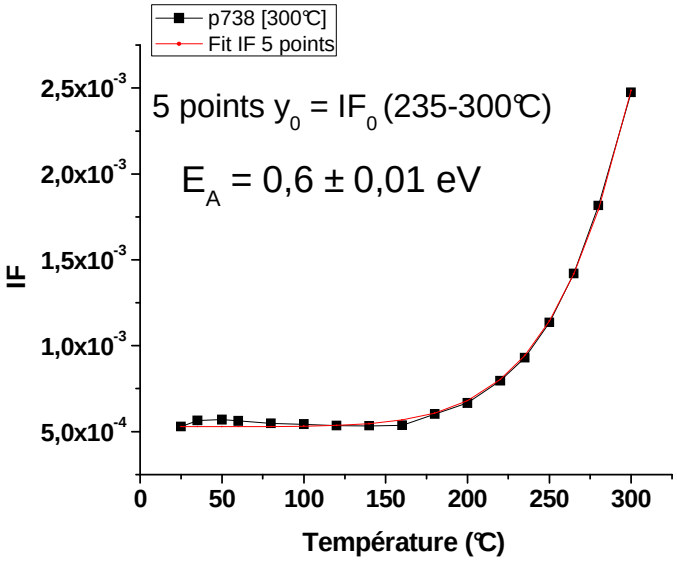


Figure 3.13: Régression des données de la composante exponentielle sur 5 points et avec contrainte pour l'échantillon p738.

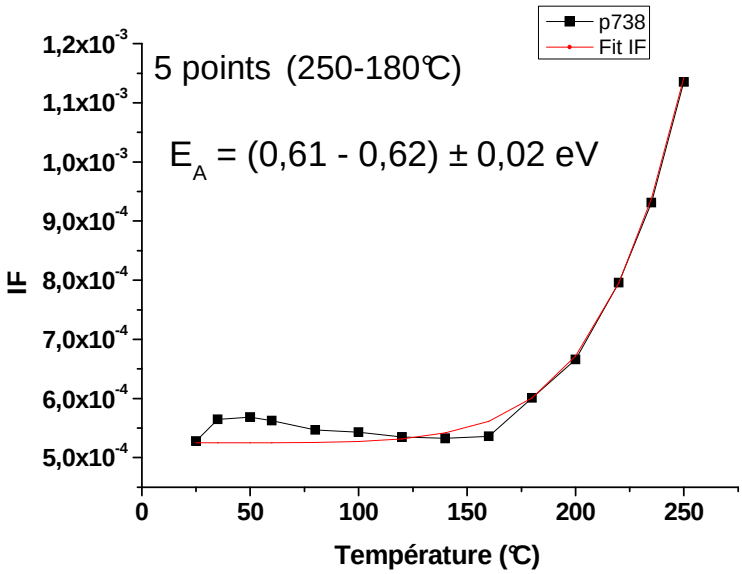


Figure 3.14: Régression des données de la composante exponentielle sur 5 points avec/sans contrainte pour l'échantillon p738.

Presque le même résultat est obtenu si on fait le calcul de l'énergie d'activation en prenant les points de 180 à 250 °C (Figure 3.14). Ainsi, l'énergie obtenue est pareille avec ou sans contrainte sur y_0, à savoir (0,61-0,62) ± 0,02 eV. Dans ce cas aussi, le chevauchement avec les autres composantes de la courbe expérimentale est inévitable, donc le meilleur moyen de s'y éloigner est de procéder à la régression sur des points à plus haute température sans exiger qu'y_0 soit égale à IF_0.

Après détermination de la méthode de régression qui permette de faire un calcul de l'énergie d'activation sur le background exponentiel, il est maintenant temps de présenter certains résultats de calculs.

Sur la Figure 3.15, on montre la variation des frottements internes en fonction de la température pour trois échantillons de type P qui ont la même composition et des densités proches. L'énergie d'activation et les frottements internes sont plus grands pour l'échantillon p1014. La soustraction du background exponentiel donne une estimation sur les deux autres composantes qui dominent surtout à moyenne et basse températures.

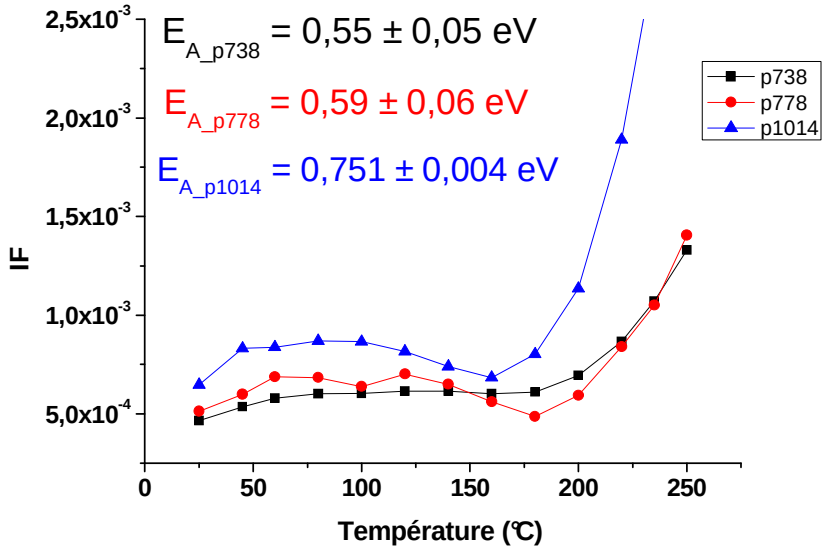


Figure 3.15: Frottements internes en fonction de la température pour trois échantillons de type P.

Le résultat de cette soustraction est montré sur la Figure 3.16. Cette différence est plus faible dans l'échantillon p738. Dans cette figure, les deux maximums à moyenne et basse températures sont bien mis en évidence.

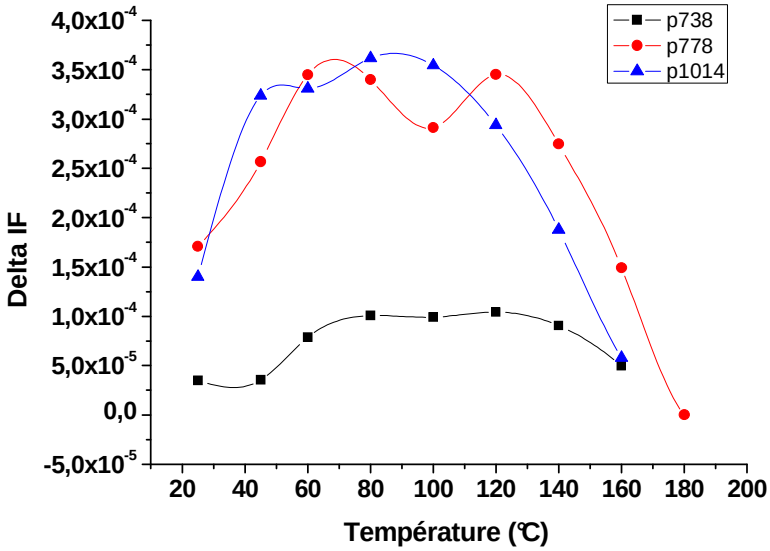


Figure 3.16: Différence entre la courbe expérimentale et le background exponentiel pour trois échantillons de type P.

3.2.3 Background exponentiel

La composante exponentielle, dominante aux températures élevées pour le matériau P et dominante sur tout l'intervalle de température de mesures pour le matériau N, peut-être à première vue associée aux mécanismes de fluage [19]. Dans cette section, nous allons justifier la raison pour laquelle cette hypothèse est émise. Pour cela, nous commençons par analyser des échantillons préparés par extrusion à chaud et d'autres préparés par la méthode de la fusion de zone.

La variation de la déformation par fluage à contrainte constante est donnée par l'expression suivante [23]:

$$\frac{d\varepsilon_p}{dt} = Cexp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \qquad (22)$$

k_B : constante de Boltzmann.

C : paramètre dépendant de la contrainte.

E_A: énergie apparente d'activation des mécanismes qui régissent le phénomène de fluage.

Cette énergie d'activation a été calculée suivant la méthode décrite plus haut pour les échantillons N et P préparés dans notre laboratoire par extrusion à chaud. Les valeurs calculées, selon l'expression (20) et montrées dans les graphiques présentés dans ce chapitre, de cette énergie varient de 0,5 à 0,75 eV dans les deux types d'échantillons (ex. Figures 3.2 et 3.15).

Nous avons caractérisé aussi deux échantillons de type N et P provenant d'un partenaire industriel mais préparés différemment par la méthode de fusion de zone.

Les mesures ont été faites de la température ambiante jusqu'à 350°C. La mesure était difficile et peu précise pour l'échantillon N, ainsi on ne présente que les résultats concernant le type P.

Cet échantillon présente des propriétés différentes dès le début de la mesure. En effet, les valeurs des frottements internes sont plus faibles par rapport à nos échantillon et ce sur toute la gamme de températures de mesure (ex. à la température ambiante on a $IF = 5{,}89 \times 10^{-5}$ en fusion de zone < $4{,}63 \times 10^{-4}$ en extrusion). Les oscillations mettent plus de temps pour s'amortir.

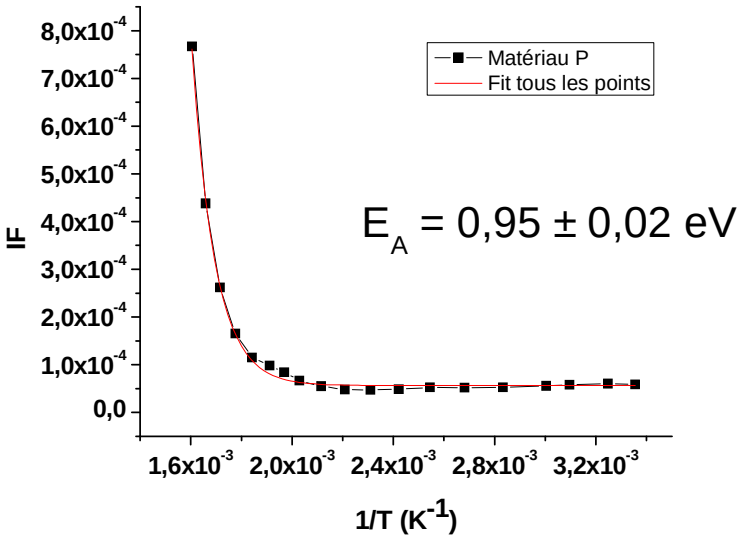


Figure 3.17: Frottements internes en fonction de l'inverse de la température pour un échantillon P préparé par fusion de zone et analysé sur un support en téflon. Régression sur tous les points.

La Figure 3.17 montre le résultat de cette analyse en fonction de 1/*T* pour un échantillon avec un support en téflon. Il est clair que l'allure de cette courbe est très différente à celle trouvée dans le cas de nos échantillons extrudés du même type. On ne voit qu'une seule composante exponentielle mettant en évidence la dominance d'un seul mécanisme d'amortissement, et les valeurs du frottement interne sont plus faibles.

Le calcul de l'énergie d'activation sur tous les points de la courbe donne une valeur de 0,95 ± 0,02 eV. Un calcul de cette énergie sur cinq points donne une valeur de 1,04 ± 0,02 eV (Figure 3.18).

Enfin, un calcul approximatif sur cinq points, obtenu par une mesure faite sur le même échantillon mais avec un support en acier inoxydable, donne une valeur de 1,3 ± 0,1 eV (Figure 3.19). Il faut dire que cette mesure était un peu difficile à réaliser à cause du faible diamètre de la tige par rapport au support qui était conçu pour des tiges de diamètre plus grand (1 pouce).

On peut dire que l'énergie d'activation calculée (0,95 – 1,30 eV) pour cet échantillon est presque deux fois plus grande à celle qu'on obtient pour nos échantillons. Nous concluons que la méthode de préparation des tiges influe sur la valeur de l'énergie d'activation. Les tiges préparées par

fusion de zone ont une microstructure différente (grains allongés) de celles préparées par extrusion à chaud (grains réguliers et de tailles plus petites).

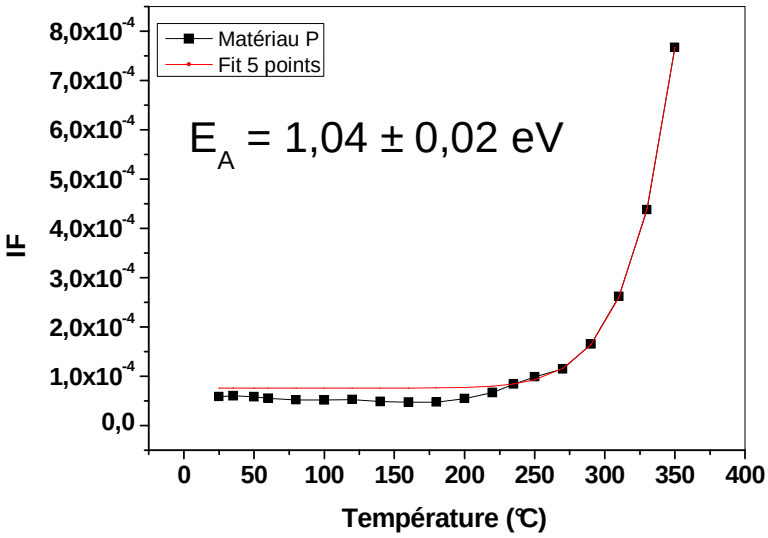


Figure 3.18: Frottements internes en fonction de la température pour un échantillon P préparé par fusion de zone et analysé sur un support en téflon. Régression sur cinq points.

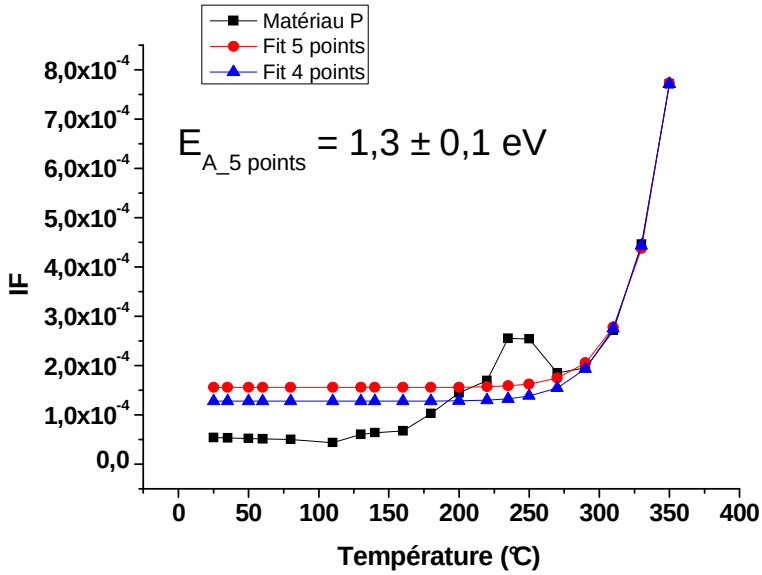


Figure 3.19: Frottements internes en fonction de la température pour un échantillon P préparé par fusion de zone et analysé sur un support en acier inoxydable.

Desai et al. [24], dans leur étude de la dépendance de la microdureté Vickers en fonction de la température, ont déterminé expérimentalement la valeur de l'énergie d'activation correspondante au fluage pour l'alliage ternaire thermoélectrique $Bi_2Te_{2.8}Se_{0.2}$ monocristallin préparé par fusion de zone et ils ont trouvé une valeur de 117 kJ/mol ce qui correspond à 1,21 eV. Cette valeur est proche de celle que nous avons trouvée dans le cas des tiges préparées par la même méthode (Figures 3.17-19). Ceci nous amène à conclure que le background exponentiel pourrait bien être associé au mécanisme de fluage.

Sokolov et al. [25] ont de leur part déterminé expérimentalement, par des mesures du taux moyen de la déformation plastique en fonction de la température durant l'extrusion pour l'alliage ternaire thermoélectrique $Bi_2(Te\text{-}Se)_3$ de type N préparé par extrusion à chaud, l'énergie apparente d'activation associée à la déformation plastique. Ils ont trouvé des valeurs variant entre 0,2 et 0,8 eV. Les valeurs que nous avons calculées (0,5 – 0,75 eV) pour nos tiges et pour les deux types N et P sont contenues dans cet intervalle. De ce fait, le fluage, qui peut être considéré comme une déformation plastique, est à l'origine de la variation de la composante exponentielle des frottements internes en fonction de la température.

Des cartes de déformation sont souvent utilisées pour définir quel genre de déformation subit le matériau dans des conditions de contraintes et de températures. Grand nombre de cartes sont disponibles pour beaucoup de matériaux, mais il n y a pas de carte de déformation pour le tellurure de bismuth. Dans ce cas, pour nous guider dans l'analyse on peut choisir une carte pour un matériau qui a la même structure cristalline que le Bi_2Te_3 (hexagonale) et possède une température de fusion T_m proche de celle connue pour le Bi_2Te_3 et qui est autour de 585°C (858 K). Le matériau choisi est le magnésium (T_m = 650°C), dont la carte de déformation (axe Y : contrainte de cisaillement, axe X : Température) est montrée à la Figure 3.20 [26].

Pour se situer dans cette carte, il faut connaître la gamme de température normalisée T/T_m utilisée pendant les mesures et les valeurs des contrainte de cisaillement appliquées. Ces dernières ne sont pas connues pour nos matériaux, mais la gamme de température normalisée se situe entre 0,35 et 0,65. Ce qui nous conduira à dire qu'il y a trois possibilités de déformation dans notre cas si on se base sur la carte du magnésium : fluage à basse température, fluage à haute température et flux diffusionnel qui veut dire diffusion atomique sans déformation plastique du matériau.

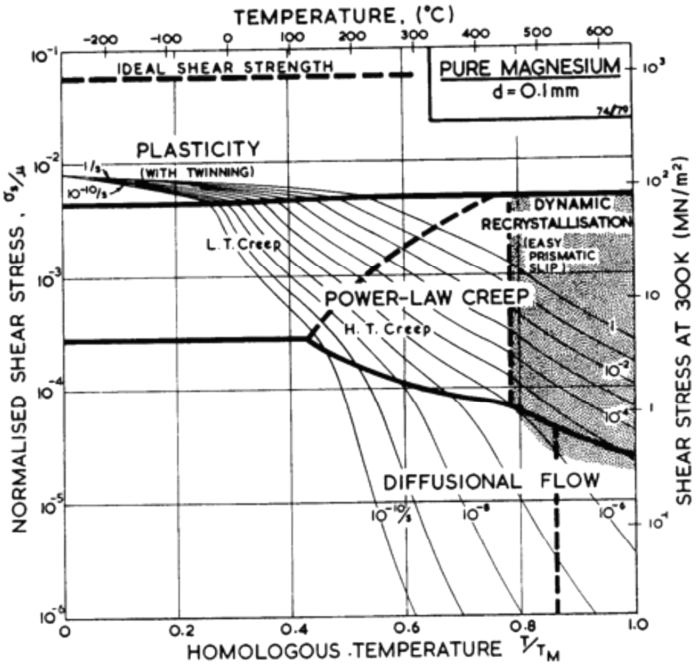


Figure 3.20: Carte de déformation du magnésium pur avec une taille de grain de 0,1 mm [26].

En se basant sur la discussion précédente, qui tend à faire correspondre l'énergie d'activation que nous trouvons aux mécanismes de fluage, on peut considérer les déformations possibles dans la gamme de température normalisée entre 0,35 et 0,65 à deux : fluage à basse température et fluage à haute température. Ceci constitue un appuie à l'hypothèse énoncée au début de cette section du fait que ça montre que, dans la gamme de température normalisée de nos expériences, le fluage (que nous avons associé au background exponentiel) est bien le mécanisme le plus dominant.

On termine cette discussion sur le background exponentiel par une remarque concernant la convergence de la valeur des frottements internes à basse température vers une valeur finie y_0 donnée par le résultat des régressions. Même si l'on contraint la régression à prendre la valeur zéro pour y_0 on obtient une très mauvaise régression. Notre programme de lissage nous propose toujours une valeur finie pour IF à basse température. L'allure générale du background exponentiel observé sur toutes les courbes montre un plateau presque horizontal convergeant à une valeur non nulle de *IF* à basse température.

Ce comportement d'indépendance des frottements internes de la température (à basses températures) est typique dans tous les solides amorphes [27]. Nous savons bien que nos matériaux ne sont pas amorphes mais cristallin. Néanmoins, il a été trouvé récemment que notre matériau présente une nanostructure; les grains sont constitués de sous-grains de tailles nanométriques [28]. De ces observations, on peut considérer que notre matériau est formé de particules ordonnées à très courte échelle, c.-à-d. un ordre local. Ceci est une caractéristique qui s'applique aussi aux matériaux amorphes. Ceci nous mène à dire que la nature nanométrique de notre matériau est fort probablement à l'origine du plateau observé à basses températures sur le background exponentiel.

Il est à noter que ce plateau limite la valeur minimale des IF dont la valeur expérimentale reste plus élevée qu'un matériau cristallin du fait de la présence de la structure nanométrique. Ceci porte à dire que pour des tailles de grains plus élevées, on obtient des *IF* plus faibles. En effet, les échantillons préparés par fusion de zone et qui ont des tailles de grains variant des millimètres aux centimètres possèdent des valeurs plus faibles de IF (ex. à la température ambiante on a $IF = 5{,}89 \times 10^{-5}$ en fusion de zone $< 4{,}63 \times 10^{-4}$ en extrusion).

Dans le but de vérifier l'hypothèse concernant la dépendance de la position du plateau avec la taille des grains à basse température, des mesures ont été faites sur une tige d'aluminium dont on sait que la taille des grains est loin d'être nanométrique. Cet échantillon a les mêmes dimensions que notre matériau. Nous avons trouvé une variation exponentielle de *IF* en fonction de la température. Cette variation est presque identique à celle trouvée avec les échantillons de type N, même chose pour IF_0 ($6{,}45 \times 10^{-5}$) et l'énergie d'activation ($0{,}52 \pm 0{,}02$ eV) qui se situe dans le même ordre. La seule quantité qui diffère de façon significative, c'est la valeur de y_0 trouvée de la régression de la variation exponentielle. Cette valeur était négative ($-4{,}28 \times 10^{-5}$), mais la valeur de l'incertitude était trois fois plus grande que cette valeur de y_0. La faible valeur de IF_0 appuie l'hypothèse énoncée sur la position du plateau aux basses températures qui dépend de la taille des grains.

Ajoutant aussi qu'avec ces valeurs faibles de y_0, la dissipation de l'énergie est beaucoup plus faible, sans empêcher qu'il y ait toujours une valeur minimale de *IF*. Cette valeur est due essentiellement à la perte d'énergie pour produire le son qu'on enregistre et aussi à l'amortissement, même faible, causé par le contact avec le support.

Le background exponentiel dans le matériau de type P est plus élevé que dans le type N [$y_0(P) > y_0(N)$]. Comme exemple, on peut voir les Figures 3.2 et 3.11 dans lesquelles la valeur de y_0 pour l'échantillon P est toujours supérieure à celle trouvée dans le N et ceci reste valable en considérant les incertitudes données sur ces figures. R. Schaller [29] a précisé, en étudiant la spectroscopie mécanique des céramiques, que dans la mesure où la quantité d'une phase inter-granulaire amorphe est plus importante, le background exponentiel est globalement plus élevé. Dans nos échantillons de type P il peut y avoir alors une phase inter-granulaire amorphe plus grande en quantité par rapport aux échantillons de type N. La quantité de cette phase pourrait diminuer avec des chauffages successifs.

3.2.4 Chauffages successifs

Une série de chauffages successifs, sous atmosphère non-contrôlée, a été faite sur l'échantillon p738 de la température ambiante jusqu'à 250°C pendant 4 heures pour chaque chauffage. Le résultat est présenté sur la Figure 3.21 où l'on remarque une diminution des frottements internes du premier au troisième chauffage, une diminution aussi de l'énergie d'activation et du maximum situé entre 100 et 180°C (Figure 3.22). Nous signalons aussi une faible diminution de la valeur de y_0 du premier au troisième chauffage comme montré ci-après :

- 1er chauffage : $y_{0\text{-}1} = 5{,}00 \pm 0{,}22 \times 10^{-4}$
- 2ème chauffage : $y_{0\text{-}2} = 4{,}80 \pm 0{,}39 \times 10^{-4}$
- 3ème chauffage : $y_{0\text{-}3} = 4{,}65 \pm 0{,}08 \times 10^{-4}$

Nous concluons que la composante exponentielle en entier baisse avec les chauffages successifs indiquant ainsi la réduction de la quantité de la phase amorphe inter-granulaire.

Dans leur étude du Bi_2Te_3 par spectroscopie mécanique et DSC (spectroscopie calorimétrique différentielle), Brostow et al. [30] rapportent la détection d'un certain nombre de transitions exothermiques par DSC. Une transition vers 75 °C et d'autres entre 121 et 155°C (Figure 3.23). À ces mêmes températures, ces auteurs affirment qu'il y a corrélation avec leurs observations par spectroscopie mécanique.

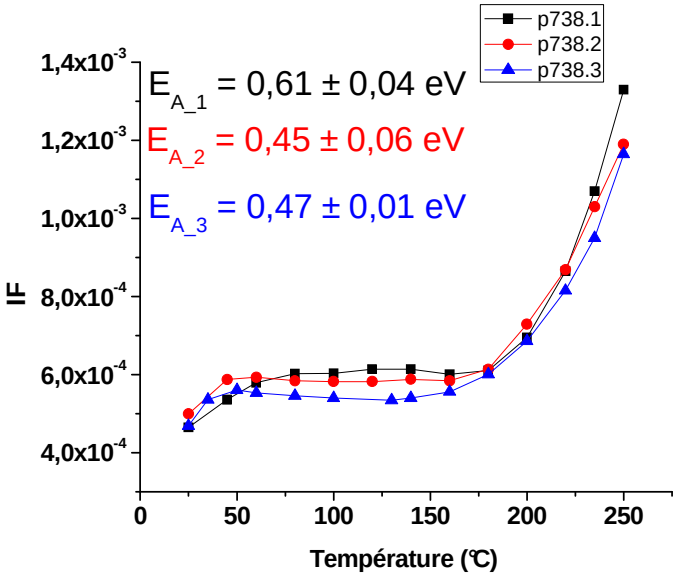


Figure 3.21: Frottements internes pour trois chauffages successifs (selon l'ordre indiqué de 1 à 3) de l'échantillon p738 de type P.

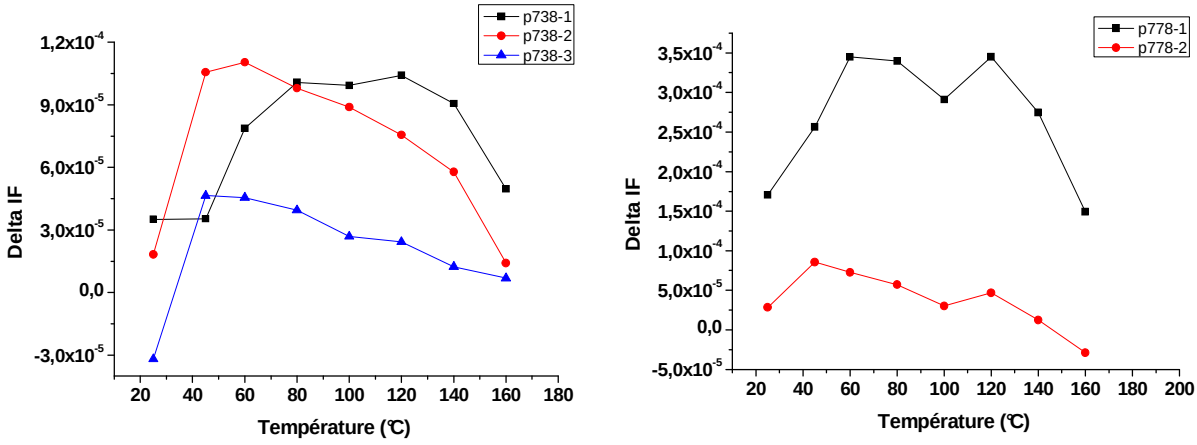


Figure 3.22: Différence entre la courbe expérimentale et le background exponentiel pour trois chauffages successifs (de 1 à 3) de l'échantillon p738 et deux chauffages de l'échantillon p778.

Dans notre cas (Figure 3.22) on a deux maximums, le premier entre la température ambiante et 100°C, le deuxième entre 100 et 180°C. Ces deux intervalles incluent les transitions trouvées et décrites par Brostow et al [30].

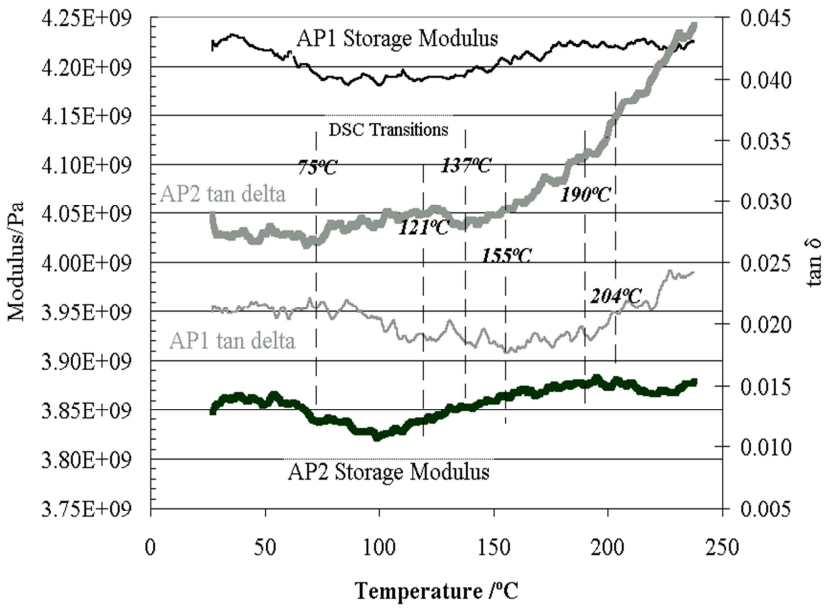


Figure 3.23: Transitions détectées par DSC dans le Bi_2Te_3 [30]. L'axe vertical à droite représente IF.

Certains travaux attribuent le premier maximum (transition), qui prend lieu à basse température, à la relaxation de dipôles élastiques formés de paires de lacunes d'oxygène et d'atomes de substitution de charge positive. Ces observations ont été faites sur des céramiques telles que Si_3N_4 contenant une faible quantité d'alumine (Al_2O_3) et des strates d'alumine et d'oxyde de zirconium (Figure 3.24) [31]. Le mouvement (ou la réorientation des paires) des lacunes d'oxygène autour du cation de substitution immobile se fait avec l'application de la contrainte à basses températures. Ces lacunes se déplacent en positions correspondant à l'énergie de déformation minimale.

Notre matériau contient des atomes de substitution (antimoine, Tableau 3.1) et évidement des lacunes dont le mouvement peut être à l'origine de l'apparition du maximum aux basses températures.

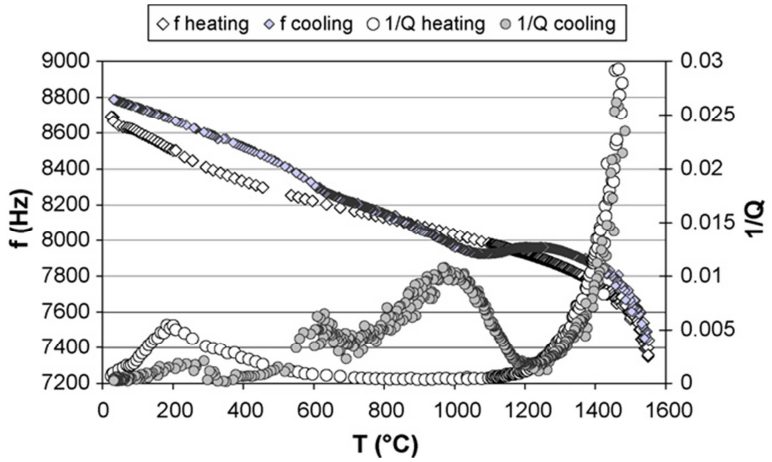


Figure 3.24: Frottement interne de strates d'alumine et d'oxyde de zirconium en fonction de la température [31].

Pour ce qui est du deuxième maximum, les auteurs l'attribuent soit à une transformation de phase (ex : l'oxyde de zirconium quadratique (t) (Figure 3.24) se transforme à la structure monoclinique (m)), ou bien à un ramollissement de la phase inter-granulaire amorphe qui entraine une déformation visqueuse du matériau céramique. Les chauffages successifs permettent la cristallisation de la phase amorphe et ainsi la diminution du maximum correspondant.

Nous n'avons aucune indication que notre matériau subit des transformations de phase dans toute la gamme de température utilisée dans ces expériences.

Par ailleurs, nous avons supposé plus haut (p. 63) que notre matériau peut contenir une phase inter-granulaire amorphe. Cette phase se cristallise après plusieurs chauffages, ce qui résulte en une diminution de la valeur des frottements internes du maximum entre 100 et 180 °C (Figure 3.22).

Nous avons fait des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) sur des échantillons N et P. Les images obtenues sont montré sur la Figure 3.25.

Les images montrent la présence de faible quantité d'une substance qui parait plus brillante dans l'échantillon P. Dans l'échantillon N nous n'avons pas pu observer cette substance.

L'analyse chimique par EDS a révélé une similitude sur la composition chimique avec la matrice. Mais nous ne sommes pas en mesure d'affirmer si cette substance est amorphe ou non. Une analyse par microscopie électronique à transmission en haute résolution (HRTEM) peut donner cette information.

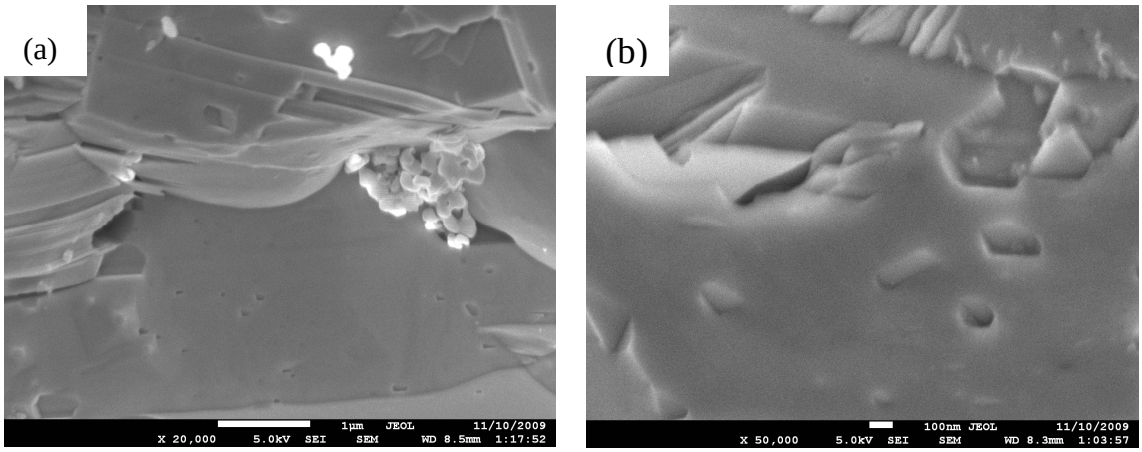


Figure 3.25: Images MEB pour l'échantillon p738 de type P (a) et l'échantillon n765 de type N (b).

Notons que des analyses par HRTEM, faites sur le BiSbTe de type P préparé par pressage à chaud du mélange en poudre finement broyée, par une équipe américaine [6] a révélé la présence de précipités de tellure et d'antimoine dans la matrice (Chapitre 1, Figure 1.3). Cette observation pourrait expliquer l'apparition du deuxième maximum dans notre matériau et sa diminution après chauffage. Le chauffage peut permettre la dissolution de ces précipités dans la matrice.

Le groupe américain explique les raisons pour lesquelles la figure de mérite *ZT* augmente par : 1- la diminution de la conductivité thermique à cause de l'augmentation de la dispersion des phonons acoustiques par le nombre élevé de joints de grains; 2- la présence de précipités de tellure et d'antimoine et 3- la présence de nanodots.

Il se peut que ces mêmes arguments puissent expliquer aussi les valeurs plus élevées des frottements internes dans certaines gammes de températures pour notre matériau P et aussi les

valeurs élevées de *ZT* et ceci en comparaison avec le matériau de type N où *ZT* est plus faible et *IF* est aussi plus faible aux basses températures.

3.2.5 Influence des fissures sur les frottements internes

Nous avons pris une longue tige de type P et nous l'avons coupée en deux parties. La première était non-fissurée mais la deuxième était fissurée. La Figure 3.26 montre un large maximum pour les frottements internes sur la tige fissurée. Aussi les frottements internes à basse température sont plus élevés pour cette tige.

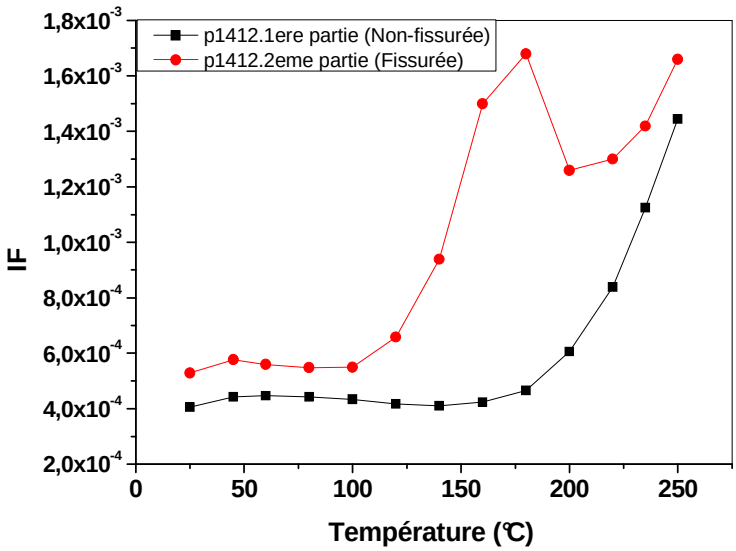


Figure 3.26: Frottements internes pour deux parties de la même tige. La première partie est non-fissurée.

Nous avons pris la tige fissurée et nous lui avons fait subir trois chauffages successifs. Dans le deuxième et le troisième chauffage, *IF* augmente considérablement. La Figure 3.27 est présentée en échelle semi-logarithmique.

Comme il y a beaucoup de frottement, on peut considérer la tige comme étant coupée en deux morceaux qui sont en contact. On parle alors de frottements externes.

Pour les températures correspondant aux frottements internes très élevés (entre 120 et 210 °C) au deuxième et troisième chauffage, nous avons obtenu une augmentation de la fréquence et, par conséquent, du module de Young dont la variation suit celle de la fréquence (Figure 3.28).

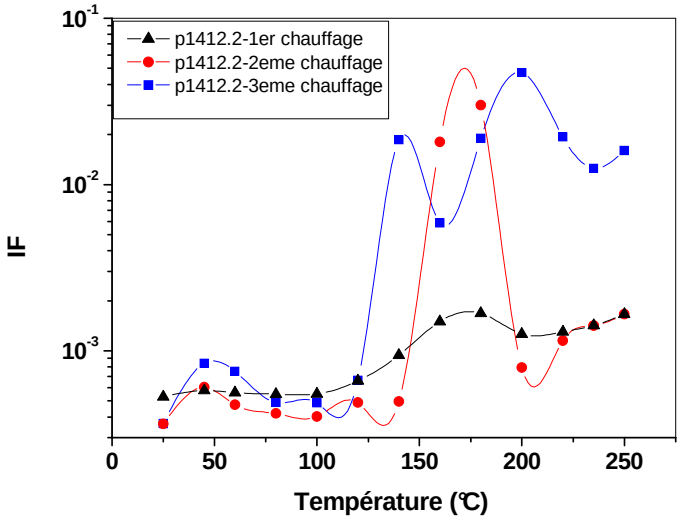


Figure 3.27: Frottements internes en échelle semi-logarithmique pour trois chauffages de la même partie de la tige (partie fissurée).

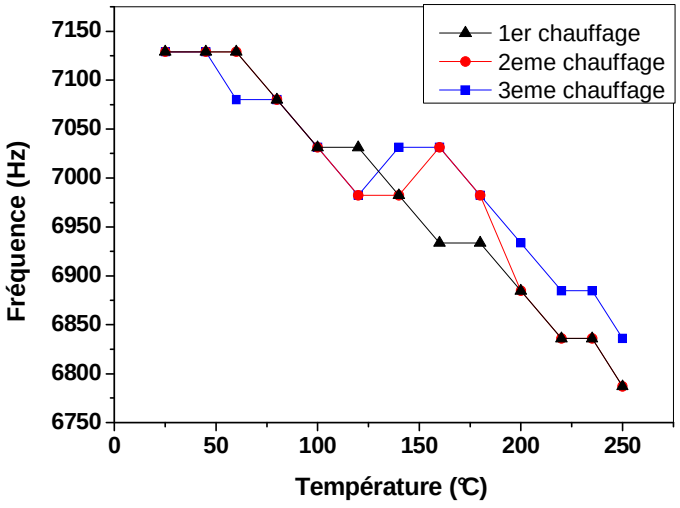


Figure 3.28: Variation de la fréquence en fonction de la température de la tige fissurée durant des chauffages successifs.

3.2.6 Vérification de l'homogénéité des tiges après extrusion

Cette fois-ci, une plus longue tige sans fissure est coupée en trois parties de même longueur. La partie 1 correspond à la fin d'extrusion et la partie 3 correspond au début de l'extrusion. Cela dit que la partie 1 est plus orientée préférentiellement (plus texturée) car en fin d'extrusion cette partie du matériau reste plus longtemps (par rapport à la partie 3) à la température d'extrusion ce qui assure un traitement thermique durant le processus d'extrusion, aussi la charge appliquée est plus constante ce qui assure une vitesse d'extrusion plus stable dans ce cas. En conséquence, le plan basal de la structure hexagonale est parallèle à l'axe d'extrusion et la densité est plus grande en comparaison avec la partie 3.

La Figure 3.29 montre que IF est plus important en fin d'extrusion pour des températures $T <$ 160°C, ceci est plus visible sur la Figure 3.30 où la composante exponentielle est enlevée. IF est plus important en début d'extrusion aux températures $T >$ 160°C. Notons que la taille des grains est pareille au début et à la fin de l'extrusion dans nos matériau extrudés. Donc nous ne pouvons pas interpréter la position des points expérimentaux aux températures $T <$ 160°C dans les Figures 3.29 et 3.30 par la variation de la taille des grains et sa dépendance de la position du plateau aux basses températures.

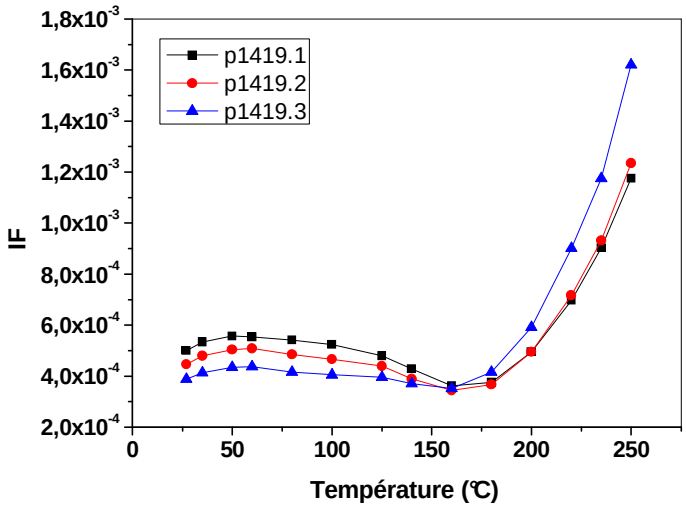


Figure 3.29: Frottements internes de trois parties d'une même tige sans fissure (échantillon p1419 de type P). Les indices 1, 2 et 3 indiquent l'ordre des 3 parties de la tige de même longueur. La partie 1 correspond à la fin de l'extrusion.

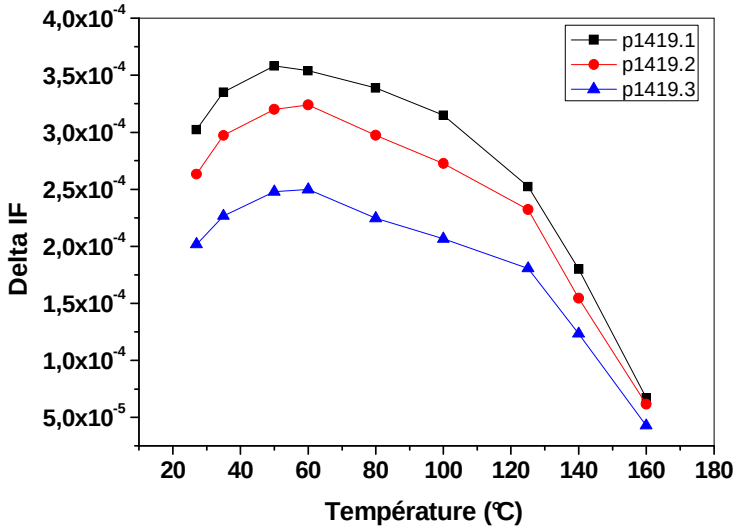


Figure 3.30: Soustraction du background exponentiel. Les indices 1, 2 et 3 indiquent l'ordre des parties de la tige.

3.2.7 Variation du module de Young en fonction de la température

La Figure 3.31 montre les variations typiques de la fréquence fondamentale d'oscillation en fonction de la température pour deux échantillons P et N.

On constate aisément que le comportement de cette variation est différent entre l'échantillon P et N.

La diminution en marches de la fréquence dans le matériau P ressemble à celle observée par Roebben et al. [13] (Figure 3.32) dans l'oxyde de zirconium ZrO_2. Ils ont interprété ce comportement par le mouvement des paires de défauts ponctuels (dipôles élastiques formés de d'ions positifs de substitution et lacunes d'oxygène) qui est activé thermiquement à basse température. Notre matériau contient des atomes de substitution (antimoine, Tableau 3.1) et évidement des lacunes dont le mouvement peut faire apparaitre le maximum aux basses températures.

La variation du module de Young en fonction de la température de la tige p1419 non-fissurée coupée en trois parties égales est montrée sur la Figure 3.33.

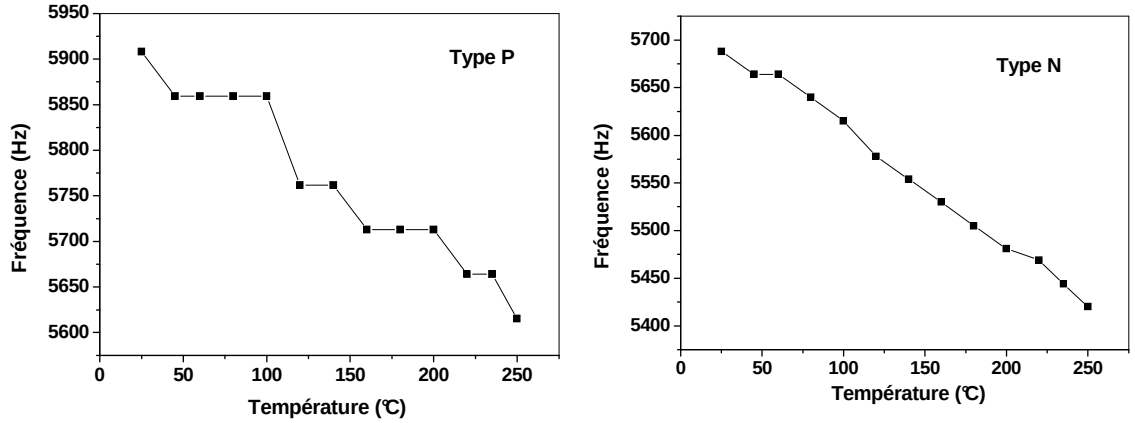


Figure 3.31: Fréquence fondamentale en fonction de la température pour deux échantillons P et N.

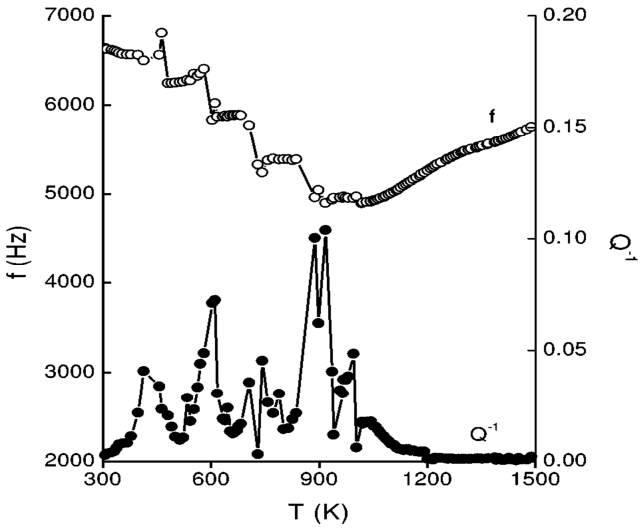


Figure 3.32: Fréquence fondamentale en fonction de la température pour ZrO_2 [13].

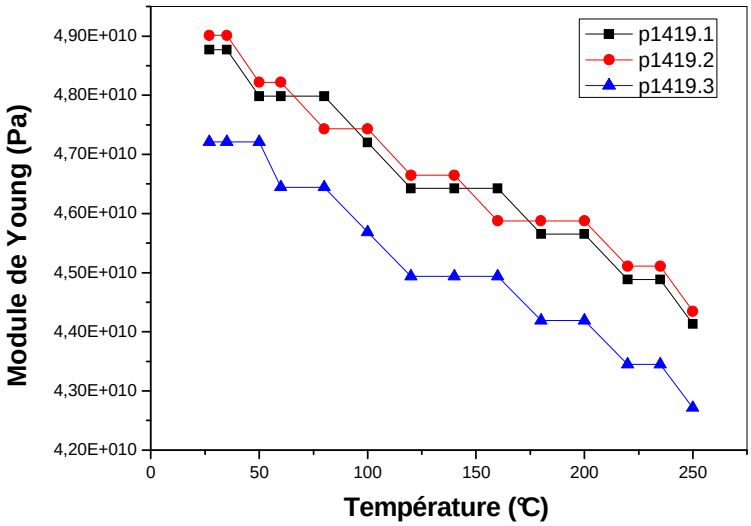


Figure 3.33: Module de Young de trois parties d'une même tige sans fissure. Les indices 1, 2 et 3 indiquent l'ordre des parties de la tige.

Le module de Young au début de l'extrusion est plus faible, cette partie de la tige est plus poreuse (densité = 6,728 g/cm^3) en comparaison avec les deux autres parties (densité = 6,77 g/cm^3), ce qui la rend moins dense. Ainsi comme le module de Young est proportionnel à la densité, il sera plus faible dans la troisième partie (début de l'extrusion).

CONCLUSION

Dans le but d'évaluer et de contrôler les propriétés mécaniques du matériau thermoélectrique élaboré par extrusion, d'une façon précise, reproductible et surtout non-destructive, nous avons réalisé un montage expérimental de spectroscopie mécanique qui permet d'étudier la variation des frottements internes et du module de Young en fonction de la température.

L'automatisation des procédés de fabrication des modules thermoélectriques, nécessite le contrôle des propriétés mécaniques des matériaux thermoélectriques. Le contrôle des propriétés mécaniques est aussi important pour garantir la fiabilité des modules opérant continuellement à hautes températures, ce qui produit des contraintes thermomécaniques. La mise en œuvre des analyses par spectroscopie mécaniques, afin de mieux comprendre les propriétés élastiques des alliages thermoélectriques élaborés par extrusion, est ainsi jugée nécessaire tant pour l'étude des propriétés que pour le contrôle de qualité de ces alliages.

La technique choisie s'appelle IET (Impulse Excitation Technique) ou technique d'excitation par impulsion et fait partie d'un grand ensemble de techniques de caractérisation par spectroscopie mécanique.

Le montage consiste à exciter le matériau thermoélectrique, en forme de tige, en le frappant légèrement sur une extrémité par une bille en acier inox et enregistrer la réponse acoustique sur l'autre extrémité par le biais d'un microphone unidirectionnel. Des calculs et des traitements informatiques décrits dans ce mémoire permettent la détermination des frottements internes (IF) et du module de Young. Les mesures se font à la température de la pièce ou en chauffant la tige dans un four tubulaire jusqu'à une température de 350°C.

Dans ce travail nous avons étudié une série d'alliages à base de tellurure de bismuth produits par la méthode de métallurgie des poudres et extrusion à chaud dans le laboratoire de thermoélectricité de l'École Polytechnique de Montréal. Les résultats obtenus de la variation des frottements internes (IF) en fonction de la température ont montré une différence de comportement avec la température entre les échantillons de type N et P. Des traitements de ces résultats ont permis de tirer des lois de comportement pour les deux types d'alliages thermoélectriques. Le modèle mathématique choisie est valable sur toute la gamme de

température de l'expérience qui peut aller jusqu'à 350°C. Ce même traitement permet la détermination d'une énergie d'activation associée à la variation des IF qui suit une loi exponentielle.

En effet, les échantillons de type N présentent une variation exponentielle du frottement interne en fonction de la température ce qui suggère l'existence dominante d'un seul mécanisme de dissipation de l'énergie élastique, alors que le matériau de type P présente, en plus de la variation exponentielle sur toute la gamme de température étudiée, deux maximums dans certains intervalles de températures (le premier entre la température ambiante (RT) et 100 °C et le deuxième de 100 à 180 °C). Ce dernier comportement laisse croire qu'il y aurait au moins deux autres mécanismes d'amortissement qui dominent chacun dans un intervalle de température. On remarque ici que l'énergie d'activation que nous avons trouvée pour les alliages préparés par extrusion à chaud varie entre 0,5 et 0,75 eV.

La discussion est basée sur :

1- Un résultat que nous avons trouvé de l'énergie d'activation qui est entre 0,95 et 1,27 eV pour un alliage de tellurure de bismuth préparé par fusion de zone et un travail de référence qui traite du fluage dans $Bi_2Te_{2.8}Se_{0.2}$ préparé par la même technique et qui donne une énergie d'activation pour le fluage de 1,21 eV;

2- Une référence qui traite de la déformation plastique de l'alliage $Bi_2(Te,Se)_3$ préparé par la même technique d'extrusion et qui donne une variation entre 0,2 et 0,8 eV de l'énergie d'activation pour la déformation plastique.

3- Une carte de déformation pour le magnésium qui a la même structure cristalline que notre matériau et une température de fusion proche. Cette carte associe la déformation qui correspond à une température normalisée situant entre 0,35 et 0,65 au fluage à basse température, fluage à haute température et flux diffusionnel.

Cette discussion nous a permis de conclure que le background exponentiel, toujours observé dans les alliages thermoélectriques préparés par extrusion à chaud, est lié au mécanisme de fluage.

Nous avons aussi noté que la variation exponentielle de IF est limitée par un plateau aux basses températures. Ce plateau de IF est situé dans l'ordre de 10^{-5} pour les échantillons de type

N. Ceci a été interprété par la nature nanométrique de notre matériau. En effet, nous avons trouvé une certaine corrélation entre la taille des grains et la position de la valeur minimale des IFs pour le même type du matériau. Les plateaux les plus bas correspondent aux tailles de grains les plus élevées. Un matériau massif ayant une structure de grains nanométriques présente de plus grandes valeurs de IF pour le plateau à basse température [4].

Le comportement du plateau est donc relié à la micro(nano)structure, et ainsi à la méthode d'élaboration des pièces par métallurgie des poudres ou par fusion de zone. On peut conclure que le comportement du plateau des IFs nous renseigne sur la micro(nano)structure des alliages thermoélectriques après élaboration. En plus, nous avons remarqué que les chauffages successifs font baisser les valeurs des frottements internes, surtout dans le plateau à basse température, ce qui pourrait indiquer une recristallisation du matériau.

Une deuxième composante de IF qui est observée principalement dans les matériaux de type P est constituée de deux maximums, le premier de la température ambiante à 100°C et le deuxième de 100 à 180°C, peut être associée à des transformations au niveau de la microstructure et à des mouvements de défauts ponctuels appelés dipôles élastiques. Une analyse plus approfondie que ce que nous avons présenté dans ce travail devrait donner plus de détails sur la nature de ces deux phénomènes.

Nous avons noté l'influence de la présence de fissures sur les mesures de frottement internes. Pour une certaine gamme de températures (entre 100 et 200°C), les valeurs de IF augmentent très rapidement et atteignent des valeurs très élevées (entre 10^{-2} et 10^{-1}). Aux températures correspondant aux frottements internes très élevés, nous avons obtenu une augmentation de la fréquence naturelle et du module de Young.

Une longue tige coupée en trois morceaux a été étudiée pour vérifier son homogénéité. Effectivement, aux températures plus basses que 160° C, la partie qui correspond à la fin de l'extrusion présente des IFs plus élevés. Le module de Young est plus faible dans la partie qui correspond au début de l'extrusion. Ceci est dû au fait que cette partie de la tige est plus poreuse (densité = 6,728 g/cm^3) en comparaison avec les deux autres parties (densité = 6,77 g/cm^3) ce qui la rend moins dense. Ainsi comme le module de Young est proportionnel à la densité, il sera plus élevé dans la partie de la fin de l'extrusion.

D’autres travaux peuvent être nécessaires pour approfondir certaines interprétations données au dernier chapitre et vérifier certaines hypothèses avancées. Nous suggérons d’explorer les points suivants :

- Faire des mesures des frottements internes à différentes fréquences ou sur des tiges de longueurs différentes pour identifier la nature des défauts responsables à l’apparition des maximums dans les courbes des frottements internes des échantillons de type P. L’application de l’expression (7) dans la section 1.2.1 du premier chapitre, permet de trouver l’énergie d’activation associée à partir du déplacement du maximum en variant la fréquence. Les gammes de valeurs des énergies d’activation, ainsi déterminées, indiqueront la nature des défauts qui leurs sont associés.
- Explorer la microstructure des échantillons P et N par des méthodes indépendantes comme par exemple des observations en microscopie électronique à transmission en haute résolution pour vérifier la présence de phases intergranulaires et suivre leurs développement avec la température. Ces observations pourraient confirmer ou non l’interprétation (présence de phases intergranulaires) donnée à la section 3.2.4 expliquant la diminution de la valeur des frottements internes du maximum entre 100 et 180 °C suite aux chauffages successifs des échantillons de type P. Ceci pourrait constituer une corrélation entre le changement de la microstructure cristalline (observé par microscopie électronique) et les variations des maximums des frottements internes observées, par spectroscopie mécanique, dans les échantillons de type P.
- Sonder le voisinage atomique dans les échantillons de type P afin de confirmer la présence de dipôles élastiques. L’énergie de liaison des électrons du cœur atomique dépend du la nature chimique des atomes voisins et de la nature des liaisons chimiques entre atomes. Par des méthodes chimiques, tel que la spectrométrie photoélectronique X (ou XPS), il est possible d’étudier le voisinage des atomes de notre alliage thermoélectrique ce qui pourrait nous informer sur la présence et la nature des dipôles élastiques.

REFERENCES

[1] http://archives.lesechos.fr/archives/2006/LesEchos/19819-74-ECH.htm.

[2] P. Bosomworth, Owner, BuzzMac Software LLC, Glendale, Wis., An exciting technique for quality analysis, Ceramic Industry, 2005.

[3] D. B. Butrymowicz, J. R. Manning, and M. E. Read, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 6, N° 1 (1977) 1.

[4] D. Vasilevskiy, O. Bourbia, S. Gosselin, S. Turenne, and R. A. Masut, J. Elec. Mat. Vol. 40, N°5 (2011) 1046.

[5] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren, Sciencexpress, Research Article, 20 March 2008.

[6] Y. Ma, Q. Hao, B. Poudel, Y. Lan, B. Yu, D. Wang, G. Chen, and Z. Ren, Nano Letters, Vol. 8, N°8 (2008) 2580.

[7] G. S. Nolas, J. Sharp, and H. J. Goldsmid, Thermoelectrics. Basic principles and New Materials Developments, Springer, 2001.

[8] Th. Clin, S. Turenne, D. Vasilevskiy, and R. A. Masut, J. Elec. Mat., Vol. 38, N°7 (2009) 994.

[9] M.S. Blanter, I.S. Golovin, H. Neuhäuser, and H.-R. Sinning, Internal Friction in Metallic Materials, Springer, 2007.

[10] M. Ronan, Utilisation de la spectroscopie mécanique dans l'optimisation des traitements thermiques d'aciers au carbone, Thèse de doctorat ès sciences en physique, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, 2009.

[11] A. S. Nowick, Anelastic Phenomena in Metals and nonmetallic, in Internal Friction, Damping, and Cyclic Plasticity, ASTM, Baltimore, 1965

[12] B. Weiler, and Ch. U. Grosse, Elastic constants - Their dynamic measurement and calculation, Otto - Graf – Journal, Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, Vol. 6 (1995).

[13] G. Roebben, B. Bollen, A. Brebels, J. Van. Humbeeck, and O. Van Der Biest, Rev. Sci. Instrum., Vol. 68, N°12 (1997) 4511.

[14] R. Schmidt, P. Alpern, and R. Tilgner, Polymer Testing, Vol. 24 (2005) 137.

[15] S. Spinner, and W. E. Tefft, Proc. ASTM, Vol. 61 (1961) 1221.

[16] D. Vasilevskiy, S. Turenne, R. A. Masut, Proc 26th Int. Conf. on Thermoelectrics, June 3-7, 2007, Jeju Island, Korea, 45-48.

[17] G. Frade, Métallographie – Essais mécaniques, Encyclopédie Universalis, Version 15, Paris 2010.

[18] M. Daraktchiev, R. Schaller, C. Dominguez, J. Chevalier, and G. Fantozzi, Mater. Sci. Eng. Vol. A 370 (2004) 199.

[19] R. Schaller, J. J. Ammann and C. Bonjour, Mat. Sci. Eng. A105/106 (1988) 313.

[20] T'ing-Sui Kê, Phys. Rev. Vol. 71, N°8 (1947) 533.

[21] F. Pascal, Étude des phénomènes de transport dans les alliages thermoélectriques $(Bi_{1-x}Sb_x)_2(Te_{1-y}Se_y)_3$ élaborés par métallurgie des poudres, Mémoire de maîtrise en génie métallurgique, École Polytechnique de Montréal, 2005.

[22] S.O. Kasap, Principles of Electronic Materials and Devices, 3rd. Edition, McGraw Hill, Boston, 2006.

[23] J.-P. Bailon, and J.-M. Dorlot, Des Matériaux, École Polytechnique de Montréal, Montréal, 2000.

[24] C. F. Desai, P. H. Soni, and S. R. Bhavsar, Bull. Mater. Sci., Vol. 22, N°1 (1999) 21.

[25] O. B. Sokolov, S. Ya. Skipidarov, and N. I. Duvankov, 8th European Workshop on Thermoelectrics of European Thermoelectric Society, Poland, Kraków, September 15-17, 2004.

[26] M. F. Ashby, Advances in Applied Mechanics, Vol. 23 (1983) 117.

[27] X. Liu, B. E. White, Jr., R. O. Pohl, E. Iwanizcko, K. M. Jones, A. H. Mahan, B. N. Nelson, R. S. Crandall, and S. Veprek, Phys. Rev. Lett., Vol. 78, N°23 (1997) 4418.

[28] D. Vasilevskiy, M. Dawood, J.-P. Masse, S. Turenne, and R. A. Masut, J. Elec. Mater. En publication (2009).

[29] R. Schaller, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 310 (2000) 7.

[30] W. Brostow, K. P. Menard, and J. B. White, e-Polymers, N° 045 (2004).

[31] K. Lambrinou, T. Lauwagie, F. Chalvet, G. de Portu, N. Tassini, S. Patsias, T. Lubee, and O. Van der Biest, J. Euro. Cer. Soc. Vol.27 (2007) 13.

[32] D. M. Rowe, and C. M. Bhandari, Modern Thermoelectrics, Reston Publishing Company, Inc., Reston, Virginia, 1983.

ANNEXE 1 – Propriétés thermoélectriques

Les effets thermoélectriques qui traduisent la conversion de l'énergie peuvent être discutés selon le schéma du thermocouple présenté dans la Figure 1. Dans cette figure on considère un circuit formé de deux conducteurs différents a et b (qu'on appelle pattes du thermocouple, bras, thermo-éléments ou simplement éléments) connectés électriquement en série mais thermiquement en parallèle.

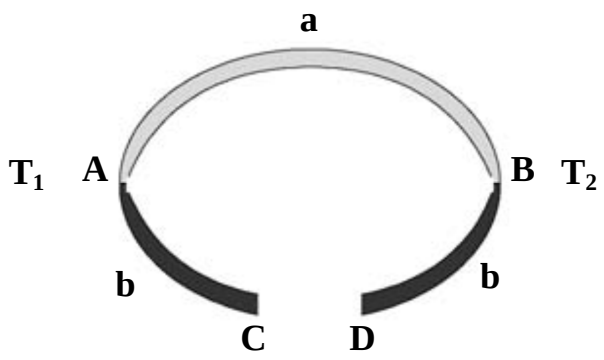


Figure 1: Schéma de base d'un thermocouple.

- Effet Seebeck (1823)

Si les jonctions A et B sont maintenues à des températures différentes T_1 et T_2 ($T_1 > T_2$), une différence de potentiel (force électromotrice) V (en Volts) à circuit ouvert se développe entre les points C et D ($V=V_C—V_D$ si $\alpha_{ab} > 0$) et est donnée par :

$$V = \alpha_{ab} (T_1 - T_2) \quad \text{ou} \quad \alpha_{ab} = V/\Delta T \qquad (23)$$

α_{ab} est le coefficient différentiel de Seebeck entre les éléments a et b. Pour des faibles gradients de températures, la relation est linéaire [32].

Bien que par convention α est le symbole utilisé pour le coefficient de Seebeck, la lettre S aussi est utilisée pour traduire la force électromotrice thermique ou le pouvoir thermoélectrique.

Le signe de α est positif si la tension développée induit un flux de courant circulant dans le sens des aiguilles d'une montre. Le coefficient de Seebeck est mesuré en V/K ou plus souvent en $\mu V/K$.

- Effet Peltier (1835)

Si l'on applique dans la Figure 1 une tension externe (situation inverse) aux bornes C et D, un courant *I* circule dans le sens des aiguilles d'une montre à travers le circuit. Un taux de chauffage *q* apparait dans une jonction entre a et b, et un taux de refroidissement apparait dans l'autre jonction. Le rapport de *I* sur *q* définit le coefficient de Peltier π:

$$\pi_{ab} = I/q \qquad (24)$$

π est positif quand A est chauffé et B est refroidi, et est mesuré en Watts par Ampère ou en Volts.

L'effet Peltier est utilisé pour mesurer la capacité de réfrigération d'un matériau thermoélectrique.

- La figure de mérite

Pour la caractérisation de la performance du matériau thermoélectrique, une quantité très importante qui s'appelle la figure de mérite ou facteur de mérite *Z* est utilisée :

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} \ [K^{-1}] \qquad (25)$$

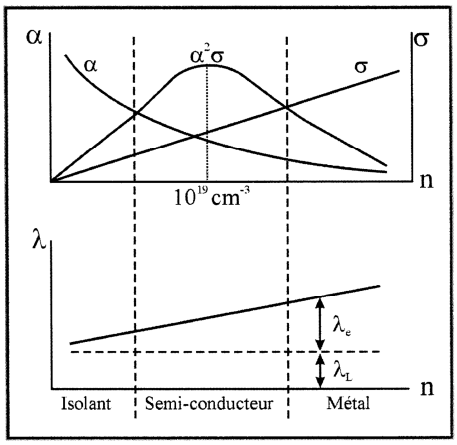
où α: Force thermoélectrique (coefficient de Seebeck) (V/K)

σ: Conductivité électrique ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$)

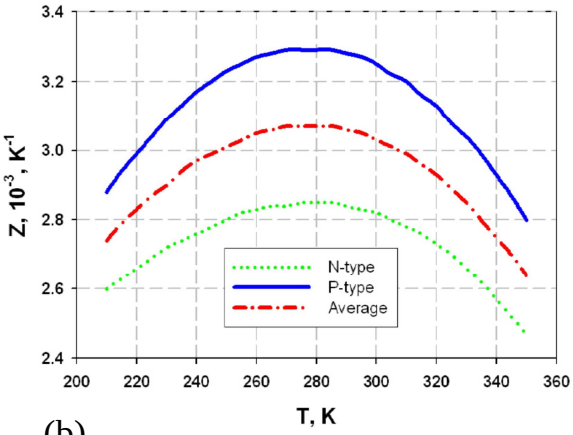
λ : Conductivité thermique (W/K·m)

La figure de mérite dépend de la concentration des porteurs de charge, de la température et de la composition du matériau (Figure 2). La valeur maximale pour des matériaux massifs se situe entre 3 x 10^{-3} et 3.4 x 10^{-3} K^{-1} dépendant de la technique de préparation et de la composition [21].

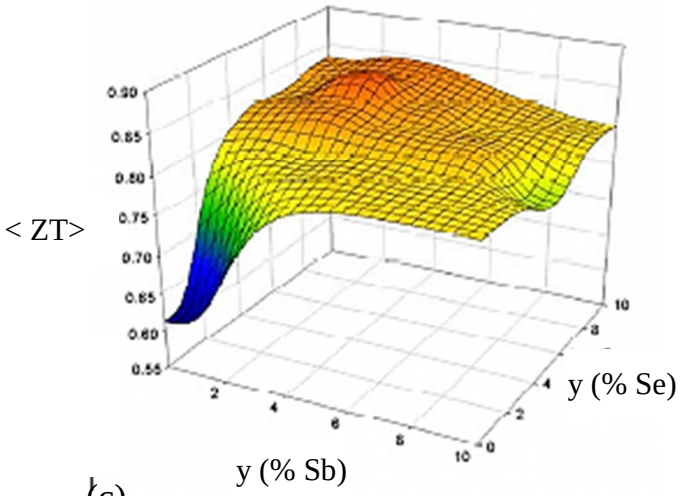
Plusieurs scientifiques préfèrent utiliser la figure de mérite sans dimension *ZT*. Ainsi, la valeur maximale obtenue est autour de 1.



(a)



(b)



(c)

Figure 2: Dépendance des paramètres thermoélectriques *α*, *σ*, *λ*, *Z* et *ZT* en fonction de la concentration des porteurs de charge n (a), de la température (b) et de la composition de l'alliage thermoélectrique (c).

La Figure 2 (b) indique que la valeur maximale de la figure de mérite obtenue au laboratoire de thermoélectricité de l'École Polytechnique de Montréal est : 3,3 x 10^{-3} K^{-1}. Cette valeur est obtenue à la température 280 K pour un alliage de type P.