

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

OPTIMISATION DES ALLIAGES THERMOÉLECTRIQUES DE TYPE N À
BASE DE TELLURE DE BISMUTH POUR DES APPLICATIONS DE
GÉNÉRATION D'ÉNERGIE

CÉDRIC ANDRÉ
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 2008



Library and Archives
Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence
ISBN: 978-0-494-53891-3
Our file Notre référence
ISBN: 978-0-494-53891-3

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.


Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

OPTIMISATION DES ALLIAGES THERMOÉLECTRIQUES DE TYPE N À
BASE DE TELLURE DE BISMUTH POUR DES APPLICATIONS DE
GÉNÉRATION D'ÉNERGIE

présenté par : ANDRÉ Cédric

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

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

M. MEUNIER Michel, Ph.D., Président

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

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

M. SCHIETTEKATTE François, Ph.D., membre

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de recherche, Mr Remo Masut, envers qui je suis extrêmement reconnaissant pour sa grande disponibilité et son assistance concernant aussi bien les questions théoriques que les problèmes administratifs rencontrés aux cours de ces deux années de recherche.

Je souhaite aussi remercier chaleureusement Mr Dimitri Vasilevskiy, qui m'a formé au travail de laboratoire, incluant le nécessaire « troubles shooting », et encadré au cours de toutes les manipulations que j'ai effectuées pendant cette maîtrise. Il m'a transmis l'essentiel des connaissances que je possède aujourd'hui en thermoélectricité.

Je remercie également mon co-directeur de recherche, Mr Sylvain Turenne, pour son implication dans mon projet et pour avoir répondu à mes questions à chaque fois que je l'ai sollicité.

Je ne pourrais pas oublier de remercier Mme Carole Massicotte, pour sa précieuse coopération et sa bonne humeur toutes les fois où j'ai eu besoin de son aide.

Je voudrais encore remercier les autres étudiants du laboratoire, récemment arrivés ou plus anciens, Thibaut, Ouaheb, Hao et Mahmoud, pour l'ambiance agréable qui existait au laboratoire. Je souhaite bonne chance à ceux d'entre eux qui sont encore loin de la soutenance.

Je remercie le CRSNG pour avoir financé les travaux présentés dans ce mémoire dans le cadre du programme stratégique.

Je remercie enfin tous mes proches, colocataires, famille ou amis, qui, de la France ou du Québec, ont fait ces deux années et demi d'expatriation à Montréal une expérience inoubliable.

Résumé

On présente une étude des propriétés thermoélectriques d'alliages semiconducteurs de type n de composition $(Bi_{1-x}Sb_x)_2(Te_{1-y}Se_y)_3$ avec $0 \leq x, y \leq 0,1$ pour des températures variant entre la température de la pièce et 420 K. L'objectif de cette étude est de déterminer la composition d'alliage optimale pour des applications de récupération de chaleur entre la température de la pièce et 420 K. Ces alliages sont produits par métallurgie des poudres suivie d'une extrusion à chaud. Cette méthode de production a l'avantage de permettre de faire varier facilement la stœchiométrie des alliages produits, ainsi que de conduire à l'obtention d'un matériau polycristallin présentant une résistance mécanique accrue, nécessaire pour intervenir dans la fabrication de modules de conversion d'énergie à haute densité de puissance.

Nous avons mesuré la figure de mérite Z , le coefficient de Seebeck α , la résistivité ρ , et la conductivité thermique λ des échantillons grâce à la méthode d'Harman et nous avons réalisé des mesures d'effet Hall pour obtenir la concentration de porteurs ainsi que leur mobilité. Il a été déterminé que l'alliage de composition $(Bi_{0,97}Sb_{0,03})_2(Te_{0,93}Se_{0,07})_3$ présente des propriétés optimales pour la récupération de chaleur entre la température de la pièce et 420 K, avec une figure de mérite possédant une valeur moyenne dans cette plage de températures de $\langle ZT \rangle = 0,93$.

Grâce à l'analyse de la conductivité thermique totale, de la contribution électronique à la conductivité thermique calculée à partir de la loi de Wiedemann-Franz, et de la conductivité thermique du réseau, il a été possible de déterminer l'existence d'un troisième mécanisme de conduction de la chaleur, la conductivité thermique ambipolaire. Ce mécanisme, lié à la diffusion de paires électron-trous, devient particulièrement important avec l'entrée dans le régime intrinsèque, qui, d'après les mesures de résistivité et de coefficient de Seebeck, intervient aux

alentours de 400 K dans ces matériaux à faible gap. Ce phénomène, accompagné d'une chute du coefficient de Seebeck imputable, elle aussi, à l'entrée dans le régime intrinsèque, contribue à la décroissance importante de la figure de mérite ZT au-dessus de 400 K, et pose donc une limite à l'utilisation d'alliages à base de tellure de bismuth à des températures supérieures à 450 K.

Abstract

We have determined the thermoelectric properties of n-type $(Bi_{1-x}Sb_x)_2(Te_{1-y}Se_y)_3$ alloys with $0 \leq x, y \leq 0.1$ for temperatures between room temperature and 420 K. Our objective is to obtain the optimal alloy composition for waste heat recovery applications in a temperature range between room temperature and 420 K. These alloys are obtained by powder metallurgy followed by hot extrusion. This production process allowed us to easily obtain polycrystalline alloys with varying stoichiometries. Because of their polycrystalline character and texture, the alloys obtained by extrusion show an increased mechanical strength compared to those obtained by conventional solidification methods, which gives them a considerable advantage for high power-density thermoelectric generators and cooling modules.

The figure of merit ZT , the Seebeck coefficient α , the electrical resistivity ρ and the thermal conductivity λ were measured following the Harman method. We have also carried out temperature dependant Hall measurements to obtain the carrier concentration and mobility between 15 K and 420 K. We found that the alloy $(Bi_{0.97}Sb_{0.03})_2(Te_{0.93}Se_{0.07})_3$ shows the optimum thermoelectric performance for waste heat recovery between room temperature and 420 K, with a average figure of merit $\langle ZT \rangle = 0.93$.

The analysis of the thermal conductivity, the electronic contribution to the thermal conductivity, calculated with the Wiedemann-Franz law, and the lattice thermal conductivity has shown the existence of a third heat transport mechanism, namely the ambipolar thermal conductivity. This mechanism involves energy transport by diffusion of electron-hole pairs and only becomes significant in the intrinsic domain, which is inferred to begin at approximately 400 K, from the results of resistivity and Seebeck coefficient measurements. The ambipolar thermal conductivity leads to a high increase in the total thermal conductivity. As this

increase is combined with the decrease of the Seebeck coefficient due to the intrinsic behaviour of the material at high temperatures, the figure of merit ZT strongly decreases above 400 K. This sets a limit to the use of bismuth telluride based materials at temperatures above 450 K.

Table des matières

Remerciements	iv
Résumé	v
Abstract.....	vii
Table des matières.....	ix
Liste des figures	xi
Liste des tableaux	xiv
Liste des symboles et abréviations	xv
Introduction	1
Chapitre 1 : Points théoriques préliminaires	5
1.1 Effet Seebeck	5
1.2 Fonctionnement d'un couple thermoélectrique en mode générateur.....	8
1.3 Alliages à base de tellure de bismuth	13
1.3.1 Structure cristalline et texture	14
1.3.2 Éléments de substitution.....	17
1.3.3 Structure de bande et dégénérescence.....	19
Chapitre 2 : Revue critique de la littérature	23
2.1 Effet Seebeck et développement de matériaux thermoélectriques	23
2.2 Design des modules thermoélectriques.	26
2.3 Optimisation des alliages à base de tellure bismuth	27
Chapitre 3 : Protocole expérimental	31
3.1. Métallurgie des poudres	31
3.1.1. Mécanosynthèse.....	31
3.1.2. Extrusion	34
3.2. Caractérisation des échantillons	36
3.2.1. Propriétés thermoélectriques	36
3.2.2. Mesures d'effet Hall.....	42
Chapitre 4 : Article présenté au Journal of Electronic Materials, “Extruded Bismuth Telluride Based N-type Alloys for Waste Heat Thermoelectric Recovery Applications”	50
4.1 Introduction	50

4.2 Article.....	52
Abstract.....	52
Introduction	53
Experimental Procedure.....	55
Results	57
Discussion.....	63
Conclusion.....	68
4.3 Conclusion.....	69
Chapitre 5 : Résultats complémentaires et discussion générale	71
5.1 Influence de la concentration de porteurs	71
5.2 Calcul de masse effective	75
5.3 Évolution de la mobilité des porteurs.....	79
5.4 Conductivité thermique totale	84
5.5 Conductivité thermique du réseau	88
5.6 Limites d'utilisation des alliages de tellure de bismuth.....	96
Conclusion.....	100
Références.....	103

Liste des figures

Fig. 1.1 : Illustration de l'effet Seebeck.....	5
Fig. 1.2 : Représentation d'un thermocouple chargé par une résistance R_L	9
Fig. 1.3 : Structure cristalline du tellure de bismuth.....	15
Fig. 1.4 : Effet de texture : alignement des grains dans la tige extrudée.....	16
Fig. 1.5 : Choix des éléments de substitution.....	18
Fig. 1.6 : Première zone de Brillouin du tellure de bismuth.....	19
Fig. 1.7 : Structure de bande du tellure de bismuth calculée par la méthode de la fonctionnelle de densité, couplée à la méthode LMDO-LTA.....	21
Fig. 2.1 : Évolution de la figure de mérite adimensionnelle.....	24
Fig. 2.2 : Exemple de patte composée de différents matériaux pour optimiser la récupération d'énergie.....	27
Fig. 3.1 : Schéma en coupe du cylindre prêt pour l'extrusion.....	34
Fig. 3.2 : Position des échantillons dans la barre extrudée.....	37
Fig. 3.3 : Échantillon avec ses contacts supérieur et inférieur.....	38
Fig. 3.4 : Graphe typique de la réponse en tension d'un échantillon thermoélectrique lors du test d'Harman.....	39
Fig. 3.5 : Décomposition de la réponse en tension à un échelon de courant en fonction du temps.....	40
Fig. 3.6 : Préparation des échantillons pour les mesures d'effet Hall.....	43
Fig. 3.7 : Illustration de l'effet Hall.....	44
Fig. 3.8 : Écart de la résistivité au comportement linéaire dû à l'apparition de trous.	47
Fig. 4.1 : Temperature dependence of figure of merit Z for two alloy compositions, $N1152 (Bi_{0,95}Sb_{0,05})_2 (Te_{0,93}Se_{0,07})_3$ and $N1157 (Bi_{0,97}Sb_{0,03})_2 (Te_{0,93}Se_{0,07})_3$	57
Fig. 4.2 : $\langle ZT \rangle$ dependence on the alloy composition in antimony and selenium	57
Fig. 4.3 : Carriers' Hall mobility at 300 K.....	59
Fig. 4.4 : Calculated lattice thermal conductivity at 300 K.....	60
Fig. 4.5 : μ/λ_l ratio normalized by the value of μ/λ_l for pure Bi_2Te_3	65

Fig. 4.6 : Evolution of normalized ZT maximum with carriers' concentration for $(Bi_{0,97}Sb_{0,03})_2(Te_{0,93}Se_{0,07})_3$ alloy.....	67
Fig. 5.1 : Figure de mérite adimensionnelle de l'alliage $(Bi_{0,97}Sb_{0,03})_2(Te_{0,93}Se_{0,07})_3$ pour différentes concentrations de porteurs mesurées à la température de la pièce.....	72
Fig. 5.2 : Déplacement du maximum de performance vers les hautes températures.	73
Fig. 5.3 : Valeur moyenne de la figure de mérite calculée entre 300 K et 420 K pour les différentes concentrations de porteurs mesurées à la température de la pièce dans l'alliage $(Bi_{0,97}Sb_{0,03})_2(Te_{0,93}Se_{0,07})_3$	74
Fig. 5.4 : Position des échantillons à 300 K sur la courbe de $\alpha = f(\eta)$	76
Fig. 5.5 : Coefficient de Seebeck en fonction de la concentration de porteurs à 300 K.	78
Fig. 5.6 : Représentation logarithmique de la dépendance de la mobilité de Hall avec la température pour l'alliage de composition $(Bi_{0,97}Sb_{0,03})_2(Te_{0,93}Se_{0,07})_3$..	80
Fig. 5.7 : Représentation de la mobilité des porteurs dans la direction d'extrusion pour les différents alliages étudiés pour des températures de 220 K, 300 K et 420 K.....	83
Fig. 5.8 : Variation de la mobilité avec la température pour l'alliage de composition $(Bi_{0,97}Sb_{0,03})_2(Te_{0,93}Se_{0,07})_3$	84
Fig. 5.9 : Représentation de la conductivité thermique totale des alliages étudiés à 220 K, 300 K et 420 K.	86
Fig 5.10 : Représentation de la variation avec la température de la conductivité thermique totale pour l'alliage de composition $(Bi_{0,93}Sb_{0,07})_2(Te_{0,97}Se_{0,03})_3$	88
Fig 5.11 : Représentation de λ_c calculé à partir des équation (5.3) et (5.5) pour l'alliage de composition $(Bi_{0,93}Sb_{0,07})_2(Te_{0,97}Se_{0,03})_3$	90
Fig 5.12 : Représentation de λ_l calculé à partir de l'équation (1.23) pour l'alliage de composition $(Bi_{0,93}Sb_{0,07})_2(Te_{0,97}Se_{0,03})_3$	91

Fig 5.13 : Représentation de λ_l en fonction $1/T$ pour l'alliage de composition	
$(Bi_{0,93}Sb_{0,07})_2(Te_{0,97}Se_{0,03})_3$	92
Fig 5.14 : Tracé des différentes contributions à la conductivité thermique dans	
l'alliage de composition $(Bi_{0,93}Sb_{0,07})_2(Te_{0,97}Se_{0,03})_3$	94
Fig 5.15 : Représentation de la conductivité thermique du réseau des alliages étudiés	
à 220 K, 300 K et 420 K.	96
Fig 5.16 : Coefficient de Seebeck pour l'alliage de composition	
$(Bi_{0,95}Sb_{0,05})_2(Te_{0,93}Se_{0,07})_3$	97
Fig 5.17 : Résistivité de l'alliage de composition $(Bi_{0,95}Sb_{0,05})_2(Te_{0,93}Se_{0,07})_3$	98
Fig 5.18 : Figure de mérite adimensionnelle de l'alliage de composition	
$(Bi_{0,95}Sb_{0,05})_2(Te_{0,93}Se_{0,07})_3$	99

Liste des tableaux

Tableau 5.1 : Niveau de Fermi réduit, densité d'états équivalente dans la bande de conduction et masse effective de densité d'états calculés pour les échantillons de $(Bi_{0,97}Sb_{0,03})_2(Te_{0,93}Se_{0,07})_3$ ayant des concentrations de porteurs n mesurées à 300 K.	77
Tableau 5.2 : Tableau des valeurs prises par le coefficient de diffusion s mesuré à 300 K pour les différentes compositions d'alliages.	81

Liste des symboles et abréviations

a	Paramètre de maille du tellure de bismuth (m)
A	Surface de l'échantillon utilisé pour le test d'Harman (cm^2)
A_n	Surface de la patte de type n (m^2)
A_p	Surface de la patte de type p (m^2)
α	Coefficient de Seebeck ($V.K^{-1}$).
B	Champ magnétique (T)
c	Axe cristallographique dans le Bi_2Te_3
D_n	Coefficient de diffusion des électrons dans la relation d'Einstein ($cm^2.s^{-1}$)
E	Champ électrique ($V.m^{-1}$)
E_H	Composante du champ électrique due à l'effet Hall ($V.m^{-1}$)
ε	Énergie des porteurs (eV)
ε_F	Énergie du niveau de Fermi (eV)
ε_{c0}	Énergie du bas de la bande de conduction (eV)
F_n	Fonction de Fermi d'ordre n
Φ	Potentiel de contact (eV)
γ	Rapport entre la concentration de trous et celle d'électrons
Γ	Rendement d'un thermocouple
Γ_c	Rendement de Carnot
h	Constante de Planck
η	Niveau de Fermi réduit
I	Intensité (A)
k	Constante de Boltzmann ($eV.K^{-1}$)

L	Nombre de Lorentz ($W.\Omega.K^{-2}$), longueur de l'échantillon utilisé pour le test d'Harman (cm)
L_n	Longueur de la patte de type n (cm)
L_p	Longueur de la patte de type p (cm)
λ	Conductivité thermique totale ($W.K^{-1}.m^{-1}$)
λ_l	Conductivité thermique du réseau ($W.K^{-1}.m^{-1}$)
λ_c	Contribution des porteurs à la conductivité thermique ($W.K^{-1}.m^{-1}$)
λ_{amb}	Contribution ambipolaire à la conductivité thermique ($W.K^{-1}.m^{-1}$)
λ_n	Conductivité thermique de la patte de type n ($W.K^{-1}.m^{-1}$)
λ_p	Conductivité thermique de la patte de type p ($W.K^{-1}.m^{-1}$)
$\lambda_l^{\perp c}$	Conductivité thermique du réseau perpendiculairement à l'axe c ($W.K^{-1}.m^{-1}$)
$\lambda_l^{\parallel c}$	Conductivité thermique du réseau parallèlement à l'axe c ($W.K^{-1}.m^{-1}$)
Λ	Conductivité thermique de la patte de type n et de celle de type p en parallèle thermiquement ($W.K^{-1}.m^{-1}$)
M	Valeur optimale de m
m	Rapport de la résistance de charge à la résistance interne
m_{opt}	Valeur optimale de m
m_0	Masse de l'électron libre (kg)
m_{DOS}^*	Masse effective de densité d'états (kg)
μ_n	Mobilité des électrons ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)
μ_p	Mobilité des trous ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)
$\mu_n^{\perp c}$	Mobilité des électrons perpendiculairement à l'axe c ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)
$\mu_p^{\perp c}$	Mobilité des trous perpendiculairement à l'axe c ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)

μ_{nH}	Mobilité de Hall des électrons ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)
$\mu_{ }$	Mobilité des porteurs dans la direction d'extrusion ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)
$\mu_{\perp}$	Mobilité des porteurs perpendiculairement à la direction d'extrusion ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)
n	Concentration d'électrons (cm^{-3})
n_0	Concentration d'électrons pour laquelle $\alpha = 0$ $V.K^{-1}$ (cm^{-3})
N_c	Densité équivalente d'états dans la bande de conduction (cm^{-3})
p	Concentration de trous (cm^{-3})
π_n	Coefficient de Peltier de la patte de type n (V)
π_p	Coefficient de Peltier de la patte de type p (V)
q	Charge du porteur (C)
Q	Flux de chaleur ($J.cm^{-2}.s^{-1}$)
Q_n	Flux de chaleur à travers la patte de type n ($J.cm^{-2}.s^{-1}$)
Q_p	Flux de chaleur à travers la patte de type p ($J.cm^{-2}.s^{-1}$)
R	Résistance interne d'un thermocouple (Ω)
R_H	Constante de Hall ($C^{-1}.cm^3$)
R_H^{mixte}	Constante de Hall dans le cas d'une conductivité mixte ($C^{-1}.cm^3$)
r_H	Facteur de Hall
R_L	Résistance de charge (Ω)
ρ_n	Résistivité de la patte de type n ($\Omega.m^{-1}$)
ρ_p	Résistivité de la patte de type p ($\Omega.m^{-1}$)
ρ^{el}	Résistivité due uniquement aux électrons ($\Omega.m^{-1}$)
ρ^{mixte}	Résistivité dans le cas d'une conduction mixte ($\Omega.m^{-1}$)

$\rho_{ }$	Résistivité dans la direction d'extrusion ($\Omega.m^{-1}$)
$\rho_{\perp}$	Résistivité perpendiculairement à la direction d'extrusion ($\Omega.m^{-1}$)
$\Delta\rho$	Écart entre ρ^{mixte} et ρ^{el} ($\Omega.m^{-1}$)
s	Facteur de diffusion des porteurs
σ	Conductivité électronique ($\Omega^{-1}.m$)
σ^{mixte}	Conductivité électronique dans le cas d'une conduction mixte ($\Omega^{-1}.m$)
T	Température (K)
T_1	Température du côté 1 (K)
T_2	Température du côté 2 (K)
T_C	Température du côté froid (K)
T_H	Température du côté chaud (K)
T_m	Température moyenne du thermocouple (K)
ΔT	Écart de température entre les faces d'un thermocouple (K)
θ	Angle de déviation des porteurs
V_1	Potentiel du côté 1 (V)
V_2	Potentiel du côté 2 (V)
V_S	Tension liée à l'effet Seebeck (V)
V_{S1}	Tension liée à l'effet Seebeck mesurée lors de la première mesure (V)
V_{S2}	Tension liée à l'effet Seebeck mesurée lors de la deuxième mesure (V)
V_{S3}	Tension liée à l'effet Seebeck mesurée lors de la troisième mesure (V)
V_{S4}	Tension liée à l'effet Seebeck mesurée lors de la quatrième mesure (V)
$V_{S\ moy}$	Tension moyenne liée à l'effet Seebeck (V)

V_{Ω}	Tension liée à la loi d'Ohm (V)
$V_{\Omega 1}$	Tension liée à la loi d'Ohm mesurée lors de la première mesure (V)
$V_{\Omega 2}$	Tension liée à la loi d'Ohm mesurée lors de la deuxième mesure (V)
$V_{\Omega 3}$	Tension liée à la loi d'Ohm mesurée lors de la troisième mesure (V)
$V_{\Omega 4}$	Tension liée à la loi d'Ohm mesurée lors de la quatrième mesure (V)
$V_{\Omega moy}$	Tension moyenne liée à la loi d'Ohm (V)
ΔV	Différence de potentiel (V)
W_L	Puissance dissipée par la résistance de charge (W)
x	Proportion d'antimoine dans les alliages de $(Bi_{1-x}Sb_x)_2(Te_{1-y}Se_y)_3$
$\hat{x}$	Axe cristallographique
y	Proportion de sélénium dans les alliages de $(Bi_{1-x}Sb_x)_2(Te_{1-y}Se_y)_3$
$\hat{y}$	Axe cristallographique
Z	Figure de mérite (K^{-1})
$\hat{z}$	Axe cristallographique
Z_n	Figure de mérite de la patte de type n (K^{-1})
Z_p	Figure de mérite de la patte de type p (K^{-1})
Z_{pn}	Figure de mérite du thermocouple (K^{-1})
ZT	Figure de mérite adimensionnelle
$\langle ZT \rangle$	Figure de mérite moyenne

Introduction

A l'aube du XXI^e siècle, il est d'ores et déjà possible d'affirmer qu'un des enjeux majeurs de ce siècle sera la maîtrise de notre consommation énergétique sous toutes ses formes. En effet, le développement technologique ininterrompu qu'ont connu les populations des pays développés aussi bien que celles des pays émergents au cours du siècle dernier a abouti à une explosion et une diversification des besoins énergétiques dans les sociétés modernes. Ceux-ci sont liés à l'universalisation d'un mode de vie caractérisé par une dépendance irréversible à la technologie à des niveaux aussi variés qu'incontournables : transports, communications, loisirs, éducation... Nos besoins énergétiques sont donc aujourd'hui polymorphes, ils ont une complexité qui dépasse le simple et unique besoin d'énergie fossile qui a façonné le monde du XX^e siècle. On voit apparaître simultanément la nécessité de produire localement de l'électricité afin d'alimenter des appareils électroniques embarqués de faible ou moyenne puissance, et la volonté de tirer un rendement maximal des diverses installations énergétiques déjà existantes, pour des raisons d'économie d'énergie dont on n'a plus à prouver la pertinence.

Les technologies basées sur la thermoélectricité profitent de ce contexte particulier pour susciter aujourd'hui un regain d'intérêt après plusieurs décennies de marginalisation liée aux faibles rendements des matériaux thermoélectriques existants. Les générateurs thermoélectriques sont des dispositifs simples fabriqués à partir de matériaux optimisés pour des conditions d'utilisation précises, et permettent de récupérer la chaleur perdue par des systèmes variés (moteur d'automobile, système de chauffage domestique, fours industriels, et même corps humain...) et de convertir celle-ci en énergie électrique. Ce type de générateur a déjà prouvé sa fiabilité et sa longévité, à une époque où la technologie, particulièrement dans le domaine de l'électronique, est bien souvent caractérisée par son obsolescence. On peut notamment citer l'utilisation de générateurs thermoélectriques en tant que source d'énergie pour les systèmes électroniques équipant les sondes Voyager.

Si la plupart des travaux de recherche effectués aujourd'hui dans le domaine de la thermoélectricité visent à développer des matériaux complexes (clathrates, skutterudites, matériaux nanostructurés) présentant des figures de mérite élevées ($1 \leq ZT \leq 4$), le coût important de ceux-ci, ainsi que leur complexité de fabrication limitent encore leur utilisation aux laboratoires de recherche. Les matériaux conventionnels, en dépit de figures de mérite plus faibles ($ZT \approx 1$), sont déjà exploités dans des systèmes de réfrigération ou de génération d'énergie, et voient s'accroître l'étendue de leurs applications potentielles. Il s'agit en effet d'une technologie simple, fiable et relativement peu coûteuse.

Afin de maximiser le rendement des dispositifs thermoélectriques, il s'avère indispensable de parfaitement connaître les propriétés des matériaux disponibles, dans le but d'utiliser ceux qui sont le mieux adaptés à chaque application donnée. Or, il existe une grande variété de matériaux et d'alliages thermoélectriques, dont les performances ne sont pas toujours bien connues. Par exemple, dans le cas des alliages quaternaires à base de tellure de bismuth, il n'existe pas d'étude exhaustive des propriétés thermoélectriques pour une large gamme de compositions, notamment parce qu'il est difficile de produire des alliages de stœchiométries différentes avec les systèmes conventionnels, qui utilisent principalement des méthodes de croissance cristalline.

Cette maîtrise s'inscrit dans cette perspective. Dans le cadre d'un projet stratégique visant à développer des générateurs thermoélectriques permettant d'alimenter le circuit électrique d'un système de chauffage domestique à partir de la chaleur générée par celui-ci, nous avons étudié les performances thermoélectriques d'une famille d'alliage semiconducteur de composition $(Bi_{1-x}Sb_x)_2(Te_{1-y}Se_y)_3$ avec $0 \leq x, y \leq 0,1$ en ayant pour objectif de déterminer la composition de l'alliage présentant des performances optimale pour l'application citée. Nous nous limiterons ici à l'étude d'alliages de type n en raison de la plus grande difficulté d'obtenir des figures de mérite élevées pour ceux-ci que pour ceux de type p.

Nous avons tiré parti de la méthode de production par métallurgie des poudres et extrusion développée au laboratoire, qui permet aisément de faire varier la composition des alliages produits, contrairement à la méthode conventionnelle de croissance cristalline. De cette façon, il a été possible de produire une famille d'alliages de compositions voisines dont nous avons étudié en détail les différentes propriétés thermoélectriques, et en particulier la figure de mérite ZT .

Dans un premier temps, on présentera les équations qui régissent les phénomènes thermoélectriques dans les semiconducteurs ainsi que celles décrivant le fonctionnement d'un couple thermoélectrique. Cette section sera complétée par une description des alliages à base de tellure de bismuth. Le but de ce premier chapitre est de donner au lecteur les notions de base nécessaires à la compréhension de la revue de la littérature présentée en deuxième chapitre. Celle-ci retrace brièvement le cheminement suivi par la recherche dans le domaine de la thermoélectricité depuis le XIX^e siècle, et présente également les nouvelles perspectives de recherche visant à élaborer des matériaux possédant une figure de mérite ZT substantiellement plus élevée que l'unité. De plus, on y remarque que s'il est généralement bien compris que les alliages quaternaires de composition proche de Bi_2Te_3 sont plus performants (en particulier pour des applications de réfrigération, comme cela a été démontré à Polytechnique), nous n'avons pas trouvé d'étude systématique qui permettrait à des ingénieurs de choisir des matériaux adaptés pour des applications de génération d'énergie à des températures proches de la température ambiante.

On décrit dans le troisième chapitre l'ensemble des méthodes de production et de caractérisation des alliages de tellure de bismuth utilisées au laboratoire, entre autres le procédé d'extrusion et la caractérisation des matériaux produits par le test d'Harman. Nous avons eu la chance de présenter les résultats de nos travaux à l'occasion de la 27^{ème} conférence internationale sur la thermoélectricité (ICT 2008) ainsi que sous la forme d'un article publié dans le Journal of Electronic Materials. Cet article constitue le quatrième chapitre de ce mémoire, et est complété par une

analyse plus avancée des phénomènes thermoélectriques observés dans un cinquième chapitre.

Chapitre 1 : Points théoriques préliminaires

1.1 Effet Seebeck

Les matériaux thermoélectriques, dont le tellure de bismuth fait partie, ont la propriété de développer une force électromotrice lorsqu'ils sont traversés par un flux de chaleur. On nomme cet effet l'effet Seebeck. Il existe d'autres effets thermoélectriques, qu'on peut citer ici à titre d'information, comme l'effet Peltier et l'effet Thomson, mais qui ne sont pas l'objectif du travail décrit dans ce document. Le lecteur qui souhaiterait s'informer plus amplement sur les effets thermoélectriques et thermogalvanomagnétiques peut consulter le livre de Nolas et Goldsmid [1].

Considérons une tige de matériau thermoélectrique dont les extrémités sont à des températures T_1 et T_2 . Le coefficient de Seebeck α est défini comme le coefficient de proportionnalité entre la différence de température ΔT et différence de potentiel ΔV qui apparaît entre les deux extrémités.

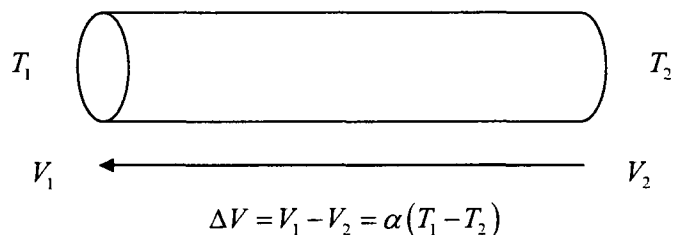


Fig. 1.1 : Illustration de l'effet Seebeck.

Il est possible de donner une expression théorique du coefficient de Seebeck en utilisant l'équation de transport de Boltzmann (ETB). L'ETB représente l'équilibre qui existe entre les effets des champs à l'intérieur du matériau et les différents mécanismes de diffusion. Par la suite, on se place dans le cas où un seul type de porteur contribue de façon significative à l'effet Seebeck. Le cas intrinsèque

se traite de façon comparable mais induit de la lourdeur dans les expressions. En régime stationnaire, dans l'approximation du temps de relaxation, l'ETB s'écrit :

$$\frac{f(\varepsilon) - f_0(\varepsilon)}{\tau_e} = -\vec{k} \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \vec{k}} - \vec{r} \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \vec{r}} \quad (1.1)$$

Dans cette équation, f et f_0 notent les fonctions de distribution perturbée et non-perturbée, $\vec{k}$ et $\vec{r}$ notent les vecteurs d'onde et de déplacement des porteurs. Le temps de relaxation τ_e est une quantité dépendante de l'énergie des porteurs de charge qui caractérise le mécanisme de diffusion de ceux-ci. Le détail des calculs menant à l'expression du coefficient de Seebeck peut être trouvé dans le livre de Nolas et Goldsmid [1].

L'expression finale du coefficient de Seebeck fait intervenir le facteur de diffusion s , un paramètre défini par l'équation (1.2) qui décrit la dépendance du temps de relaxation en fonction de l'énergie des porteurs et qui permet donc de calculer la dépendance de la mobilité en fonction de la température. s est une grandeur liée aux mécanismes de diffusion des porteurs. Dans le cas des électrons, on a :

$$\tau_e = A(\varepsilon - \varepsilon_{c0})^s \quad (1.2)$$

Où ε_{c0} est le minimum de la bande de conduction, ε est l'énergie des électrons et A est une grandeur qui dépend du type de mécanisme de diffusion et qui est généralement une constante. Cependant, dans le cas de la diffusion sur les phonons acoustiques, qui est le mécanisme de diffusion prépondérant au-dessus de la température de la pièce dans les alliages à base de tellurure de bismuth, on a :

$$A \propto \frac{1}{T} \quad (1.3)$$

Si le mécanisme de diffusion limitant la mobilité est la diffusion par les phonons acoustiques, alors $s = -1/2$ et on peut déduire de (1.2) et (1.3) que la mobilité des porteurs a la dépendance en température suivante :

$$\mu_n \propto T^{s-1} = T^{-3/2} \quad (1.4)$$

L'expression générale du coefficient de Seebeck pour un semiconducteur est finalement [1] :

$$\alpha = \pm \frac{k}{q} \left[\eta - \frac{\left(s + \frac{5}{2}\right) F_{s+3/2}(\eta)}{\left(s + \frac{3}{2}\right) F_{s+1/2}(\eta)} \right] \quad (1.5)$$

Avec α positif pour un matériau de type p et négatif pour un matériau de type n. On a introduit ici le niveau de Fermi réduit, η , et les intégrales de Fermi, F_n , définis par les expressions suivantes :

$$\eta = \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_{c0}}{kT} \quad (1.6)$$

$$F_n(\eta) = \int_0^{+\infty} \frac{x^n dx}{\exp(x - \eta) + 1} \quad (1.7)$$

On note ici que si on connaît la concentration de porteurs et la valeur de la densité équivalente d'états, N_c , on peut retrouver la valeur du niveau de Fermi réduit grâce à la relation (1.8) :

$$n = N_c \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}(\eta) \quad (1.8)$$

$$\text{Où : } N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_{DOS}^* kT}{h^2} \right)^{3/2} = \left(\frac{m_{DOS}^*}{m_0} \right)^{3/2} \left(\frac{T(K)}{300} \right)^{3/2} 2,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad (1.9)$$

Dans le cas où le matériau est non-dégénéré, l'expression (1.5) peut se simplifier, et elle devient alors [1] :

$$\alpha = \pm \frac{k}{q} \left[\eta - \left(s + \frac{5}{2} \right) \right] \quad (1.10)$$

Qu'on peut encore écrire sous la forme :

$$\alpha = \pm \frac{k}{q} \left[\ln n - \ln N_c - \left(s + \frac{5}{2} \right) \right] \quad (1.11)$$

1.2 Fonctionnement d'un couple thermoélectrique en mode générateur

Dans cette section, on va voir comment un couple de deux matériaux, l'un de type n et l'autre de type p, peut être utilisé pour produire une force électromotrice de valeur convenable. Il s'agit d'utiliser des pattes de ces matériaux disposées de façon à ce qu'elles soient en parallèle thermiquement, afin de maximiser le gradient de température à l'intérieur de chacune d'entre elles, et en série électriquement, afin que les tensions produites par effet Seebeck par chacune des pattes s'additionnent. Ce principe est illustré sur la figure 1.2.

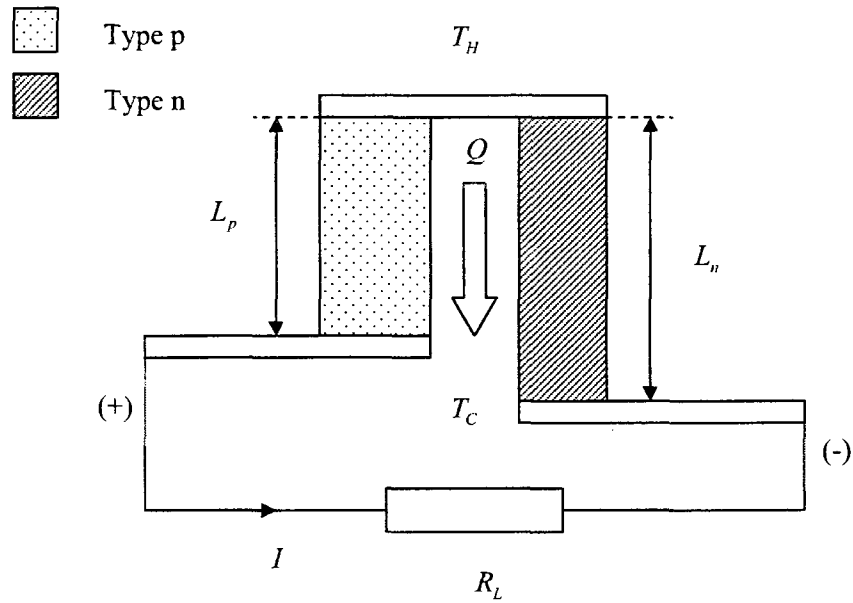


Fig. 1.2 : Représentation d'un thermocouple chargé par une résistance R_L , et constitué d'une patte de matériau de type p, de longueur L_p et de section A_p , et d'une patte de matériau de type n, de longueur L_n et de section A_n . La partie supérieure du thermocouple est à la température T_H qui est supérieure à T_C , température de la partie inférieure du thermocouple.

Le flux de chaleur Q qui traverse les deux branches du thermocouple est lié au gradient de température, à l'effet joule ainsi qu'à l'effet Peltier. Il est positif dans le sens de la flèche représentée sur la figure 1.2. On peut donc écrire pour les deux branches les équations suivantes en projection le long de l'axe vertical :

$$\left. \begin{aligned} Q_n &= \lambda_n \frac{A_n}{L_n} \Delta T - \pi_n I - \frac{1}{2} I^2 \rho_n \frac{L_n}{A_n} \\ Q_p &= \lambda_p \frac{A_p}{L_p} \Delta T + \pi_p I - \frac{1}{2} I^2 \rho_p \frac{L_p}{A_p} \end{aligned} \right\} \quad (1.12)$$

Où λ_n , π_n et ρ_n notent la conductivité thermique, le coefficient de Peltier et la résistivité du matériau de type n. La notation est similaire pour le matériau de type p. On note la différence de signe du facteur correspondant à l'effet Peltier pour les deux équations. Ceci est lié à la différence de sens de parcours du courant par rapport au flux de chaleur, en effet, l'effet Seebeck aboutit à un dégagement de chaleur selon la loi $\bar{Q} = \pi \bar{J}$. On a aussi la relation suivante entre le coefficient de Seebeck d'un matériau et son coefficient de Peltier [1]:

$$\pi = \alpha T \quad (1.13)$$

A partir des relations (1.12) et (1.13), on peut exprimer la valeur du flux total de chaleur, Q , à travers le thermocouple :

$$Q = Q_n + Q_p = \Lambda \Delta T + \alpha I T_m - \frac{1}{2} R I^2 \quad (1.14)$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} \Lambda = \lambda_n \frac{A_n}{L_n} + \lambda_p \frac{A_p}{L_p} \\ \alpha = \alpha_p - \alpha_n \\ R = \rho_n \frac{L_n}{A_n} + \rho_p \frac{L_p}{A_p} \\ T_m = \frac{T_H + T_C}{2} \end{cases}$$

En régime de génération, l'intensité du courant délivrée par le thermocouple est simplement :

$$I = \frac{\alpha \Delta T}{R_L + R} \quad (1.15)$$

Le coefficient de performance Γ d'un tel thermocouple est défini par le ratio du travail électrique fourni à la résistance de charge W_L et du flux de chaleur

traversant le thermocouple Q . Ce coefficient de performance peut être considéré comme une fonction du ratio de la résistance de la charge et de la résistance interne du circuit:

$$\Gamma = \frac{W_L}{Q} = f\left(\frac{R_L}{R}\right) \quad (1.16)$$

$$\text{Avec :} \quad W_L = R_L I^2 = \left(\frac{\alpha \Delta T}{R_L + R}\right)^2 R_L \quad (1.17)$$

Il est tout d'abord important de trouver la valeur du rapport $m = \frac{R_L}{R}$ pour laquelle le rendement est optimal. Ceci est possible en cherchant quand la dérivée de Γ par rapport à m s'annule. On trouve ainsi que le rendement est optimal pour :

$$m_{opt} \equiv M = \sqrt{1 + Z_{pn} T_m} \quad (1.18)$$

$$\text{Avec : } Z_{pn} = \frac{\alpha^2}{\Lambda R}$$

Le rendement est alors égal à :

$$\Gamma = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{M - 1}{M + \frac{T_C}{T_H}} \quad (1.19)$$

L'équation (1.19) montre que le rendement du thermocouple sera nécessairement inférieur au rendement de Carnot du système, défini comme $\Gamma_C = (T_H - T_C)/T_H$, et qu'il faut que M , et donc $Z_{pn} T_m$, soient maximaux pour obtenir un rendement optimal.

On voit ici qu'on a fait apparaître un paramètre adimensionnel $Z_{pn} T_m$, qu'on nomme la figure de mérite du thermocouple et qui doit être maximal. Cette

maximisation nécessite une minimisation du produit ΛR , qui conduit à dimensionner les pattes du thermocouple de façon à ce que :

$$\frac{L_n A_p}{L_p A_n} = \left(\frac{\rho_p \lambda_n}{\rho_n \lambda_p} \right)^2 \quad (1.20)$$

Dans ces conditions, on peut alors réécrire la figure de mérite sous la forme suivante :

$$Z_{pn} T_m = \frac{\alpha^2}{\left(\sqrt{\lambda_p \rho_p} + \sqrt{\lambda_n \rho_n} \right)^2} T_m \quad (1.21)$$

Dans la pratique, on cherchera à maximiser séparément la figure de mérite de chacun des deux matériaux afin d'obtenir un thermocouple de rendement maximal.

$$\begin{aligned} Z_n &= \frac{\alpha_n^2}{\lambda_n \rho_n} \\ Z_p &= \frac{\alpha_p^2}{\lambda_p \rho_p} \end{aligned} \quad (1.22)$$

On voit donc qu'un bon matériau thermoélectrique doit posséder simultanément un coefficient de Seebeck élevé, une faible résistivité ainsi qu'une faible conductivité thermique. La réalisation simultanée de ces deux dernières propriétés étant la plus problématique puisque la conductivité thermique totale d'un matériau, λ , est composée d'une partie liée au transport de chaleur par le réseau, λ_l , du fait de la propagation des phonons, et d'une partie liée au transport de chaleur par les porteurs se déplaçant dans le matériau, λ_c . On peut écrire :

$$\lambda = \lambda_l + \lambda_c \quad (1.23)$$

Or, d'après la loi de Wiedemann-Franz, une conductivité électronique élevée entraînera des valeurs élevées de λ_e . D'où une difficulté à obtenir des matériaux possédant une figure de mérite élevée. Les principales perspectives de recherche consistent à trouver des matériaux dans lesquels les phonons sont fortement diffusés afin de minimiser λ_p , tout en conservant une mobilité maximale pour les porteurs de charges afin de maximiser la conductivité électronique.

Aujourd'hui, les matériaux thermoélectriques utilisés de façon courante, parmi lesquels se trouvent les alliages à base de tellure de bismuth, possèdent une figure de mérite adimensionnelle ZT proche de l'unité à la température de la pièce, permettant ainsi d'atteindre un rendement total dont l'ordre de grandeur typique est d'environ 10 % pour une différence de température de 300 K, ce qui signifie que seulement 10 % de la quantité de chaleur traversant le dispositif est convertie en énergie électrique.

1.3 Alliages à base de tellure de bismuth

Les alliages que nous tentons d'optimiser au laboratoire font partie du groupe $V_2 - VI_3$, c'est-à-dire que la composition de base de l'alliage contient deux atomes provenant de la cinquième colonne de la classification périodique pour trois atomes provenant de la sixième colonne. En l'occurrence, dans notre cas, il s'agit d'alliages à base de tellure de bismuth qui ont donc pour composition de base Bi_2Te_3 .

Dans le paragraphe 1.1, on a présenté un calcul du coefficient de Seebeck dans lequel celui-ci est considéré comme un scalaire, dans le but de simplifier les calculs, alors qu'au vu de la structure anisotrope du tellure de bismuth détaillée plus bas, on s'attend plutôt à ce qu'il s'agisse d'un tenseur. La première raison justifiant l'approche choisie est d'ordre pratique. On n'utilise le matériau produit que dans une seule direction, présentant des propriétés thermoélectriques optimales, et, d'un point de vue expérimental, tout se passe donc comme si on utilisait un matériau unidimensionnel (excepté lors du calcul de densité de puissance). La deuxième

raison est d'ordre physique, et vient de ce que le coefficient de Seebeck peut être considéré comme isotrope. En effet, dans l'approximation des faibles champs, les mécanismes de diffusions sont considérés comme isotropes. Or, ce sont ces mécanismes qui déterminent l'équilibre existant entre le courant de dérive et le courant de diffusion et qui aboutissent à l'apparition d'une différence de potentiel sous un gradient de température. Ces deux points justifient qu'on fasse le calcul du coefficient de Seebeck comme s'il s'agissait d'une grandeur scalaire.

1.3.1 Structure cristalline et texture

La structure cristalline du tellure de bismuth est rhomboédrique et appartient au groupe ponctuel $D_{3d}^5 (R\bar{3}m)$. Le tellure de bismuth a une structure fortement anisotropique constituée de plans basaux le long desquels les conductivités thermique et électronique sont maximales. L'axe c est l'axe orthogonal aux plans basaux, qui constituent par ailleurs des plans de clivage privilégiés [3], rendant difficile l'utilisation de tellure de bismuth monocristallin dans les cellules thermoélectriques. Le rapport entre les valeurs de la conductivité électrique perpendiculairement à l'axe c et le long de cet axe est de l'ordre de 4 alors que pour la conductivité thermique, ce rapport est de l'ordre de 2. La conséquence de ceci est que les propriétés thermoélectriques des alliages de tellure de bismuth présenteront elles aussi un caractère anisotropique et seront maximales perpendiculairement à l'axe c .

On peut décrire la structure cristalline de l'alliage dans la direction de l'axe c comme une séquence $\dots - Te^{(1)} - Bi - Te^{(2)} - Bi - Te^{(1)} - \dots$ qu'on nomme quintet. Il existe plusieurs types de liaisons à l'intérieur de ce quintet : la liaison $Te^{(1)} - Bi$ est une liaison forte de type ionique covalente ; la liaison $Bi - Te^{(2)}$ est une liaison covalente ; et la liaison $Te^{(1)} - Te^{(1)}$ est une liaison faible de type Van Der Waals. C'est cette dernière liaison faible qui, combinée à la structure lamellaire du matériau,

fait en sorte que les propriétés mécaniques du cristal soient plus faibles dans la direction de l'axe c .

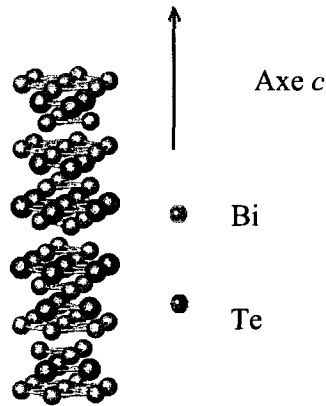


Fig. 1.3 : Structure cristalline du tellure de bismuth.

On peut donner les propriétés principales du Bi_2Te_3 :

$$\text{Paramètres de maille à } 20\text{ C : } \begin{cases} a = 4,383 \times 10^{-10} \text{ m} \\ c = 30,487 \times 10^{-10} \text{ m} \end{cases}$$

$$\text{Densité à } 20\text{ C : } \rho = 7,859 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$\text{Mobilité des porteurs à } 20\text{ C : } \begin{cases} \mu_n^{\perp c} = 120 \text{ cm.V}^{-1}.\text{s}^{-1} \\ \mu_p^{\perp c} = 51 \text{ cm.V}^{-1}.\text{s}^{-1} \end{cases}$$

$$\text{Conductivité thermique du réseau à } 20\text{ C : } \begin{cases} \lambda_l^{\perp c} = 1,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1} \\ \lambda_l^{\parallel c} = 0,7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1} \end{cases}$$

Néanmoins, certaines de ces données ne pourront être utilisées qu'avec précaution dans le cas des matériaux obtenus par extrusion, car les échantillons obtenus sont polycristallins. En effet, au cours de l'extrusion, il se forme des cristaux légèrement allongés dans la direction d'extrusion, dont la taille moyenne est d'environ $5\text{ }\mu\text{m}$. Dans ces grains, l'axe c est orienté préférentiellement

orthogonalement à la direction d'extrusion, mais on ne sait pas exactement quel est le taux d'alignement moyen pour l'ensemble des grains [4-6].

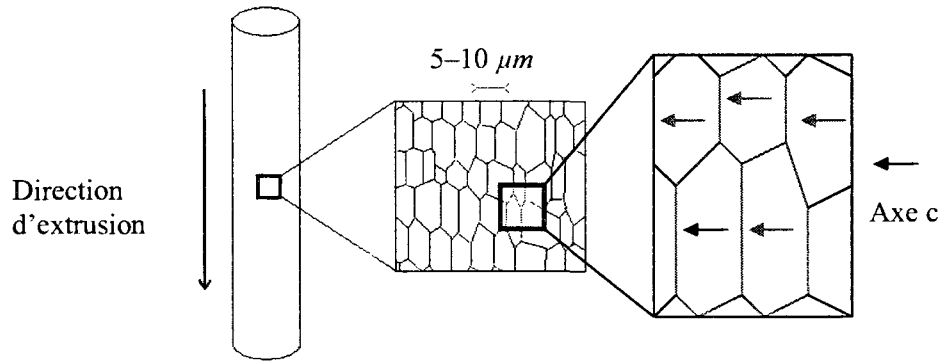


Fig. 1.4 : Effet de texture : alignement des grains et orientation préférentielle de l'axe c perpendiculairement à la direction d'extrusion dans la tige extrudée.

Un des intérêts de l'extrusion est donc de produire des matériaux possédant une résistance mécanique accrue comparativement aux matériaux produits de façon conventionnelle, par croissance cristalline, qui sont monocristallins. Or, ce point est déterminant pour la fabrication de module de génération d'énergie, car ceux-ci sont soumis à des contraintes mécaniques très élevées due à l'existence de gradients de température importants (de l'ordre de quelques centaines de Kelvins par centimètre). Cependant, il est nécessaire de s'assurer que la texture particulière des matériaux obtenus de cette façon n'entraîne pas une diminution des propriétés thermoélectriques de l'alliage. Ceci pourrait être lié à deux phénomènes ayant un effet négatif.

- Le premier phénomène serait un alignement aléatoire de l'axe c dans chacun des grains, alors qu'on sait que les propriétés thermoélectriques seront maximales dans la direction orthogonale à celui-ci. Or, on vient de voir que l'extrusion n'entraîne pas un tel comportement.

- Le deuxième phénomène serait une diminution majeure de la mobilité des porteurs due à l'apparition de joints de grains. Encore une fois, ceci n'est pas le cas pour deux raisons. Tout d'abord parce que le libre parcours moyen des porteurs est de l'ordre de quelques angströms alors que la taille moyenne des grains est de l'ordre de quelques micromètres, ce qui fait en sorte que les joints de grains ne contribuent pas de façon significative à la diffusion des porteurs. Ensuite parce que le joint de grains n'a d'effet que lorsque des porteurs de charges sont piégés par des états localisés entre deux grains [7] et que l'interface devient alors chargée, créant ainsi une barrière de potentiel assimilable à une double barrière Schottky. Or, la bande interdite est étroite dans le tellure de bismuth, ce qui entraîne la possibilité de ne piéger qu'un faible nombre de porteurs. La valeur de la barrière de potentiel créée au niveau des joints de grains est donc suffisamment faible pour que les porteurs puissent la franchir facilement grâce à leur énergie thermique.

1.3.2 Éléments de substitution.

Afin d'améliorer les propriétés thermoélectriques du tellure de bismuth, on introduit dans l'alliage des éléments de substitution dont le but principal est de faire diminuer la conductivité thermique tout en n'affectant que faiblement la mobilité des porteurs. Pour ce faire, on utilise des éléments situés dans la même colonne de la classification périodique que les éléments initiaux. On substitue de l'antimoine au bismuth et du sélénium au tellure, de sorte qu'on travaille donc avec des alliages de composition générique $(Bi_{1-x}Sb_x)_2(Te_{1-y}Se_y)_3$. Dans notre cas, les quantités d'antimoine et de sélénium introduites dans l'alliage sont relativement faibles, comprises entre 0 et 10 %, c'est-à-dire $0 \leq x, y \leq 0,1$.

La structure électronique du réseau n'est que faiblement modifiée puisque la structure électronique des éléments de substitution est peu différente de celle des éléments initiaux, ceci permet d'éviter que les éléments de substitution induisent une diffusion des porteurs trop importante. En revanche, si on considère la structure du

1.3.3 Structure de bande et dégénérescence

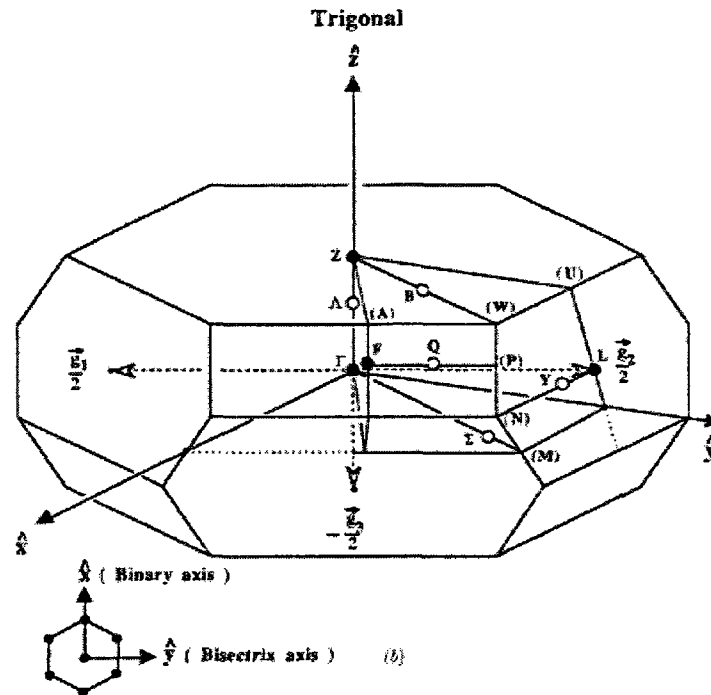


Fig. 1.6 : Première zone de Brillouin du tellure de bismuth. Les axes de symétrie sont les directions $\hat{x}$, $\hat{y}$ et $\hat{z}$. Source [8].

La figure 1.6 représente la première zone de Brillouin du tellure de bismuth. L'axe $\hat{x}$ est un axe binaire autour duquel la première zone de Brillouin présente une symétrie par rotation d'angle π . L'axe $\hat{y}$ est une direction bissectrice : il y a une symétrie par réflexion par rapport au plan contenant les axes $\hat{y}$ et $\hat{z}$. L'axe $\hat{z}$ est l'axe trigonal autour duquel la première zone de Brillouin présente une symétrie par rotation d'angle $2\pi/3$.

La structure de bande du tellure de bismuth est complexe. On peut renvoyer ici au travail de Mishra, Satpathy et Jepsen [8], qui ont utilisé la méthode de la

fonctionnelle de densité avec une approximation de densité locale (LDA). La présence d'éléments lourds dans le cristal implique de tenir compte des corrections dues aux effets relativistes, et il faut notamment tenir compte du couplage spin-orbite pour obtenir la structure de bande réelle. Leur méthode permet d'obtenir des résultats présentant une bonne adéquation avec l'expérimentation pour la bande de valence, mais pas pour la bande de conduction (voir figure 1.7). En effet, ils ont déterminé que le minimum de la bande de conduction est situé sur la droite $\Lambda (Z - \Gamma)$, ce qui conduit à considérer qu'il n'existe que deux vallées pour la bande de conduction. Or, ceci est en contradiction avec les résultats expérimentaux classiques qui attribuent six vallées à la bande de conduction [1]. Devant l'impossibilité de trouver un modèle de calcul qui permettrait de d'aboutir à l'existence de six vallées dans la bande de conduction, on va ignorer les résultats théoriques concernant celle-ci.

On dénombre six vallées pour la plus haute bande de valence, qui sont situées dans les plans contenant les directions trigonale et bissectrice. Concernant la bande de conduction, il a été déterminé expérimentalement qu'il existe 6 vallées situées proches de la droite $\Lambda (Z - \Gamma)$. On note aussi qu'il existe deux minima séparés de 0,033 eV dans la bande de conduction, ce qui donne la possibilité que deux types de porteurs de masses effectives différentes puissent contribuer aux phénomènes de transport.

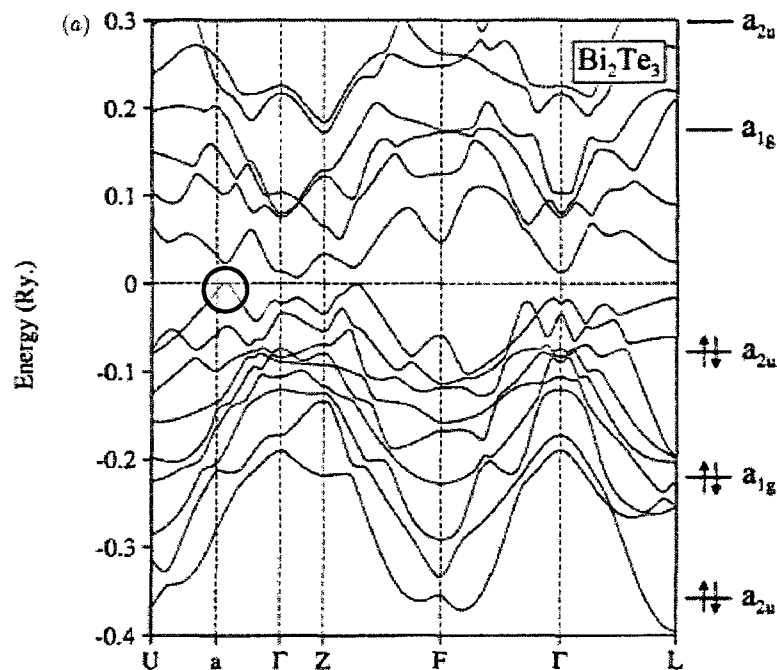


Fig. 1.7 : Structure de bande du tellure de bismuth calculée par la méthode de la fonctionnelle de densité, couplée à la méthode LMDO-LTA [8]. Le modèle utilisé donne des résultats corrects pour les bandes de valence, mais pas pour les bandes de conduction. Le maximum de la bande de valence est identifié par un cercle.

Assez logiquement, il existe une différence importante entre la structure de bande dans la direction de l'axe c et dans la direction des plans basaux [9], ce qui explique encore une fois l'anisotropie des performances thermoélectriques.

Le tellure de bismuth est un matériau à faible gap dont la valeur de la bande interdite est de 0,149 eV. En outre, l'introduction de sélénium ou d'antimoine à l'alliage entraîne une augmentation de la valeur de la bande interdite [10]. Cependant, on considèrera que sa valeur est approximativement constante étant donné les faibles proportions d'éléments de substitution qu'on utilise.

Les alliages utilisés pour les applications thermoélectriques sont fortement dopés afin d'assurer une concentration de porteurs de l'ordre de $2,0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à la

température de la pièce. Le dopage des alliages est un paramètre important car la figure de mérite possède un maximum relatif à la concentration de porteurs [1] et il faut donc travailler avec une concentration optimale. Dans notre cas, on a choisi de produire des alliages ayant une concentration d'électrons de $2,0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à la température de la pièce en sachant que cette concentration est proche de la concentration optimale, et on a par la suite cherché à établir si un dopage différent conduirait à de meilleures performances pour un alliage de composition donnée.

Dans ce domaine de dopage et au dessus de la température de la pièce, les matériaux étudiés sont dans une situation où ils sont quasi-dégénérés, mais où ils ne peuvent pas être considérés comme fortement dégénérés. On peut estimer que le niveau de Fermi réduit prend des valeurs de l'ordre de $-0.5 \leq \eta \leq 1$. Cet ordre de grandeur est problématique puisqu'il ne permet pas d'utiliser l'approximation de Boltzmann (1.24), utilisée pour un matériau non-dégénéré, ni l'approximation de forte dégénérescence (1.25) (valable pour $\eta \geq 5$).

$$n = N_c \exp \eta \quad (1.24)$$

$$n = \left(\frac{4}{3\sqrt{\pi}} \right) N_c \eta^{3/2} \quad (1.25)$$

Un calcul exact de la position du niveau de Fermi a été fait à la température de la pièce à partir des mesures réalisées sur le coefficient de Seebeck et des équations (1.5) et (1.8). Ce calcul ainsi que les résultats qu'il permet d'obtenir concernant la densité équivalente d'états seront présentés dans le chapitre 5.

Chapitre 2 : Revue critique de la littérature

2.1 Effet Seebeck et développement de matériaux thermoélectriques

Les effets thermoélectriques sont connus depuis le début du XIXe siècle. Dès 1822, le physicien Thomas Johann Seebeck découvre l'effet qui porte son nom [11, 12] permettant d'effectuer la conversion d'une énergie thermique en une énergie électrique.

Dès la fin du XIXe siècle, il y eu des tentatives réussies d'exploiter ce phénomène dans le but de produire une quantité non négligeable d'énergie électrique : en 1879, la thermopile de Clamond, chauffée au charbon, est capable de produire 192 W. Néanmoins, il faut attendre la fin de la première moitié du XXe siècle pour que la recherche sur les phénomènes thermoélectriques prenne son essor, notamment dans le but de concurrencer la réfrigération conventionnelle [13]. Malgré les nombreux travaux effectués dans ce domaine, il n'y a pas d'amélioration révolutionnaire de la figure de mérite des matériaux développés entre les années 1950 et la fin des années 1990 (figure 2.1) et la dynamique de recherche s'essouffle peu à peu.

Il faut attendre la fin des années 1990 pour voir apparaître des matériaux possédant une figure de mérite ZT substantiellement plus élevée que l'unité et ainsi voir la recherche sur les matériaux thermoélectriques prendre une nouvelle dynamique. La voie suivie pour atteindre cette amélioration a été de développer des matériaux ayant un comportement amorphe du point de vue de la propagation des phonons et un comportement cristallin du point de vue du transport électronique [19, 20]. De cette façon, il est possible de diminuer la conductivité thermique des matériaux sans faire chuter parallèlement la conductivité électronique. Cette considération a abouti au développement de nouveaux matériaux : skutterudites [21, 22], clathrates [23], et matériaux à dimensionnalités réduites [24, 25]. Ceux-ci peuvent atteindre des figures de mérite atteignant des valeurs de l'ordre de 4. Aujourd'hui, la majorité des travaux dans le domaine des matériaux thermoélectriques se porte sur ces nouveaux matériaux qui offrent des performances prometteuses.

Malheureusement, bien souvent ces matériaux ne sont pas exploitables dans des cellules thermoélectriques pour plusieurs raisons. Tout d'abord, ils restent extrêmement coûteux et complexes à produire et ne sont donc pas adaptés à une production à grande échelle. Ensuite, ils ont des propriétés mécaniques trop faibles pour être exploités dans un système soumis à des contraintes mécaniques dues à des gradients de température importants. Finalement il faut nuancer les valeurs élevées des figures de mérites annoncées car, contrairement aux matériaux conventionnels comme le tellure de bismuth par exemple, les matériaux possédant des figures de mérite élevées sont généralement situés à l'intérieur d'une structure ou d'un réseau (pour les nanomatériaux) constitué d'un matériau qui ne possède pas de propriétés thermoélectriques, mais qui contribue cependant à la conductivité thermique. Ainsi, la figure de mérite globale du matériau thermoélectrique de haute performance à l'intérieur de sa structure, c'est-à-dire tel qu'il serait utilisé dans un système thermoélectrique de génération ou de refroidissement, est considérablement diminuée.

Les travaux se poursuivent donc pour trouver des matériaux possédant une figure de mérite effective élevée tout en ayant des propriétés mécaniques suffisantes pour être exploitables dans des systèmes thermoélectriques avec des coûts raisonnables. Dans cette perspective, on note que les alliages à base de tellure de bismuth extrudés présentent les avantages d'être faciles et peu coûteux à produire et de posséder des propriétés mécaniques très satisfaisantes pour intervenir dans la fabrication de modules de génération d'énergie fonctionnant dans des conditions où la température du côté chaud n'excède pas 300 °C.

2.2 Design des modules thermoélectriques.

La fabrication de modules thermoélectriques pose le problème de l'optimisation des matériaux tout autant que celui de l'optimisation du design des modules qui est un problème complexe, du fait des propriétés mécaniques des matériaux utilisés, des faibles dimensions des systèmes développés, et des gradients de températures très élevés auxquels sont soumis les générateurs thermoélectriques à haute densité de puissance. Ce problème est bien documenté, on trouve des travaux traitant des contraintes subies par les matériaux lors de la fabrication des modules [26], et il existe par ailleurs de nombreux designs destinés à optimiser la récupération d'énergie. Ceux-ci sont liés au type de matériau utilisé ainsi qu'à l'amplitude de la différence de température entre le côté chaud et le côté froid du module. On peut citer en exemple de design avancé les modules en cascades [27], ou les modules à couches minces [28].

La figure de mérite des matériaux thermoélectriques varie de façon importante avec la température à l'échelle de quelques dizaines de Kelvins. Dans le cas où la différence de température existant entre le côté chaud et le côté froid du module est très élevée, de l'ordre de plusieurs centaines de Kelvins, il est aussi possible de travailler avec des pattes dont la composition n'est pas homogène, afin de tenir compte des variations importantes du champ de température existant à l'intérieur du module. De sorte qu'on s'assure d'utiliser le matériau qui présente la figure de mérite la plus élevée pour chaque plage de température. Cette perspective a

conduit à développer des pattes constituées de plusieurs matériaux ou d'un matériau dont la composition varie graduellement [29].

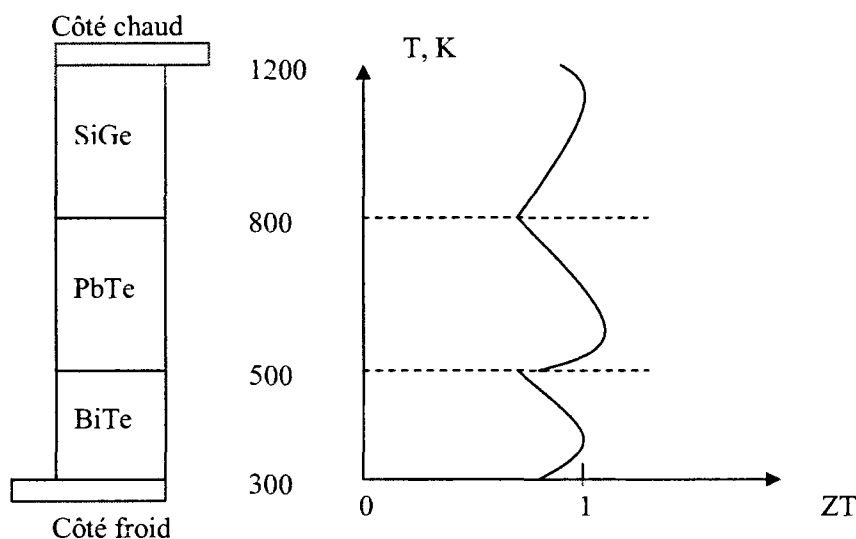


Fig. 2.2 : Exemple de patte composée de différents matériaux pour optimiser la récupération d'énergie.

2.3 Optimisation des alliages à base de tellure bismuth

Il existe de nombreuses applications potentielles ou avérées des alliages à base de tellure de bismuth. En effet, ceux-ci ont un comportement qui rend leur utilisation optimale pour des températures proches de la température de la pièce, que ce soit pour réaliser des modules de refroidissement à effet Peltier [30], ou des générateurs [31].

L'amélioration des propriétés des alliages à base de tellure de bismuth passe par l'utilisation d'éléments de substitution, comme par exemple le sélénium et l'antimoine, qui permettent de diminuer de façon considérable la conductivité thermique de l'alliage [32]. Cependant, il est difficile de trouver une étude complète considérant l'influence conjuguée de l'addition de ces deux éléments. Ce travail a

déjà été fait dans le mémoire de maîtrise de Pascal Fréchette [7] sur une plage de température allant de 220 K à la température de la pièce, dans le but d'optimiser la composition des alliages de $(Bi_{1-x}Sb_x)_2(Te_{1-y}Se_y)_3$ de type n pour des applications de refroidissement. Les compositions étudiées contenaient des proportions d'antimoine (x) et de sélénium (y) variant entre 0 et 10 %. Il a été déterminé au cours de cette étude que les alliages de composition $(Bi_{0,93}Sb_{0,07})_2(Te_{0,93}Se_{0,07})_3$ possèdent des propriétés optimales pour des applications de refroidissement avec une figure de mérite $Z = 2,85 \times 10^{-3} K^{-1}$ à 296 K.

Il manque donc des données sur le comportement de ces alliages au-delà de la température de la pièce, or c'est justement sur cette plage de température que les alliages de tellure de bismuth présentent des propriétés optimales pour la génération d'énergie à partir de récupération de chaleur. La pauvreté de la littérature sur ce sujet précis est liée au fait qu'il est difficile de produire des alliages de compositions différentes avec la méthode conventionnelle de production par croissance cristalline, contrairement au procédé d'extrusion qui permet de modifier très facilement la stœchiométrie des alliages produits.

Il existe par ailleurs des travaux ayant démontré qu'il est possible de produire des alliages à base de tellure de bismuth ayant des figures de mérite ZT supérieures à l'unité pour des températures au-delà de la température de la pièce. On peut citer à titre d'exemple les travaux de Osamu Yamashita et Shoichi Tomiyoshi qui ont réussi à produire un alliage de tellure de bismuth de type n avec $ZT = 1,13$ à 308 K [33]. Bien que ceci encourage à rechercher une composition d'alliage optimisant la figure de mérite, il n'existe pas de travaux présentant une étude systématique pour une grande plage de composition de l'alliage.

L'étude la plus exhaustive des propriétés du tellure de bismuth peut être trouvée dans le handbook of thermoelectricity [34] ainsi que dans le livre de Nolas et Goldsmid [1]. Le premier contient entre autres des études des variations des

propriétés avec la quantité de porteurs contenus dans l'alliage. Cet aspect est particulièrement important car il s'avère que la température à laquelle on observe le maximum de performance des alliages se déplace vers les hautes températures lorsque la concentration de porteurs augmente. Cette tendance servira de base à la dernière partie de nos travaux visant à optimiser la concentration de porteurs pour des applications au-delà de la température de la pièce.

On peut trouver une étude détaillée des propriétés de transport et des phénomènes de diffusion des porteurs intervenant entre 15 K et 296 K dans les mémoires de maîtrise de Pascal Fréchette et d'Abdelkhalek Sami [35]. Il a été mis en évidence l'importance de trois phénomènes de diffusion prépondérants au-dessous de la température de la pièce : la diffusion par les impuretés ionisées, qui entraîne une dépendance de la mobilité en température proportionnelle à $T^{3/2}$, la diffusion par effet d'alliage, qui entraîne une dépendance de la mobilité en $T^{-1/2}$, et la diffusion par les phonons acoustiques, qui entraîne une dépendance de la mobilité en $T^{-3/2}$. Ces résultats ont été obtenus sans tenir compte de la structure cristalline particulière des matériaux étudiés, obtenus par extrusion. En effet, celle-ci n'influence pas de façon notable la mobilité des porteurs, car la taille des grains est très supérieure au libre parcours moyen des porteurs dans l'alliage (voir chapitre 1.3.1). Pour cette raison et bien qu'il n'existe pas à notre connaissance de documents comparant la mobilité des porteurs dans les matériaux extrudés et dans les matériaux monocristallins, obtenus par croissance cristalline, on s'attend à ce que les résultats précédents soient similaires pour les matériaux conventionnels.

Finalement, malgré l'existence de nombreuses études prometteuses relatives aux alliages à base de Bi_2Te_3 contenant divers éléments de substitutions, dont l'antimoine et le sélénium, il n'existe pas d'étude complète et systématique des propriétés électriques et mécaniques de ces alliages. La littérature est encore plus lacunaire en ce qui concerne les propriétés des alliages extrudés. Or, une telle étude est indispensable à la détermination de l'existence d'une composition optimale pour les applications de génération d'énergie. Ce mémoire a donc pour objectif de

combler le manque de connaissances dans ce domaine, en travaillant à partir d'alliages extrudés, dont les propriétés mécaniques sont bien plus intéressantes que celles des alliages obtenus par les autres méthodes de synthèse.

Chapitre 3 : Protocole expérimental

3.1. Métallurgie des poudres

Cette section présente l'ensemble des manipulations effectuées pour produire, préparer et caractériser les échantillons de tellure de bismuth. La relative complexité expérimentale de la méthode de production nécessiterait d'y consacrer plusieurs chapitres pour pouvoir aborder tous les détails du sujet, c'est pourquoi nous allons ici donner une brève introduction et renvoyer le lecteur désireux d'approfondir le sujet, notamment sur les paramètres d'extrusion, au mémoire de Frédéric Bellanger [4].

Les alliages étudiés sont des alliages quaternaires de tellure de bismuth $(Bi_{1-x}Sb_x)_2(Te_{1-y}Se_y)_3$ fortement dopés et sont produits par extrusion. Dans cette étude, les fractions molaires d'antimoine, x , et de sélénium, y , sont comprises entre 0 et 10 %. Pour le matériau de type n, le dopant utilisé est de l'iodure d'antimoine, SbI_3 , disponible sous forme de cristaux compacts. Les autres éléments sont initialement disponibles sous forme de grenaille pure à 99,999% et sont fournis par l'entreprise 5NPlus.

3.1.1. Mécanosynthèse

On fixe tout d'abord la stœchiométrie et le poids du lot afin de déterminer la masse de chaque élément entrant dans la composition de l'alliage quaternaire. Il est aussi nécessaire d'évaluer la quantité de dopant assurant au matériau une concentration de porteurs appropriée. Dans cette étude, on comparera les performances thermoélectriques des différents alliages sur la base d'une concentration de porteurs de $2,0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à la température de la pièce. Les éléments purs sont pesés puis mélangés dans une bouteille munie d'une valve étanche, ces opérations sont effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon afin d'éviter une oxydation indésirable et incontrôlée.

Ce mélange de grenailles des éléments purs est ensuite introduit dans un attriteur, toujours à l'abri de l'atmosphère ambiante, afin de subir une mécanosynthèse. Le but de celle-ci est de créer une poudre micrométrique de l'alliage désiré à partir des grenailles des éléments purs. L'attriteur est composé d'une cuve cylindrique sous atmosphère d'argon contenant des billes d'acier inoxydable en rotation, refroidie par un circuit d'eau, et comporte des systèmes de chargement et de déchargement permettant un transfert de la grenaille puis de la poudre à l'abri de l'oxygène de l'air.

Lors de l'attrition, l'énergie dégagée par les chocs entre les billes d'acier va occasionner des soudures à froid entre les éléments initialement purs, créant ainsi un nouvel alliage dont la stœchiométrie est déterminée exactement par les proportions des éléments introduits dans la cuve. La cinétique de la mécanosynthèse dépend de plusieurs facteurs tels que la vitesse de rotation des billes, leur taille et leur nombre, ainsi que la masse du lot.

Pour cette étude, les lots subissant la mécanosynthèse font 2 kg et l'attrition dure 10 heures avec une vitesse de rotation de 450 tours par minute. Le déchargement de la poudre alliée obtenue dure une heure. Cette durée permet de récupérer la totalité de la poudre sans toutefois faire tourner trop longtemps l'attriteur à vide, ce qui a pour effet d'engendrer une contamination au fer et au chrome due à l'usure des billes. Il est nécessaire de peser la quantité de poudre obtenue afin de s'assurer qu'il n'en reste pas dans l'attriteur, ce qui modifierait les compositions des lots suivants de façon imprévisible. Il est toujours possible de vérifier à posteriori la structure de l'alliage obtenu après l'attrition en utilisant la diffraction des rayons X [4] afin de quantifier la présence d'impuretés. Cependant, la seule façon d'assurer une qualité de poudre optimale, est de travailler en vidant l'attriteur le plus possible à chaque déchargement.

La poudre recueillie est ensuite tamisée dans la boîte à gants avec un tamis ayant 150 μm de maille. Cette étape permet d'éliminer les grains de taille trop

importante ainsi que d'éventuels morceaux de grenaille qui n'auraient pas été pulvérisés lors de l'attrition. Ceci est nécessaire, car la présence de gros grains dans le matériau lors de l'extrusion crée des zones de concentration de contrainte et des hétérogénéités dans le solide entraînant la formation de fissures à l'interface entre ces grains et le matériau. Il faut être particulièrement attentif lors de la manipulation de la poudre, car celle-ci est très sensible à l'oxydation du fait de sa grande surface de réaction.

La poudre tamisée est ensuite placée dans le cylindre utilisé pour l'extrusion contenant déjà la filière, au préalable obstruée par un bouchon constitué de la fin de l'extrusion précédente. La poudre est ensuite surmontée d'une rondelle en acier permettant la compression par la presse. Les différentes pièces : rondelle, filière, bouchon ainsi que l'intérieur du cylindre sont préalablement lubrifiées avec une peinture ou un aérosol de graphite afin de diminuer les forces de frottement. Le cylindre comprend six trous périphériques qui le traversent dans sa longueur et qui permettent d'insérer six éléments chauffants de 120 watts servant à chauffer tout le montage. Une fois la poudre dans le cylindre, le montage quitte la boîte à gants pour être placé dans la presse.

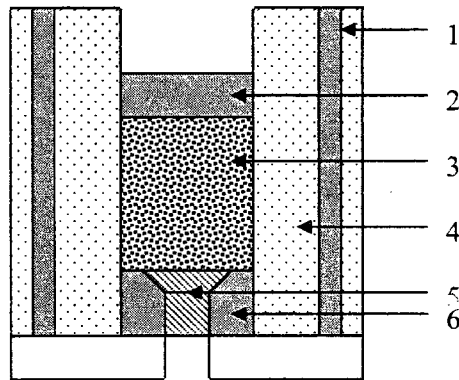


Fig. 3.1 : Schéma en coupe du cylindre prêt pour l'extrusion. 1 : éléments chauffants, 2 : rondelle de compression, 3 : poudre alliée, 4 : cylindre, 5 : bouchon provenant de l'extrusion précédente, 6 : filière.

3.1.2. Extrusion

Le procédé de mise en forme de la poudre est une extrusion à chaud dont le produit final est une barre de l'alliage quaternaire, de section circulaire de 2,54 mm de diamètre et de longueur variable selon la masse du lot. Ce procédé permet d'obtenir un matériau compact et de densité proche de 100 %. La presse utilisée pour l'extrusion comporte un montage hermétique permettant de maintenir en permanence sous une atmosphère inerte d'argon le matériau déjà extrudé ainsi que la poudre contenue dans le cylindre.

On s'attache à contrôler trois paramètres lors de l'extrusion : la vitesse de déplacement du piston, la pression appliquée sur la poudre et la température de la filière. Grâce à des capteurs appropriés, il est possible de visualiser ces paramètres simultanément sur un ordinateur.

La vitesse du piston est mesurée grâce à un capteur de position LPDT (Linear Position Displacement Transducer). Pour notre matériau, on doit maintenir la vitesse de déplacement du piston autour de 0,8 mm par minute, ce qui correspond à une vitesse effective d'extrusion de 5 mm par minute environ. Cette vitesse effective d'extrusion est obtenue en multipliant la vitesse du piston par le carré du rapport de réduction entre le diamètre intérieur du cylindre et le diamètre de la filière.

La température est mesurée grâce à un thermocouple inséré dans le cylindre au niveau de la filière. En effet, c'est à ce niveau que se produit la déformation plastique qui va conférer au matériau ses propriétés mécaniques et structurales, et c'est donc à ce niveau qu'on souhaite contrôler la température. La température pendant l'extrusion effective du matériau est maintenue à 440 °C (voir plus bas).

La pression appliquée est mesurée grâce à une gauge de pression intégrée à la presse. On l'augmente graduellement au cours de l'extrusion afin de satisfaire les spécifications sur la vitesse. Dans tous les cas, la charge appliquée ne doit pas dépasser 50 tonnes, qui est la capacité maximale de fonctionnement de la presse.

Les étapes successives typiques d'une extrusion sont :

- Compactage initial de la poudre sous 20 tonnes à la température de la pièce, pour éviter la circulation d'air à l'intérieur du cylindre.
- Augmentation graduelle de la température jusqu'à 480 °C sous une faible pression (environ 10 tonnes).
- Frittage sous 10 tonnes pendant une heure à 480 °C. Le but de cette étape est d'augmenter le taux d'alliage de la poudre, dans le cas où l'attrition n'aurait pas permis d'obtenir une poudre complètement alliée.
- Refroidissement du montage à 440 °C, toujours sous 10 tonnes. A cette étape, le matériau n'a pas commencé à passer à travers la filière. Une température

trop élevée confère au matériau une trop grande plasticité et empêcherait donc d'augmenter la charge appliquée de façon satisfaisante par la suite.

- Augmentation progressive de la pression pour atteindre une vitesse d'extrusion de 5 mm par minute et stabiliser celle-ci jusqu'à la fin de l'extrusion.

- À la fin de l'extrusion, lorsque toute la poudre est extrudée, la pression est diminuée au minimum afin de maintenir l'étanchéité du montage tout au long du refroidissement, évitant ainsi une oxydation en surface de la tige produite.

Lorsque le montage est à une température raisonnable, il est alors possible de soulever le cylindre afin de couper la tige extrudée à sa base avec précaution afin d'éviter un choc qui risquerait de créer une fissure à l'intérieur de celle-ci. On peut ensuite récupérer la partie du matériau qui reste dans la filière qui servira de bouchon pour l'extrusion suivante.

3.2. Caractérisation des échantillons

3.2.1. Propriétés thermoélectriques

La mesure des propriétés thermoélectriques d'un matériau implique des mesures précises de températures et doit donc se faire dans des conditions et avec une méthode expérimentale qui minimisent les transferts de chaleur. Une méthode couramment utilisée pour faire ces mesures est la méthode d'Harman [36]. Celle-ci permet d'obtenir de façon simple et simultanée la figure de mérite Z , le coefficient de Seebeck α , la conductivité thermique λ et la résistivité du matériau ρ .

Les échantillons utilisés pour le test d'Harman sont quasi-cubiques et ont pour dimensions standard $5,6 \times 5,2 \times 5,2 \text{ mm}^3$, avec le côté le plus long parallèle à la direction d'extrusion. On rappelle que le tellure de bismuth extrudé est un matériau fortement anisotrope qui présente des propriétés thermoélectriques optimales dans la

direction d'extrusion. Pour cette raison, il est important au cours de la préparation des échantillons de bien discerner la direction dans laquelle on souhaite caractériser le matériau qui est la direction d'extrusion. Ces échantillons sont coupés au même emplacement dans chaque barre extrudée pour ne pas prendre en compte les variations de propriétés observées le long de chaque barre. Pour notre travail, nous avons prélevé les échantillons à 30 mm de l'extrémité de la barre du côté de la fin de l'extrusion.

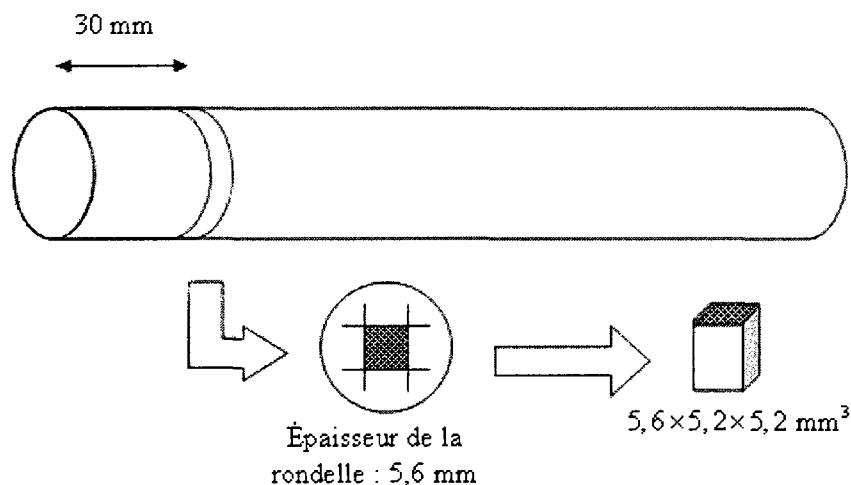


Fig. 3.2 : Position des échantillons dans la barre extrudée.

Une fois l'échantillon découpé à l'aide d'une scie à ruban, il est nécessaire de le sabler afin d'obtenir les dimensions désirées. Il faut ensuite déposer une couche de nickel sur les deux faces perpendiculaires à la direction d'extrusion afin de pouvoir souder l'échantillon au système d'Harman, car l'alliage de soudure plomb-étain utilisé ne mouille pas le tellurure de bismuth. Les détails de cette étape ainsi que des suivantes peuvent être trouvés dans le mémoire de maîtrise de Pascal Fréchette [7].

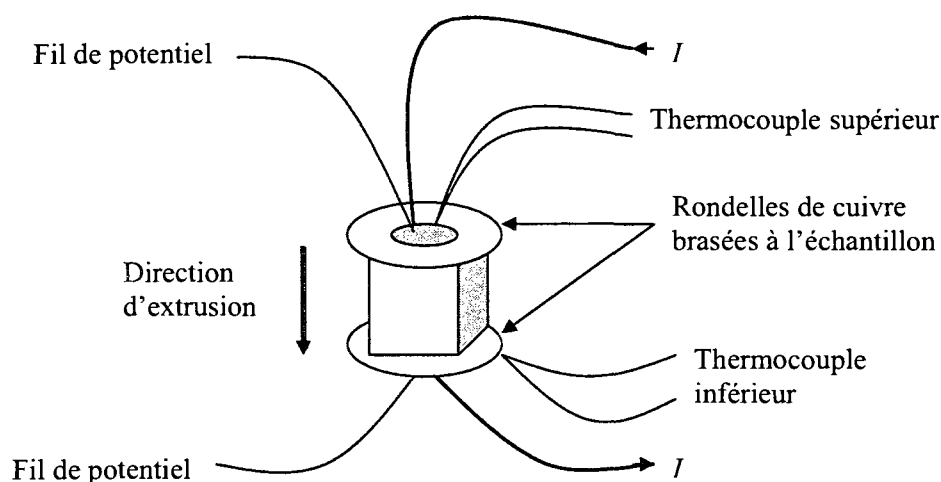


Fig. 3.3 : Échantillon avec ses contacts supérieur et inférieur.

Les deux faces de l'échantillon sont ensuite soudées à deux plaques de cuivre comportant chacune un thermocouple ainsi que des fils électriques permettant de faire traverser l'échantillon par un courant et de mesurer la différence de potentiel entre chaque face. Les mesures sont effectuées sous vide pour minimiser les pertes thermiques parasites qui biaisent les résultats.

Le principe des mesures consiste à faire passer un courant continu à travers l'échantillon et à observer l'évolution au cours du temps de la température ainsi que de la différence de potentiel au niveau des deux faces opposées qui sont soudées au système. Comme une seule face de l'échantillon est en contact avec le montage, celui-ci présente une asymétrie thermique non négligeable qui oblige à répéter ces mesures quatre fois dans des conditions différentes puis à faire la moyenne des résultats obtenus. Ainsi, les mesures sont effectuées une première fois avec un courant circulant dans un sens (voir fig. 3.4, phase 1), puis une deuxième fois après avoir coupé le courant et en observant la relaxation du système (phase 2), ensuite en faisant circuler un courant dans le sens opposé (phase 3) et enfin en coupant une dernière fois le courant (phase 4).

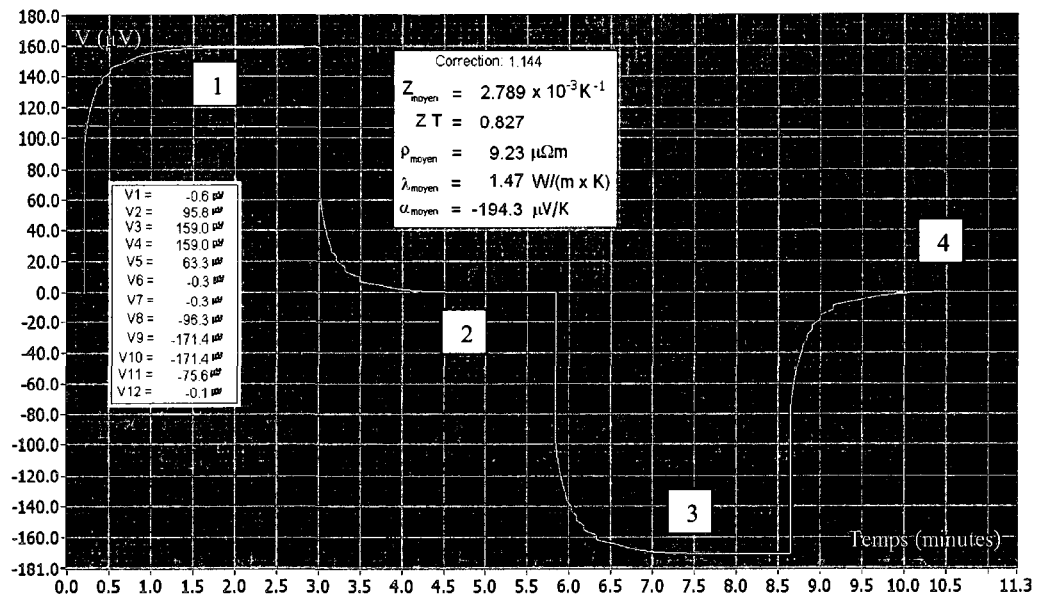


Fig. 3.4 : Graphe typique de la réponse en tension d'un échantillon thermoélectrique lors du test d'Harman.

Soit un échantillon en équilibre thermique à la température T et traversé par un courant I , la réponse en tension du matériau thermoélectrique à cet échelon de courant peut être séparée en deux phases distinctes afin de calculer les différents paramètres de la figure de mérite. On rappelle que les alliages de tellure de bismuth présentent une forte anisotropie et que lors du test d'Harman effectué avec des échantillons préparés comme décrit ci-dessus, tous les paramètres sont évalués dans la direction d'extrusion.

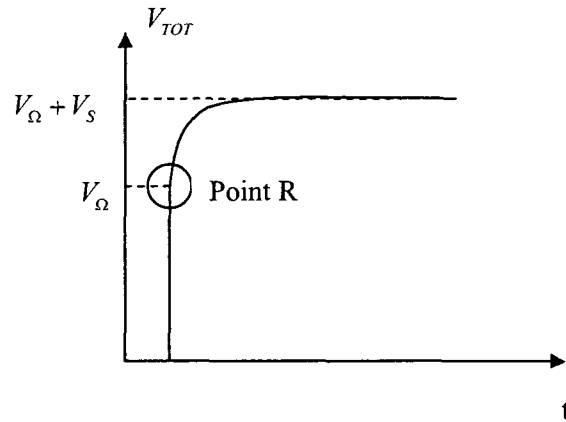


Fig. 3.5 : Décomposition de la réponse en tension à un échelon de courant en fonction du temps.

Il apparaît tout d'abord une réponse ohmique instantanée, notée V_{Ω} , liée à la résistance de l'échantillon R , puis on observe que la tension aux bornes de l'échantillon continue d'augmenter jusqu'à atteindre un régime stationnaire où elle prend la valeur $V_{TOT} = V_{\Omega} + V_S$. L'apparition de la tension V_S est liée à aux effets Seebeck et Peltier : initialement, le passage d'un courant I à travers l'échantillon fait apparaître une différence de température entre les deux côtés de l'échantillon (effet Peltier), et cette différence de température crée en retour une différence de potentiel V_S entre les deux faces de l'échantillon (effet Seebeck) dont la valeur est proportionnelle à la différence de température. Lorsque l'équilibre dynamique est atteint, la différence de température entre les deux faces est alors maximale et une localisation précise du point R pour lequel on observe une rupture de pente de la tension permet d'obtenir les valeurs de V_{Ω} et V_S . On a alors :

$$\left. \begin{aligned} V_{\Omega} &= RI = \frac{\rho L}{A} I \\ V_S &= \alpha \Delta T \end{aligned} \right\} \quad (3.1)$$

De plus, en régime stationnaire et en négligeant les pertes thermiques (ce qu'on compense en corrigeant les résultats obtenus par un facteur lié au système et dépendant de la température, obtenu empiriquement), on a :

$$\alpha IT = \lambda \Delta T \frac{A}{L} \quad (3.2)$$

Où L et A sont respectivement la longueur et la section de l'échantillon et ΔT est la différence de température de part et d'autre de celui-ci. Ceci permet d'obtenir la figure de mérite Z à partir des équations (3.1) et (3.2) :

$$V_{TOT} = \frac{\rho L I}{A} \left(1 + \frac{\alpha^2 T}{\rho \lambda} \right) = V_{\Omega} (1 + ZT) \quad (3.3)$$

D'où, on peut exprimer Z sous la forme simple :

$$Z = \frac{1}{T} \frac{V_S}{V_{\Omega}} \quad (3.4)$$

Pour éliminer le problème de l'asymétrie thermique du montage, il est nécessaire d'utiliser les valeurs de V_{Ω} et V_S obtenues au cours des quatre étapes visibles sur la figure 3.4. La valeur des paramètres recherchés est ensuite calculée comme suit :

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{V_{S \text{ moy}}}{\Delta T_{\text{moy}}} \\ Z &= \frac{1}{T} \frac{V_{S \text{ moy}}}{V_{\Omega \text{ moy}}} \\ \rho &= \frac{A}{IL} V_{\Omega \text{ moy}} \end{aligned} \right\} \quad (3.5) \quad \text{avec,} \quad \begin{aligned} V_{\Omega \text{ moy}} &= \frac{V_{\Omega 1} + V_{\Omega 2} + V_{\Omega 3} + V_{\Omega 4}}{4} \\ V_{S \text{ moy}} &= \frac{V_{S1} + V_{S2} + V_{S3} + V_{S4}}{4} \end{aligned}$$

La conductivité thermique est ensuite obtenue par calcul en utilisant les valeurs de Z , α et ρ .

L'incertitude sur les différents paramètres calculés propre au système de mesure est très faible, de l'ordre de 1% [7]. Néanmoins, l'incertitude principale sur les résultats est liée à la préparation de l'échantillon et à la qualité des contacts entre l'échantillon et les plaques de cuivre. Pour cette raison, il est difficile d'évaluer précisément la valeur relative de l'incertitude, mais il semble raisonnable de donner pour celle-ci une valeur de l'ordre de 5%.

Afin de caractériser les propriétés de l'échantillon à des températures différentes, le montage comporte deux cellules thermoélectriques montées en cascade sur lesquelles repose la face inférieure de l'échantillon et qui permettent de faire varier la température de mesure entre 200 K et 420 K.

3.2.2. Mesures d'effet Hall

La mesure par effet Hall est une technique de caractérisation courante qui permet d'obtenir la concentration de porteurs n d'un échantillon, et leur mobilité de Hall μ_{nH} , après avoir mesuré la résistivité de l'échantillon. Dans notre cas, la mesure de la résistivité préliminaire à la mesure d'effet Hall se fait par la technique de Van der Pauw [7]. Ces mesures sont effectuées sur des échantillons coupés à partir des échantillons utilisés pour le test d'Harman comme illustré sur la fig. 3.6, et un système de chauffage permet de balayer une large plage de température, de 15 K à 420 K. Cette section présente les points les plus importants des mesures d'effet Hall mais ne traite pas en détail du système de mesure ni de la préparation des échantillons. Pour plus de précisions, notamment sur l'appareillage, il est possible de consulter le mémoire de maîtrise de Pascal Fréchette [7].

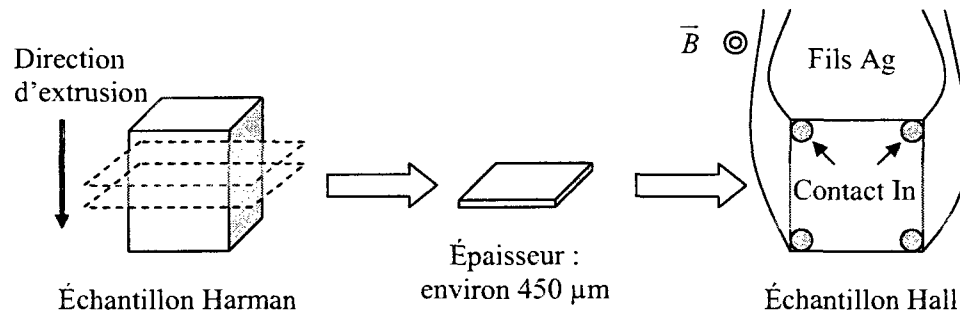


Fig. 3.6 : Préparation des échantillons pour les mesures d'effet Hall.

L'épaisseur typique d'un échantillon dans la direction perpendiculaire à la direction d'extrusion est de l'ordre de 450 μm . Quatre contacts d'indium sont déposés aux coins d'une des faces carrées de l'échantillon afin d'y braser des fils d'argent qui seront reliés au système de mesure.

Considérons un conducteur traversé par un courant électrique, et placé dans un champ magnétique dirigé perpendiculairement au courant. L'effet Hall consiste en l'apparition d'une différence de potentiel V_H dans la direction du produit vectoriel du courant I et du champ magnétique $\vec{B}$. Les mesures d'effet Hall permettent d'obtenir la constante de Hall R_H , définie comme :

$$R_H = \frac{\theta}{\sigma B} \quad (3.8)$$

Où θ est l'angle entre la direction du courant I et le champ à l'intérieur du matériau, $\vec{E} + \vec{E}_H$, et σ est la conductivité du matériau déterminée préalablement.

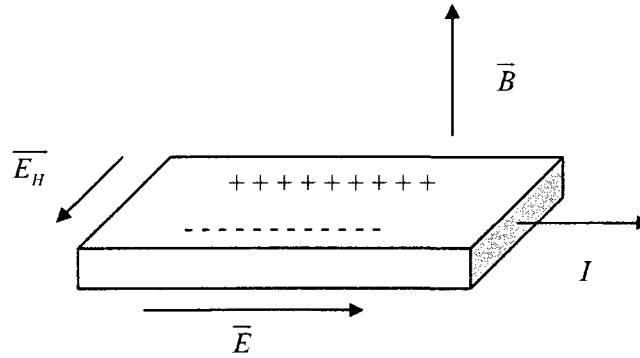


Fig. 3.7 : Illustration de l'effet Hall

Dans le cas où un type de porteur est majoritaire et de concentration notée n , on a alors les égalités suivantes:

$$R_H = \pm \frac{r_H}{nq} \quad (3.9)$$

$$\mu_{nH} = |R_H| \sigma = r_H \mu_n \quad (3.10)$$

Où r_H est le facteur de Hall, un facteur qui dépend des mécanismes de diffusion des porteurs ainsi que de la température et qui est souvent proche de l'unité. On voit donc que la mobilité de Hall peut être différente de la mobilité de dérive du fait de ce facteur. Cependant, l'écart entre ces deux mobilités peut être encore plus grand si aucun des deux types de porteurs n'est majoritaire, car dans ce cas la constante de Hall ne peut pas être simplifiée et s'écrit alors sous sa forme complète :

$$R_H^{mixte} = \frac{1}{q} \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{(p\mu_p + n\mu_n)^2} \quad (3.11)$$

Il est alors difficile de calculer la mobilité réelle des porteurs (la mobilité de dérive), et il est possible de faire une erreur en utilisant les équations (3.9) et (3.10) alors que la valeur de la constante de Hall mesurée est celle donnée par (3.11). Dans

la suite de notre travail, on a considéré que la mobilité mesurée par effet Hall pouvait être assimilée à la mobilité de dérive, ce qu'on justifie ci après.

Dans les alliages à base de tellure de bismuth, on peut considérer que la mobilité des électrons est environ 2 fois supérieure à celle des trous [1].

$$\mu_n \approx 2\mu_p \quad (3.12)$$

Considérons maintenant qu'il existe à une température donnée la relation suivante entre la concentration d'électrons et celle de trous :

$$p = \gamma n \quad (3.13)$$

A basse température, en régime extrinsèque, dans un alliage dopé de type n, la concentration de trous est quasiment négligeable devant celle d'électrons, et γ tend vers zéro. A haute température cependant, la concentration de trous augmente de façon non négligeable à mesure qu'on rentre dans le régime intrinsèque, et γ peut se rapprocher de l'unité. Si on utilise les relations (3.11), (3.12) et (3.13), on peut écrire les relations suivantes pour la constante de Hall et la conductivité électronique s'exprime comme suit:

$$R_H^{mixte} \approx \frac{\gamma - 4}{(\gamma + 2)^2} \frac{1}{qn} \quad (3.14)$$

$$\sigma^{mixte} = q(n\mu_n + p\mu_p) \approx \left(1 + \frac{\gamma}{2}\right) qn\mu_n \quad (3.15)$$

On cherche une condition portant sur γ qui assure que la valeur de μ_{nh} calculée par le programme de mesure à partir des expressions (3.9) et (3.10) diffère de la valeur réelle de la mobilité de dérive μ_n de moins de 10 % de cette dernière.

Ceci est équivalent à l'inégalité suivante :

$$0,9\mu_n \leq \mu_{nH} \leq 1,1\mu_n \quad (3.16)$$

Qu'on peut encore réécrire de façon équivalente, puisque la mobilité des porteurs est une grandeur non nulle et positive :

$$\left| \frac{\mu_{nH}}{\mu_n} - 1 \right| \leq 0,1 \quad (3.17)$$

Comme γ est compris entre 0 et 1, la relation (3.10) nous donne la quasi-égalité (3.18) qui montre accessoirement que la mobilité de Hall des électrons calculée est nécessairement inférieure à la mobilité de dérive des électrons.

$$\mu_{nH} = |R_H| \sigma^{mixte} \approx \frac{4-\gamma}{2(\gamma+2)} \mu_n \quad (3.18)$$

Finalement, la condition portant sur γ peut être obtenue à partir des équations (3.17) et (3.18). On doit donc avoir :

$$\gamma \leq 0,14 \quad (3.19)$$

Ceci signifie que tant que la concentration de trous est inférieure à 14 % de la concentration d'électrons libres dans l'alliage de tellure de bismuth, la valeur de la mobilité de Hall calculée peut être considérée égale à la mobilité de dérive avec une marge d'erreur de 10 %. L'équation (3.18) exprime par ailleurs le fait que plus la concentration de trous se rapprochera de la concentration d'électrons et plus la mobilité des électrons sera sous-estimée si on assimile μ_n à μ_{nH} .

Il est difficile de calculer précisément à quelle température les mesures d'effet Hall donneront des résultats ne répondant plus au critère choisi pour chaque

alliage étudié, en raison de l'absence de données simples concernant la largeur de la bande interdite et la densité d'états pour chaque composition d'alliage ainsi que du caractère anisotrope et texturé des matériaux extrudés.

Cependant, il est possible d'utiliser les graphiques de la valeur de la résistivité en fonction de la température obtenus lors du test d'Harman pour avoir une idée grossière de la température à laquelle la concentration de trous devient trop importante. En effet, la résistivité augmente linéairement avec la température dans le domaine extrinsèque jusqu'à ce qu'on observe un écart au comportement linéaire aux hautes températures à cause de l'apparition de trous, comme illustré sur la figure 3.8.

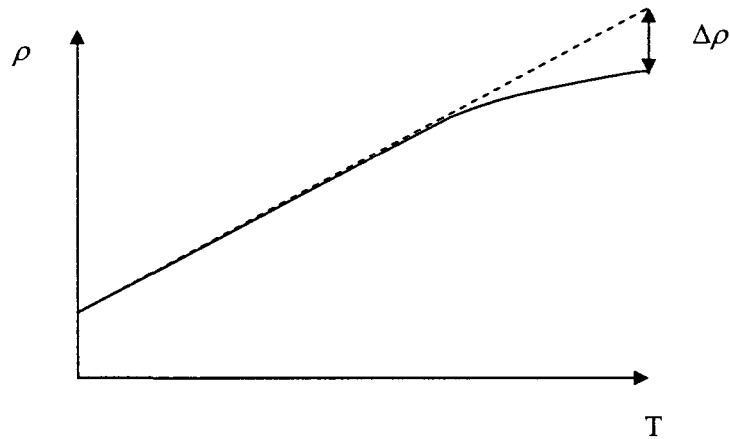


Fig. 3.8 : Écart de la résistivité au comportement linéaire dû à l'apparition de trous.

Si on reprend les hypothèses (3.12), (3.13) et l'expression (3.15) et qu'on considère que l'écart au comportement linéaire est seulement lié à l'apparition de trous en quantité non négligeable, il est alors possible de trouver un équivalent de la condition sur γ (3.19) portant cette fois sur $\Delta\rho$, qui est un paramètre très facile à obtenir par l'expérience. On a :

$$\Delta\rho = \rho^{el} - \rho^{mixte} = \frac{1}{qn\mu_n} \left(1 - \frac{1}{1 + \gamma/2} \right) \quad (3.20)$$

En notant ρ^{el} la contribution électronique à la résistivité. Si on utilise une valeur maximale autorisée pour γ de 14 %, on trouve alors la condition suivante pour $\Delta\rho$:

$$\Delta\rho = 0,06\rho^{el} \quad (3.21)$$

Finalement, on voit donc que pour que les mesures d'effet Hall soient directement valables avec une marge d'erreur de 10 %, il faut que l'écart de la résistivité à la linéarité soit de l'ordre de 6 %. Un calcul similaire montre que pour avoir une marge d'erreur de 20 % sur la mobilité, il faut que l'écart à la linéarité soit de 13 %. L'observation des données obtenues par le test d'Harman montre que la température à laquelle l'écart de ρ à la linéarité devient trop important varie d'un échantillon à l'autre, mais est généralement située entre 380 K et 400 K, ce qui nous permet de considérer que la valeur de la mobilité des porteurs calculée lors des mesures d'effet Hall peut être assimilée à la mobilité de dérive sur la quasi-totalité de la plage de température explorée, éventuellement à l'exception de la mesure réalisée à la plus haute température.

Il est important de noter qu'il existe un deuxième point problématique qui ne permet pas d'assimiler directement la mobilité mesurée à celle de l'échantillon, du fait de la technique de préparation de l'échantillon. Cependant, cet aspect se révèle facile à traiter par un calcul simple comme on le montre ci-dessous.

Pour des raisons de texture et de structure cristalline du matériau utilisé, il est impossible de couper des échantillons aussi minces que nécessaire dans la direction d'extrusion. Les mesures effectuées donneront donc les valeurs de la mobilité de Hall des porteurs ainsi que la résistivité du matériau dans un plan orthogonal à la direction d'extrusion, qui n'est pas le plan dans lequel les performances thermoélectriques sont optimales. Néanmoins, en utilisant les valeurs de la résistivité obtenues lors du test d'Harman et celles obtenues lors du test d'effet Hall, il est possible de calculer la

mobilité des porteurs dans la direction d'extrusion. En effet, la résistivité du matériau dans une direction donnée est reliée à la mobilité dans cette direction par la relation suivante :

$$\frac{1}{\rho} = qn\mu \quad (3.22)$$

D'où, la valeur de la mobilité dans la direction d'extrusion est donnée par :

$$\mu_{//} = \frac{\rho_{\perp}}{\rho_{//}} \mu_{\perp} \quad (3.23)$$

Où $\mu_{//}$ et $\rho_{//}$ notent la mobilité et la résistivité dans la direction d'extrusion et $\mu_{\perp}$ et $\rho_{\perp}$ la mobilité et la résistivité mesurées perpendiculairement à la direction d'extrusion (test d'effet Hall).

Chapitre 4 : Article présenté au Journal of Electronic Materials, “Extruded Bismuth Telluride Based N-type Alloys for Waste Heat Thermoelectric Recovery Applications”

4.1 Introduction

L'article suivant a été soumis au cours de l'été 2008 au Journal of Electronic Materials, qui comporte un comité de lecture, et a été accepté à la publication en janvier 2009. Cet article a été produit préalablement à notre participation à la 27^{ème} conférence internationale sur la thermoélectricité (ICT 2008) qui a eu lieu à Corvallis et à laquelle nous avons été conviés à participer sous la forme d'une présentation orale.

Il présente de façon synthétique l'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de cette maîtrise depuis janvier 2007, dont l'objectif est de déterminer la composition optimale des alliages de composition générique $(Bi_{1-x}Sb_x)_2(Te_{1-y}Se_y)_3$ pour des applications de génération d'énergie par récupération de chaleur au-dessus de la température de la pièce. Pour cette étude, on se limitera à des alliages de type n dont la composition est située dans la gamme $0 \leq x, y \leq 0,1$, et à des températures variant entre la température de la pièce et 420 K.

En tout premier lieu, l'article expose brièvement l'ensemble des méthodes expérimentales utilisées, aussi bien pour la production d'alliage par extrusion que pour la caractérisation des matériaux obtenus. Le principal point abordé par la suite est la comparaison des figures de mérite ZT pour les différents alliages produits et la détermination d'un alliage de composition optimale. On met en évidence la nécessité de comparer des valeurs moyennes de la figure de mérite calculées sur un intervalle de température approprié. Ceci permet de tenir compte du fait que les modules de génération d'énergie fonctionnent dans des conditions où on impose une différence de température supérieure à 100 K entre leurs deux faces alors que la valeur de la figure de mérite varie fortement avec la température sur une échelle de quelques

dizaines de Kelvins, et qu'un alliage présentant de bonnes propriétés thermoélectriques à une température donnée ne sera pas nécessairement performant à une température différente. Par ailleurs, il est plus représentatif de comparer la figure de mérite adimensionnelle ZT que la figure de mérite Z , du fait que c'est la première qui intervient directement dans l'expression du rendement d'un thermocouple générateur donnée en (1.19).

On présente ensuite une analyse de l'ensemble des propriétés thermoélectriques mesurées pour les différentes compositions étudiées. L'objectif de cette analyse étant de montrer la possibilité d'optimiser chacun de ces paramètres, dont l'influence sur la figure de mérite est immédiate, dans le but de maximiser celle-ci.

On expose ainsi le comportement de la mobilité des porteurs, qui décroît avec l'addition d'éléments de substitution dans l'alliage, conformément aux études effectuées précédemment. Dans cette section, on discute rapidement du paramètre r , qui est simplement relié au paramètre de diffusion s par la relation $r = s - 1$. On détaille ensuite l'évolution de la conductivité thermique du réseau après avoir souligné l'impossibilité de calculer celle-ci en utilisant uniquement la loi de Wiedemann-Franz pour calculer la conductivité thermique liée aux porteurs. On évoque également de façon succincte l'influence de la concentration de porteurs sur la position en température du maximum de performance ZT . Enfin, on discute du comportement du ratio de la mobilité divisée par la conductivité thermique du réseau, qui est représentatif des performances de l'alliage indépendamment de l'influence des porteurs. En effet, on cherche à avoir des alliages présentant en même temps une mobilité des porteurs maximale et une conductivité thermique du réseau minimale, d'où la pertinence d'examiner un tel ratio. Par ailleurs la composition de l'alliage possédant le ratio μ/λ_r le plus élevé est très proche de la composition de l'alliage possédant la figure de mérite moyenne la plus élevée.

Finalement, en plus de donner les résultats de l'étude des performances thermoélectriques des alliages à base de tellure de bismuth, cet article constitue un bon point de départ à la réflexion tournée autour de l'optimisation des différents paramètres intervenant dans la maximisation de la figure de mérite adimensionnelle ZT . Il est complété par le chapitre 5 qui détaille de façon plus approfondie les différents points cités ci-dessus.

4.2 Article

Extruded Bismuth Telluride Based n -type Alloys for Waste Heat Thermoelectric Recovery Applications

C. André, D. Vasilevskiy, S. Turenne, R.A. Masut

*École Polytechnique de Montréal, C.P. 6079, Succ. Centre-Ville, Montréal (Québec),
H3C 3A7, Canada*

Abstract

Thermoelectric (TE) generator modules for a number of waste heat recovery applications are required to operate between room temperature and 500 K, a temperature range for which the composition of bismuth telluride based alloys needs to be adjusted to optimize performance. In particular n -type alloys do not perform as well as p -type and require a more systematic study. We have produced, by mechanical alloying followed by hot extrusion, $(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{(1-y)}\text{Se}_y)_3$ alloys, within the range $0 \leq x, y \leq 0.1$, with fixed carrier concentration ($n = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) to optimize their TE performance in the temperature range 300-420 K. The optimum composition has been identified to be $x = 0.03$ and $y = 0.07$, which is very close to the composition that also maximizes the ratio of the electron mobility to the lattice component of the thermal conductivity. The optimized alloy performance can be further increased by adjusting the carrier concentration.

Introduction

As the cost of energy increases efforts are carried out to discover and exploit all available sources of power, including waste heat from a multiplicity of sources such as car engines, industrial furnaces, steam power plants, domestic boilers, etc [37-40].

Thermoelectric (TE) materials allow the conversion of a thermal flux into an electromotive force (EMF) by the Seebeck effect, and can thus be exploited for the production of electricity. Any given application has an associated set of operating conditions, such as the limiting temperatures, so it becomes important to determine the material which offers the best TE performance for the application of interest, taking into account that TE properties may vary strongly with temperature. For instance SiGe alloys which are efficient at high temperatures (1200 K) are far from being a good choice at room temperature where other materials such as Bi_2Te_3 are more efficient. Bismuth telluride quaternary alloys are small bandgap semiconductors that have demonstrated convenient properties for waste heat recovery in temperature ranges not far from room temperature and could be used for thermoelectric generators (TEG) for many emerging applications, as for example identification tags requiring low power emitters, or exhaust heat from domestic heating systems.

With some of these applications in mind, our research aim is to optimize the TE performance of $(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{(1-y)}\text{Se}_y)_3$ n-type semiconductor alloys with $0 \leq x \leq 0.1$ and $0 \leq y \leq 0.1$ for power generation applications at temperatures between room temperature and 420 K. These conditions correspond closely to what would be expected for applications of TE power generation using domestic heating systems. The dimensionless figure of merit ZT (with $Z = \alpha^2 / \lambda \rho$ where α is the Seebeck coefficient, λ is the thermal conductivity and ρ is the electronic resistivity, T is the temperature in °K) is commonly admitted to be representative of the material TE performance and will be used here to compare our quaternary materials within

the chosen composition range. Our alloys are elaborated by powder mechanical alloying followed by hot extrusion and are therefore polycrystalline and textured, in contrast to commonly used directionally solidified materials with large crystal grains. Following this approach we can produce alloys with various stoichiometries and obtain materials with equivalent TE properties ($ZT \sim 1$) and superior mechanical properties than those of commonly used materials. This is particularly important for power generation modules which have to withstand large thermo-mechanical stresses due to the important temperature gradients necessary to reach high power densities. Actually, the EMF produced by a TEG is proportional to the difference of temperature between the hot side and the cold side of the device and for a given temperature difference the electric current (and power) produced increases when the length of the TE module legs decreases, which results in higher temperature gradients [4].

In this paper we will present measurements of the figure of merit, the carriers' Hall mobility and the thermal conductivity for a number of quaternaries covering the desired temperature and composition ranges, synthesized with a fixed value of the electron concentration $n = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Since these measurements show that Z and ZT undergo important variations between room temperature and 420 K, we will also analyze the average of the ZT product in the 300–420 K range. Our analysis shows that the average dimensionless figure of merit reaches a maximum of 0.93 for a composition $x = 0.03$ (antimony) and $y = 0.07$ (selenium). We will also show that the lattice thermal conductivity of the alloy, deduced from our measurement applying the Wiedemann-Franz law, reaches a minimum for a composition $x = 0.05$ and $y = 0.07$, at 300 K, while the Hall mobility of the charge carriers decreases monotonically with the introduction of substitution elements. For the optimized composition, a study of the influence of the carriers' concentration on ZT gives a maximum performance at a concentration of $3.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Experimental procedure

Materials synthesis by powder metallurgy

We produce, under an inert argon atmosphere, a powder of a quaternary alloy by a mechanical alloying process starting from pure elements pellets to which antimony iodide is added to adjust the doping level. The stoichiometry is obtained by weighing the pure elements at the beginning of the process. The amount of dopant is determined to obtain a carrier concentration of $n = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ at room temperature. The powder is sieved to eliminate the biggest grains which can create centers of stress concentration in the material. The alloyed powder is then extruded at high temperature to obtain a 40 cm long rod with circular cross section (2.54 cm diameter) of polycrystalline and textured material with a grain size of 1 to 5 μm [5, 6]. It is useful to recall that bismuth telluride alloys have a rhombohedral crystal structure of the space group (R3m) which can be more easily represented by a hexagonal cell formed by a stack of layers (basal planes) orthogonal to the c-axis. For this reason bismuth telluride alloys show highly anisotropic mechanical and thermoelectric properties. In the extruded materials, the basal planes are aligned parallel to the extrusion direction and the c-axis is perpendicular to the extrusion axis, with better TE performances in the extrusion direction. This production method allows us to obtain alloys with room temperature figures of merit Z up to $2.8 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ for N-type and $3.2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ for P-type.

Measurements of thermoelectric properties

We use the Harman method to measure the figure of merit Z in a temperature range from 200 to 420 K. The samples for the Harman test are cubic with a 5 mm side and the TE properties are characterized along the extrusion direction. A 5 μm thick layer of nickel is electro-deposited on the two opposite faces of the cube which are perpendicular to the extrusion direction. Without this layer we would not be able to weld the sample to the conductors of the measurement system as the PbSn welding

alloy does not adhere on the TE alloy [41]. Conveniently, the nickel layer also constitutes a diffusion barrier to tin and lead. All the samples are cut at the same position in the rod to eliminate any possible variations in the TE properties along the same rod. Since Harman's test involves temperature measurements, it is performed under vacuum to minimize the thermal conductivity of the surrounding medium, thus avoiding any significant parasitic thermal conduction. Z , α and ρ are directly measured during the test and λ is calculated from the figure of merit. The measurement uncertainty due to the system is less than 1.5 % but the total uncertainty should be considered to be slightly superior due to the variability inherent in the sample preparation process.

Hall Effect measurements

For each alloy composition, we have used the Harman's sample to perform Van der Pauw-Hall measurements after cutting them with a diamond blade in 500 μm thick slices perpendicular to the extrusion direction. We thus obtain the carrier concentration, the resistivity and the Hall mobility in a direction orthogonal to the extrusion direction. Carrier mobility in the extrusion direction can be calculated from the values of the resistivity in the extrusion direction, obtained with the Harman's test, and the equation $\mu = 1/\rho q n$. Hall measurements have been performed on a wide range of temperatures, from 15 K to 420 K under a 0.6 T magnetic field.

Results

Thermoelectric performance

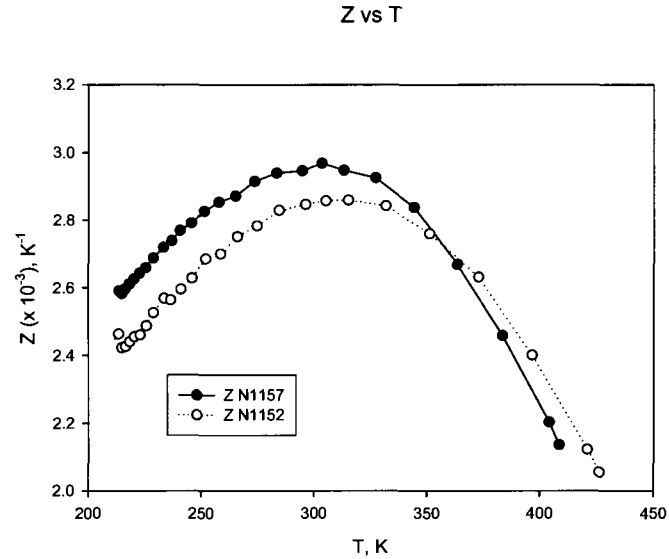


Fig 4.1: Temperature dependence of the figure of merit Z for two alloy compositions, N1152 $(\text{Bi}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})_2(\text{Te}_{0.93}\text{Se}_{0.07})_3$ and N1157 $(\text{Bi}_{0.97}\text{Sb}_{0.03})_2(\text{Te}_{0.93}\text{Se}_{0.07})_3$.

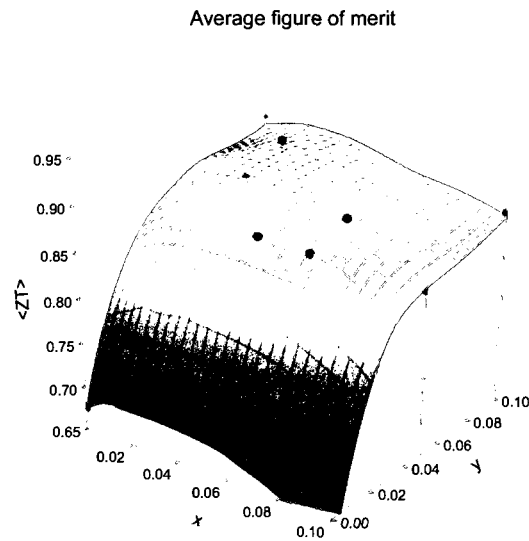


Fig 4.2: $\langle ZT \rangle$ dependence on the alloy composition in antimony and selenium. The average value of ZT was calculated between 295 K and 420 K to best represent the operating conditions of a TEG in this range.

Figure 4.1 shows the temperature dependence of the measured figure of merit Z for two different alloy samples, with the indicated Sb and Se compositions. Harman's measurements show that Z , and also ZT , undergo important variations between room temperature and 420 K, which is the targeted temperature range for the TEG applications considered with these alloys. The position of the maximum changes with the alloy composition and we can notice that neither alloy shows the best thermoelectric performances over the whole range of temperatures. Alloys with better performances at room temperature show weaker performances at higher temperature and *vice-versa*. For these reasons, an examination of the dimensionless figure of merit at a given temperature is not sufficient to compare the performances of thermoelectric alloys for TEG applications in a given temperature range. It is more adequate to compare the average value of ZT on an appropriate interval. Figure 4.2 shows the $\langle ZT \rangle$ dependence with variations of the alloy composition in antimony and selenium, where:

$$\langle ZT \rangle = \frac{1}{T_H - T_C} \int_{T_C}^{T_H} Z(T) T dT \quad \text{with } T_H = 420 \text{ K and } T_C = 295 \text{ K} .$$

In this Figure we present the experimental results, a total of 15 samples, from which only 6 symbols are visible, as they are above the extrapolated surface showing the general tendencies. Note that the absence of experimental points with very low values of x and y (except $x = y = 0$) does not allow a precise interpolation in this region of compositions near the binary alloy.

The average $\langle ZT \rangle$ values thus calculated shows a local maximum of 0.93 for a composition of $x = 0.03$ and $y = 0.07$. The performance surface does not show a sharp maximum so that the TE performances of alloys with nearby compositions are comparable to those of the optimum alloy. This feature indicates that for TEG applications in this temperature range, the requirements on composition are not very strict, on condition that stoichiometry requirements are satisfied.

Hall Mobility

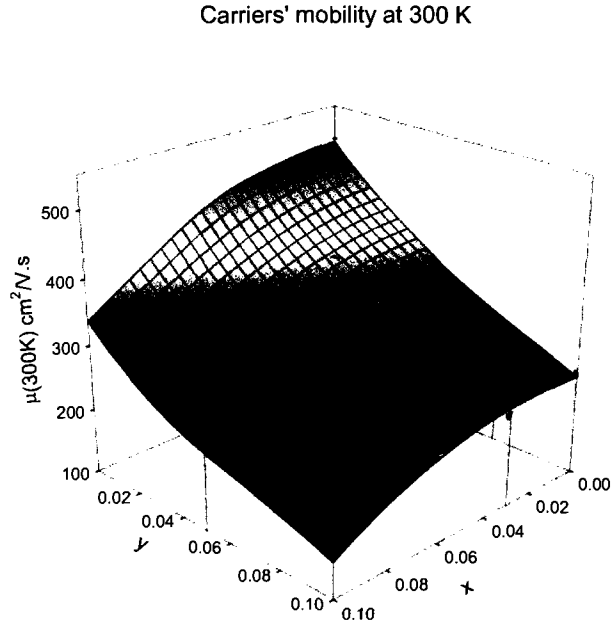


Fig 4.3: Carriers' Hall mobility at 300 K. The decrease in mobility with the increase of substitution elements is due to alloy scattering. The extrapolated surface is obtained from 15 experimental points, only 8 of which are visible (in solid black)

Figure 4.3 presents a 3D graph showing variations in the Hall mobility of the carriers at 300K for different compositions of the alloy. Introduction of Sb and Se in the alloy has a negative impact on the mobility as one observes a monotonic decrease with the introduction of these elements. The electron mobility falls from $503 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ for pure Bi_2Te_3 to $164 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ for $(\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1})_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ at 300 K. Furthermore, it also decreases with a temperature increase mainly due to phonon scattering.

Lattice contribution to the thermal conductivity

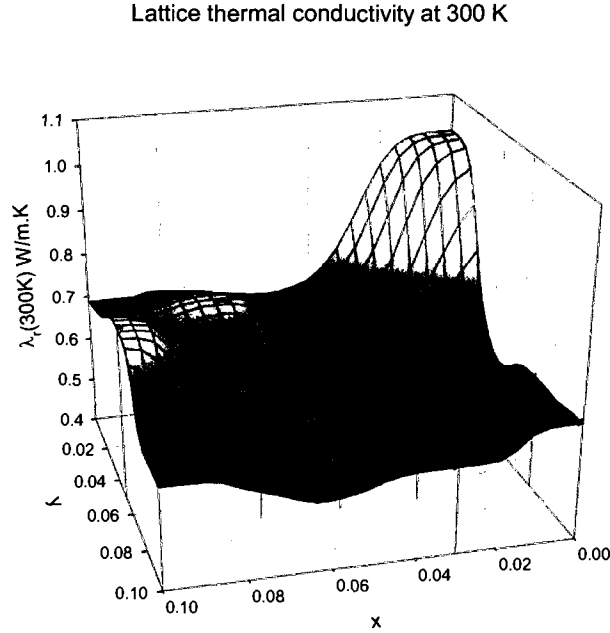


Fig 4.4: Calculated lattice thermal conductivity at 300 K. The Wiedemann-Franz law was used at low temperatures to determine the carriers' contribution to the thermal conductivity and the lattice thermal conductivity was assumed linear in $1/T$.

To achieve a high ZT , thermoelectric materials must have a low thermal conductivity. Harman's test only allows the measurement of the total thermal conductivity $\lambda = \lambda_l + \lambda_c$ where λ_l is the lattice contribution and λ_c is the carrier contribution to the thermal conductivity. We focus on the impact of the introduction of Sb and Se on the lattice thermal conductivity λ_l since the carrier contribution to the thermal conductivity is directly related to the carrier concentration and mobility. Determination of λ_l in the whole temperature range from 200 to 420 K is not a simple problem except at low temperatures, where λ_c is usually calculated in a first approximation from the Wiedemann-Franz law and then subtracted to the measured value of λ to obtain λ_l . For every sample we have noticed a sharp rise in the thermal conductivity above the room temperature which is believed to originate from energy transport by ambipolar diffusion [15]. This phenomenon becomes more

important as the temperature increases and is not taken into account by the Wiedemann-Franz law.

Accordingly, we have analyzed the data obtained at low temperature using the Wiedemann-Franz law to isolate λ_c and λ_f from λ at low temperatures. For a heavily doped semiconductor, the Lorenz number depends on the position of the Fermi level and can be calculated by using the Fermi-Dirac integrals [2]. However, this precise calculation is not very useful in the case of extruded bismuth telluride as we do not know the exact position of the Fermi level and the detailed texture of the material. For these reasons we use the value of the Lorenz number for metals,

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{q} \right)^2 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}, \text{ which may be higher than the (unknown)}$$

value for our case of a degenerated semiconductor. This may lead to a slight underestimation of the lattice thermal conductivity. Nevertheless, as the position of the Fermi level and the conductivity of the different studied samples are very similar, this possible underestimation should not pose a problem when comparing the thermal conductivities of the samples to determine which one shows the lowest lattice thermal conductivity. Thus, even if actual values are slightly underestimated, the predicted trends are expected to be correct.

Under room temperature λ_f is expected to vary linearly in $1/T$. We then need to assume that λ_f remains linear in $1/T$ throughout the temperature range to obtain λ_c at higher temperatures. For the values of λ_f at room temperature, to be presented here, this calculation has only a minor impact, but it becomes more significant at higher temperatures.

We plotted in Figure 4.4 the variation of λ_f as a function of the alloy composition at 300 K. Not surprisingly, pure Bi_2Te_3 demonstrates the higher thermal conductivity of the alloy in the composition range that we studied. However, in this range of composition, we also notice the existence of a minimum in λ_f . This

minimum is wide and is reached for a composition near $x = 0.05$ (Sb) and $y = 0.07$ (Se). The value of λ_l for this composition falls to $0.46 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$, whereas λ_l reaches $1.02 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ for pure Bi_2Te_3 . The values of total thermal conductivity at 300 K for these two alloys are respectively $1.12 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ and $1.76 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$. One can clearly notice an increase in λ_l beyond the minimum with the addition of Se or Sb even though measurements on a wider range of alloy compositions would be necessary to accurately determine the behaviour of λ_l at higher concentrations of substitution elements.

Effect of the carrier concentration on the figure of merit at fixed alloy composition

Our study on the optimization of the alloy composition presented so far has been carried out at a constant carrier concentration. In order to assess the effect of the carrier concentration on the figure of merit, we produced a series of samples at the optimized alloy composition, where the carrier concentration was varied from $n = 1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ to $n = 3.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. We have observed that variations in carrier concentration generally lead to small variations in the maximal value reached by Z whereas the temperature at which this maximum occurs may strongly vary. The maximum value reached by the product ZT increases with carrier concentration up to an optimal concentration. We plot in Figure 6 the maximum measured value of the product ZT for different carrier concentrations in the $(\text{Bi}_{0.97}\text{Sb}_{0.03})_2(\text{Te}_{0.93}\text{Se}_{0.07})_3$ alloy normalised by the highest measured ZT value, which is reached at $3.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ for this alloy.

Discussions

Mobility

In accordance with what is expected in alloys, the mobility of the carriers strongly decreases when the quantity of substitution elements increases mainly due to alloy scattering. The predominant scattering mechanism above room temperature is related to acoustic phonons, which intensifies as the temperature increases, leading to a temperature dependence of the mobility as $\mu \propto T^r$, where the parameter $r = -3/2$ is predicted. However, the observed values of r from the experimental Hall mobility are usually inferior to $-3/2$, most of them being rather close to -2 (in our case, for the 15 samples studied $-2.3 \leq r \leq -1.7$). This increase in the absolute value of the scattering parameter r can be attributed to the influence of holes generated at high temperatures when approaching the intrinsic regime of these low-gap semiconductors. A more complete analysis of the temperature dependence of mobility would also require considering the effects of ionized impurities, alloy scattering and interband scattering, which is not the objective of this paper. An appropriate formalism has been developed to quantify the influence of these different scattering mechanisms in semiconductors and successfully applied to bismuth telluride alloys at temperatures below the room temperature [42]. Detailed analysis at higher temperatures requires parameters which are not yet well known in these highly degenerate alloys. This usually leads to the use of an empirical effective scattering parameter r , which according to theory also affects the Seebeck coefficient.

Our objective here is to contrast the optimization based on the analysis of the dimensionless average figure of merit with that of a simpler evaluation of the ratio of the mobility to the lattice thermal conductivity as will be done below.

Lattice thermal conductivity

The isovalent substitution of Sb and Se in Bi_2Te_3 solid solutions leads to a decrease in λ_l compared to pure Bi_2Te_3 . These substitutions aim to significantly reduce the lattice thermal conductivity while minimally affecting the mobility of the charge carriers. For this reason the substitution elements are chosen to have the same valence structure as the initial elements but with a different mass. This introduces a major disturbance in phonon propagation, while the effect for electron transport is less significant, particularly at larger temperatures where phonon scattering is already expected to be the dominant mechanism limiting the mobility. At 300 K, the analysis of our data has shown that λ_l reaches a wide minimum for a composition around $x = 0.05$ (Sb) and $y = 0.07$ (Se). Furthermore, the position of this minimum varies weakly with the temperature. In order to understand why there is a minimum, we recall that Sb_2Te_3 has a higher lattice thermal conductivity than Bi_2Te_3 . Thus, even if the addition of a small amount of Sb in Bi_2Te_3 leads to a ternary alloy with a decreased value of λ_l because Sb introduces phonon scattering disorder in the lattice, eventually λ_l must increase as the amount of Sb increases towards pure Sb_2Te_3 . The impact of the addition of Se on λ_l is probably similar as Bi_2Se_3 also has a higher lattice thermal conductivity than Bi_2Te_3 . A similar conclusion has already been reported by Kutasov and Luk'yanova [43] who suggested that the existence of a minimum in λ_l is due to complete substitution of Te^2 atoms in the five-layer packet $\text{Te}^1\text{-Bi-Te}^2\text{-Bi-Te}^1$ by Se atoms in $\text{Bi}_2(\text{Te}_{(1-y)}\text{Se}_y)_3$ solid solutions leading to a minimum in λ_l reached for a composition of around 30% Se. We presume that the presence of antimony in the alloy is likely to modify the composition for which a minimum is reached. Further experiments are required on a wider range of compositions to better understand the effects of isovalent substitution on the lattice thermal conductivity in $(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{(1-y)}\text{Se}_y)_3$ alloys. It would be particularly

useful to determine the bowing parameter of lattice thermal conductivity for $\text{Bi}_2(\text{Te}_{(1-y)}\text{Se}_y)_3$ and $(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ pseudo ternary alloys.

Analysis of the μ/λ_l ratio

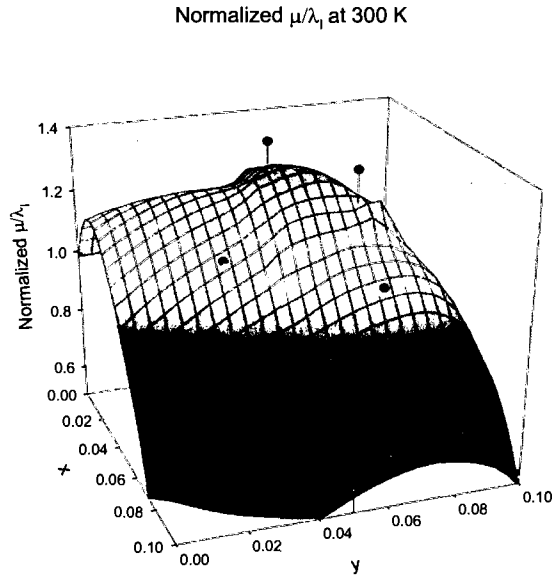


Fig 4.5: μ/λ_l ratio normalized by the value of μ/λ_l for pure Bi_2Te_3 . This ratio expresses the impact on the lattice of isovalent substitution in Bi_2Te_3 solid solutions.

The gain approaches 40% for $x = 0.04$ (Sb) and $y = 0.06$ (Se).

Addition of Sb and Se in Bi_2Te_3 alloys entails a decrease in both the mobility of the carriers and the lattice thermal conductivity compared to the pure alloy. The first effect has a negative impact on ZT whereas the second one has a positive impact, justifying the existence of an optimal composition resulting on a compromise between these two antinomic effects. We can evaluate the global impact of substitution elements on the lattice via the ratio μ/λ_l which is expected to be maximal to obtain a high figure of merit. Figure 5 shows the μ/λ_l ratio normalized by the value of this ratio for pure Bi_2Te_3 . The normalized μ/λ_l ratio at 300 K presents a maximum value of 1.4 (a significant 40% increase) for

$x = 0.04$ (Sb) and $y = 0.06$ (Se). The position of this maximum does not vary noticeably with the temperature in a range from room temperature to 420 K. The composition for which a maximum is reached for $\langle ZT \rangle$ is very close while not exactly the same as the optimal composition observed for the μ/λ_i ratio. In any case, one should not necessarily expect to find exactly the same optimal composition for these two quantities as other parameters that we did not take into account may influence ZT . One such parameter is the position of the Fermi level relative to the band minimum, which affects the Seebeck coefficient. Since this contribution depends on the carrier concentration, which we chose to maintain constant, it is not expected to significantly vary in our samples, except for possible variations in the density of state effective masses. Another one is the contribution of the carriers to the thermal conductivity which decreases with increasing temperature in the extrinsic domain. This decrease with increasing temperature will reach a minimum at the onset of the intrinsic regime and then rises quickly due to the ambipolar contribution to energy transport. Variations in the ambipolar contribution of the carriers to thermal energy transport with alloy composition are more difficult to evaluate, and will not be further considered here.

Effect of the carrier concentration

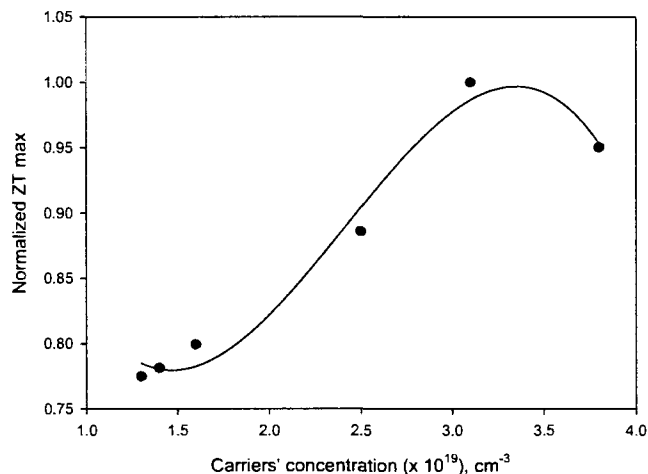


Fig 4.6: Evolution of the normalized maximum of the product ZT with carrier concentration for the $(\text{Bi}_{0.97}\text{Sb}_{0.03})_2(\text{Te}_{0.93}\text{Se}_{0.07})_3$ alloy. For the less doped alloy, the maximal ZT value occurs at 300 K whereas it occurs at 380 K for the most doped alloy in the series.

Our study on alloy optimization was first carried out at a constant carrier concentration. Since this parameter influences the Seebeck coefficient, the thermal conductivity and of course the resistivity of the material [3] it is not surprising that it also plays a major role in the achievement of a high ZT . Our results shown in Figure 4.6 confirm that the carrier concentration also has to be optimized in order to obtain the best thermoelectric performances for TEG. For TEG modules in waste heat recovery application we recommend a higher carrier concentration near $3.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ for the n-type optimized alloys.

Conclusion

We studied the thermoelectric properties of $(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{(1-y)}\text{Se}_y)_3$ alloys for $0 \leq x \leq 0.1$ and $0 \leq y \leq 0.1$ at a fixed carrier concentration. In this range of compositions, the carrier mobility decreases monotonically with the addition of substitution elements due to alloy scattering and we observe a minimum of $0.465 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ in the lattice thermal conductivity for $x = 0.05$ (Sb) and $y = 0.07$ (Se) at 300 K, which is about a factor of two smaller than the value measured for pure Bi_2Te_3 at the same temperature. The performance of the alloy at a fixed carrier concentration can be evaluated through the normalized ratio μ/λ_l which shows a maximum of 1.4 at 300 K for $x = 0.04$ (Sb) and $y = 0.06$ (Se). The position of this maximum varies little with temperature up to 420 K. The average $\langle ZT \rangle$ reaches an optimal value of 0.93 for a composition $x = 0.03$ (Sb) and $y = 0.07$ (Se), which is the recommended composition when using these alloys for TEG modules between 300 and 420 K. Given the width of this maximum, small variations in the composition of the alloy will still give similar thermoelectric performances. Higher values of ZT thermoelectric performances may be obtained by increasing the carrier concentration, yet there are limits to this increase and the particular applications objectives have to be considered to adequately choose this parameter. Since extruded alloys with the compositions studied demonstrate mechanical properties 2 to 3 times superior to those of conventionally grown materials, they are particularly suited for waste heat thermoelectric recovery applications for modest high temperature operations. Their optimized mechanical properties and convenient thermoelectric performance will allow the manufacture of thinner TEG modules with higher specific power density using a reduced amount of expensive thermoelectric materials.

Acknowledgements

The financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) through the Strategic Research Program is gratefully acknowledged.

4.3 Conclusion

Il a été établi dans la littérature que les propriétés thermoélectriques du tellure de bismuth peuvent être améliorées de façon remarquable par l'addition de faibles quantités de sélénium et d'antimoine. Or, il n'existe pas d'étude proposant une composition d'alliage optimale pour des applications de génération d'énergie, c'est-à-dire, une composition d'alliage qui maximiserait le rendement d'un module thermoélectrique dans des conditions données. L'absence de données à ce sujet est tout simplement liée à la difficulté de produire des alliages de compositions proches, mais néanmoins différentes, avec les méthodes de production conventionnelles des alliages à base de tellure de bismuth.

Cet article vient donc compléter la littérature à ce sujet en proposant une étude exhaustive de la figure de mérite ZT , de la conductivité thermique et de la mobilité des porteurs pour une vaste famille d'alliages. L'utilisation d'une technique de métallurgie des poudres combinée à une extrusion à chaud nous a permis de produire toute une famille d'alliages de composition $(Bi_{1-x}Sb_x)_2(Te_{1-y}Se_y)_3$ avec $0 \leq x, y \leq 0,1$. Nous avons donc pu mesurer les propriétés de ceux-ci de façon à déterminer de façon systématique quelle composition doit être utilisée pour maximiser le rendement des modules dans des applications de génération d'énergie entre la température de la pièce et 420 K.

Nous avons utilisé comme critère d'optimisation la maximisation de la valeur moyenne prise par ZT sur l'intervalle de température $295 \leq T(K) \leq 420$ pour obtenir comme composition optimale $(Bi_{0,97}Sb_{0,03})_2(Te_{0,93}Se_{0,07})_3$, qui permet d'atteindre une

figure de mérite moyenne $\langle ZT \rangle = 0,93$, ce qui représente une augmentation de 39 % par rapport au Bi_2Te_3 pour lequel on a $\langle ZT \rangle = 0,67$. On peut par ailleurs constater que l'utilisation d'un critère d'optimisation différent, la maximisation du ratio de la mobilité divisée par la conductivité thermique du réseau conduit à l'obtention d'une composition optimale quasi identique de $(Bi_{0,96}Sb_{0,04})_2(Te_{0,94}Se_{0,06})_3$ pour laquelle on observe une augmentation, comparable, de 40 % entre le ratio de μ/λ_l pour cet alliage et celui du Bi_2Te_3 . On a de plus mis en évidence que pour la gamme de température considérée, il est possible d'augmenter la valeur de la figure de mérite de l'alliage de composition optimale en augmentant la concentration de porteur de façon à atteindre une concentration de $n = 3,2 \times 10^{19} cm^{-3}$ à la température de la pièce.

Les simulations effectuées au laboratoire par Thibaut Clin, ont démontré qu'à partir de tels matériaux, il est possible de réaliser des modules de génération d'énergie possédant une densité de puissance atteignant $2,7 W.cm^{-2}$ pour un écart de température de 130 K entre le côté froid et le côté chaud du module.

Chapitre 5 : Résultats complémentaires et discussion générale

5.1 Influence de la concentration de porteurs

On a déterminé dans l'article au moyen du calcul de la valeur moyenne de ZT que l'alliage présentant les meilleures performances pour être utilisé dans une cellule thermoélectrique fonctionnant entre la température de la pièce et 420 K est l'alliage de composition $(Bi_{0,97}Sb_{0,03})_2(Te_{0,93}Se_{0,07})_3$. Jusqu'à présent, on a utilisé des résultats obtenus à partir d'alliages ayant des concentrations de porteurs identiques, de l'ordre de $2,0 \times 10^{19} cm^{-3}$ à la température de la pièce.

Dans le but de maximiser l'efficacité de cet alliage, il est possible de modifier la quantité de dopant ajouté aux éléments purs lors de la synthèse de la poudre afin de faire varier la concentration de porteurs. En recueillant les résultats obtenus avec des alliages identiques, mais ayant des concentrations de porteurs différentes, on est capable de proposer une composition pour produire un matériau complètement optimisé pour l'application souhaitée.

Pour cette étude, nous avons produit six tiges d'alliage de composition $(Bi_{0,97}Sb_{0,03})_2(Te_{0,93}Se_{0,07})_3$ dans lesquelles nous avons fait varier la concentration de porteurs entre $1,3 \times 10^{19} cm^{-3}$ à la température de la pièce, ce qui correspond à la concentration de porteurs existant initialement dans un alliage non dopé et $3,8 \times 10^{19} cm^{-3}$ à la température de la pièce, ce qui correspond à un alliage dont le dopage est déjà supérieur à la valeur optimale.

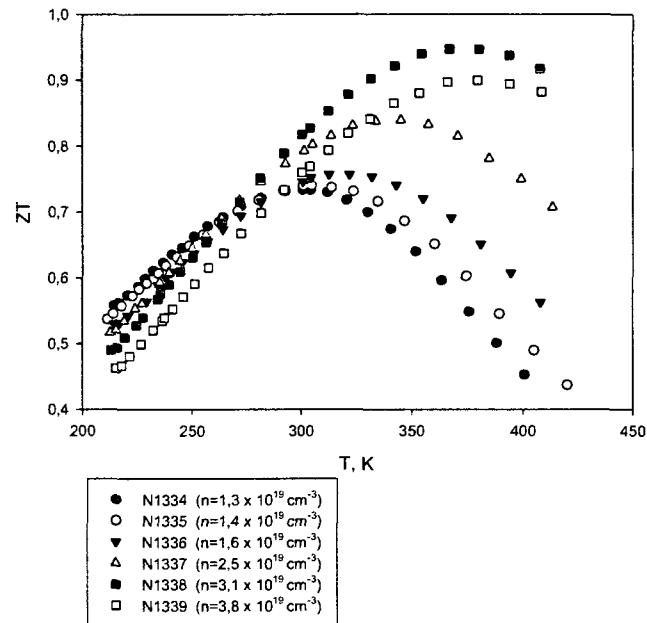


Fig. 5.1 : Figure de mérite adimensionnelle de l'alliage $(\text{Bi}_{0.97}\text{Sb}_{0.03})_2(\text{Te}_{0.93}\text{Se}_{0.07})_3$ pour différentes concentrations de porteurs mesurées à la température de la pièce.

Les résultats de cette série relatifs à la figure de mérite adimensionnelle sont présentés sur la figure 5.1. En dessous de la température de la pièce, ce sont les alliages les moins dopés qui sont le plus performants. Au-dessus de la température de la pièce, qui est le domaine de température qui nous intéresse, la figure de mérite adimensionnelle ZT augmente au fur et à mesure que la concentration de porteurs augmente jusqu'à atteindre un maximum de performance au-delà duquel l'augmentation de la concentration de porteurs entraîne une baisse de la figure de mérite. Cette baisse est liée à plusieurs facteurs dont les plus évidents sont décrits ici. Tout d'abord, la formule (1.4) exprime que le coefficient de Seebeck diminue avec la concentration de porteurs, ce qui a un effet négatif sur la figure de mérite. Ensuite, la partie électronique de la conductivité thermique augmente lorsque la concentration de porteurs augmente, ce qui encore une fois, contribue à faire diminuer la figure de mérite du matériau.

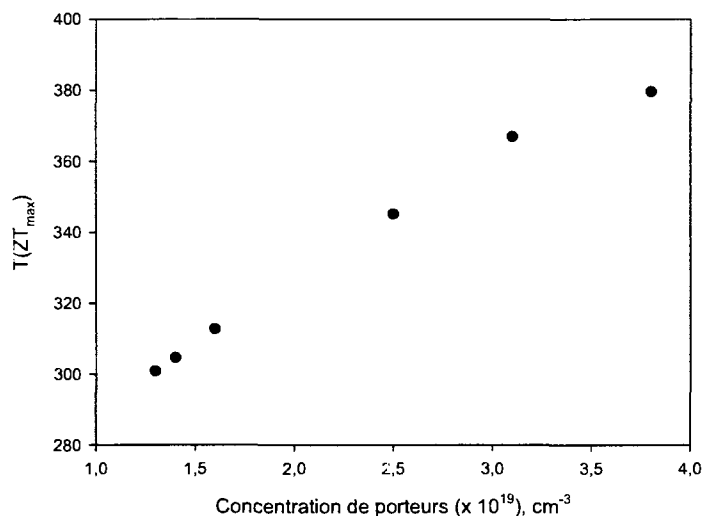


Fig 5.2 : Déplacement du maximum de performance vers les hautes températures : plus la concentration de porteurs augmente, plus la température à laquelle la figure de mérite est maximale ($T(ZT_{\text{max}})$) augmente. L'incertitude sur la position de la température de performance maximale est de 10 K environ.

La figure 5.1 permet d'observer un autre phénomène de grande importance pour l'optimisation de l'alliage. On constate que la température à laquelle la figure de mérite de l'alliage est maximale est très sensible à la concentration de porteurs, comme illustré sur la figure 5.2. Une augmentation de la concentration de porteurs entraîne un déplacement du maximum de performance vers les hautes températures. Ainsi, on a un autre indicateur du fait qu'il est nécessaire d'adapter la concentration de porteurs de l'alliage pour que celui-ci présente des propriétés appropriées pour l'application visée.

La concentration de porteurs optimale pour la récupération d'énergie entre la température de la pièce et 420 K peut être obtenue en calculant la valeur moyenne de la figure de mérite sur cet intervalle de température pour les différents alliages (voir figure 5.3).

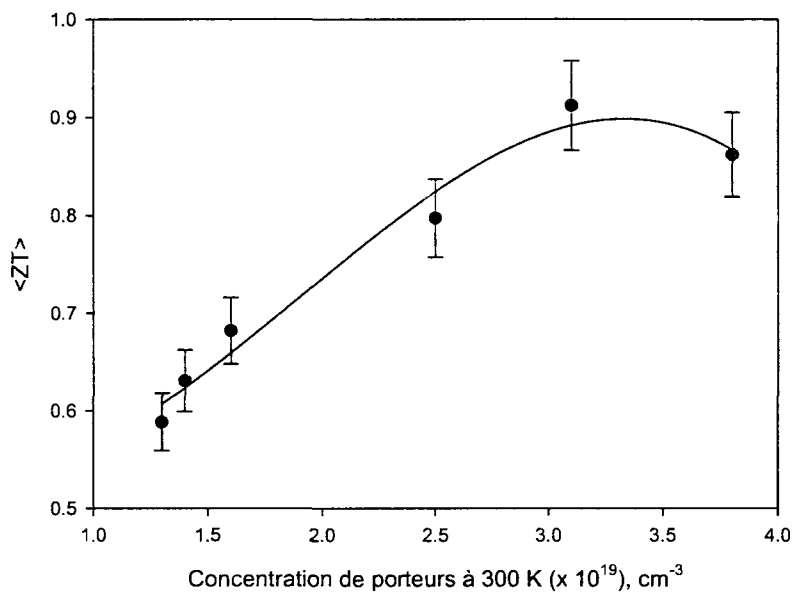


Fig. 5.3 : Valeur moyenne de la figure de mérite calculée entre 300 K et 420 K pour les différentes concentrations de porteurs mesurées à la température de la pièce dans l'alliage $(\text{Bi}_{0.97}\text{Sb}_{0.03})_2(\text{Te}_{0.93}\text{Se}_{0.07})_3$.

De cette manière, il apparaît que la concentration de porteurs optimale pour l'application visée est de l'ordre de $3,2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à la température de la pièce. Dans le futur, il pourrait donc être judicieux de refaire l'étude visant à déterminer la composition optimale de l'alliage en produisant des alliages ayant cette concentration de porteurs et non plus $2,0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, qui est une concentration plus adaptée à des applications à des températures voisines de la température de la pièce.

5.2 Calcul de masse effective

En utilisant les mesures des propriétés thermoélectriques et de la mobilité des porteurs de la série d'alliage décrite dans le paragraphe précédent, on peut calculer la masse effective de l'alliage de composition $(Bi_{0,97}Sb_{0,03})_2(Te_{0,93}Se_{0,07})_3$ à partir de la formule (1.5). Il est nécessaire d'utiliser cette formule car il n'est pas possible pour l'instant d'affirmer que les alliages produits sont fortement dégénérés ou non dégénérés afin d'utiliser une équation simplifiée de type (1.10).

$$\alpha = \pm \frac{k}{q} \left[\eta - \frac{\left(s + \frac{5}{2}\right) F_{s+3/2}(\eta)}{\left(s + \frac{3}{2}\right) F_{s+1/2}(\eta)} \right] \quad (1.5)$$

On va tout d'abord chercher à déterminer la valeur prise par η pour les différents échantillons disponibles. Pour cela, on a tracé la fonction $f: \eta \rightarrow \alpha$ définie par l'équation (5.1) pour une valeur de $s = -1/2$ (valeur correspondant à un mécanisme de diffusion par les phonons acoustiques). On utilise cette valeur pour s car elle correspond à un mécanisme clairement compris et identifié, contrairement aux valeurs de s présentées à la figure 5.7.

$$f(\eta) = \frac{k}{q} \left[\eta - \frac{\left(s + \frac{5}{2}\right) F_{s+3/2}(\eta)}{\left(s + \frac{3}{2}\right) F_{s+1/2}(\eta)} \right] \quad (5.1)$$

Pour les six échantillons dont on dispose, il a ainsi été possible de trouver la valeur prise par le niveau de Fermi réduit à la température de la pièce, en cherchant pour chacun d'entre eux l'antécédent de α par rapport à la fonction f (voir figure 5.4).

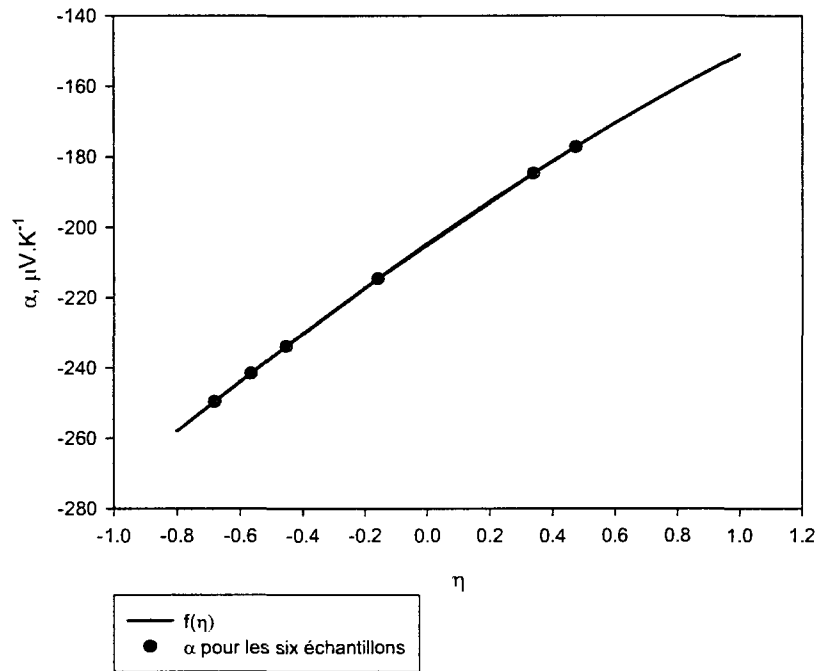


Fig. 5.4 : Position des échantillons à 300 K sur la courbe de $\alpha = f(\eta)$. Quatre échantillons sont non-dégénérés ($\eta < 0$) et deux sont faiblement dégénérés ($\eta > 0$).

On dispose par ailleurs d'une mesure de la concentration de porteurs à la température de la pièce. Il est donc possible de calculer pour chaque échantillon la valeur de la densité équivalente d'états dans la bande de conduction à partir de la formule (1.8), ainsi que la masse effective de densité d'état à partir de la formule (1.9). Les résultats de ces calculs sont présentés dans le tableau 5.1.

$$n = N_c \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}(\eta) \quad (1.8)$$

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_{DOS}^* kT}{h^2} \right)^{3/2} = \left(\frac{m_{DOS}^*}{m_0} \right)^{3/2} \left(\frac{T(K)}{300} \right)^{3/2} 2,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad (1.9)$$

Tableau 5.1 : Niveau de Fermi réduit, densité d'états équivalente dans la bande de conduction et masse effective de densité d'états calculés pour les échantillons de $(Bi_{0,97}Sb_{0,03})_2(Te_{0,93}Se_{0,07})_3$ ayant des concentrations de porteurs n mesurées à 300 K.

$n \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	η	$N_c \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	m_{DOS}^*/m_0
1,30E+19	-0,68	2,98E+19	1,12
1,40E+19	-0,56	2,91E+19	1,11
1,60E+19	-0,45	3,02E+19	1,13
2,40E+19	-0,16	3,55E+19	1,26
3,10E+19	0,34	3,12E+19	1,16
3,80E+19	0,47	3,38E+19	1,22
moyennes		3,16E+19	1,17

L'incertitude sur le calcul de la masse effective de densité d'états est de l'ordre de 5%. On s'aperçoit qu'il y a une bonne cohérence des résultats entre eux en ce qui concerne la densité d'états équivalente dans la bande de conduction et la masse effective de densité d'états calculées. Par ailleurs, on réalise aussi qu'il aurait été possible de réaliser le calcul de N_c et m_{DOS}^*/m_0 à partir de l'équation (1.11) qui s'applique pour les matériaux non-dégénérés en travaillant à partir des échantillons les moins dopés, puisque ceux-ci sont non-dégénérés ($\eta < 0$).

$$\alpha = \pm \frac{k}{q} \left[\ln n - \ln N_c - \left(s + \frac{5}{2} \right) \right] \quad (1.11)$$

On va vérifier ici qu'on retrouve bien les mêmes résultats en utilisant encore $s = -1/2$. Pour cela, on trace la variation du coefficient de Seebeck en fonction de la concentration de porteurs mesurée à la température de la pièce, comme illustré sur la figure 5.5. En utilisant une échelle semi-logarithmique, les points devraient s'aligner sur une droite de pente $-(k/q)\ln 10 = -198 \mu V.K^{-1}$ par décade. Ceci se vérifie pour les points correspondants aux plus faibles concentrations de porteurs et permet par ailleurs de calculer directement N_c .

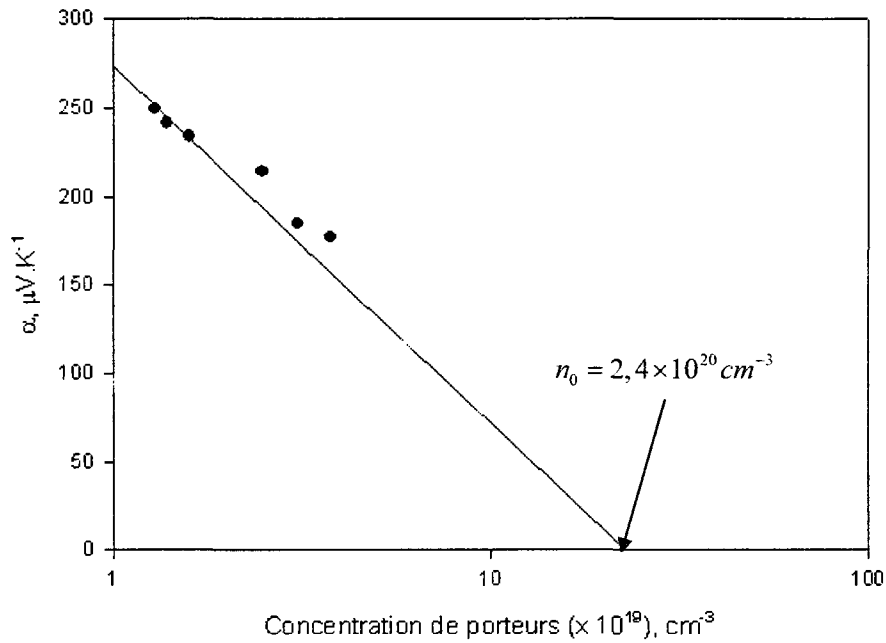


Fig. 5.5 : Coefficient de Seebeck en fonction de la concentration de porteurs à 300 K.

La droite tracée correspond à l'équation (1.11), elle passe par les points de faibles concentrations de porteurs et a une pente de $-(k/q)\ln 10 = -198 \mu\text{V.K}^{-1}$. Elle coupe

l'axe des abscisses en $n_0 = 2,4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$.

Lorsque la droite tracée sur la figure 5.5 coupe l'axe des abscisses, on a :

$$\ln\left(\frac{n_0}{N_c}\right) - \left(s + \frac{5}{2}\right) = 0 \quad (5.2)$$

On obtient alors immédiatement N_c puis m_{DOS}^*/m_0 en prenant $s = -1/2$:

$$N_c = 3,25 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$$

$$m_{DOS}^*/m_0 = 1,19 \pm 0,06$$

Ces valeurs sont en très bonne adéquation avec les valeurs présentées dans le tableau 5.1 et confirment donc que notre matériau, lorsqu'il possède une concentration de porteurs inférieure à $n = 2,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, peut être considéré comme non-dégénéré (mais cependant très proche de la dégénérescence).

On peut comparer ce résultat à la valeur de la composante de la masse effective de densité d'états pour le tellure de bismuth donnée dans le livre de Goldsmid qui est de $0,58m_0$ à 273 K. Il y a donc une différence d'un facteur 2 environ.

Il est nécessaire de faire plusieurs observations concernant ce résultat. Tout d'abord, il faut rappeler que la masse effective calculée n'est pas celle du tellure de bismuth pur, mais celle d'un alliage contenant 3% d'antimoine et 7 % de sélénium, donc on peut s'attendre à priori à une variation de la masse effective non négligeable pour l'alliage. Ensuite, on a vu que les alliages sont très proches de la dégénérescence, ce qui a pour conséquence de rendre caduque l'hypothèse de parabolicité des bandes de conduction. Puisque le niveau de Fermi est quasiment superposé au minimum de la bande de conduction, les électrons n'occupent donc pas uniquement les niveaux d'énergies très proches du bas de cette bande, où on peut considérer que celle-ci est parabolique. Il est donc probable que la valeur de masse effective de densité d'états obtenue soit liée à la non-parabolicité de la bande de conduction dans le $(\text{Bi}_{0,97}\text{Sb}_{0,03})_2(\text{Te}_{0,93}\text{Se}_{0,07})_3$. On manque cependant de données relatives à la structure de bande pour pouvoir réaliser une analyse plus complète de la masse effective de densité d'état obtenue.

5.3 Évolution de la mobilité des porteurs

La mobilité des porteurs dans les différents alliages a été mesurée sur une plage de température allant de 15 K à 420 K. L'objectif de ce mémoire n'est pas de produire une étude détaillée des phénomènes de transport intervenant dans les alliages quaternaires à base de tellure de bismuth, pour cette raison, on se

contentera ici de déterminer expérimentalement les valeurs prises par le coefficient de diffusion s tel que décrit dans l'équation (1.4) dans un intervalle de température entourant la température de la pièce afin de sélectionner une plage de température sur laquelle le mécanisme de diffusion prédominant est la diffusion par les phonons acoustiques. En pratique, l'intervalle choisi s'étend de 220 K à 380 K (température au-delà de laquelle on ne peut plus garantir que la mobilité de Hall est assimilable à la mobilité de dérive des porteurs).

Comme explicité au paragraphe précédent, on calcule donc simplement la pente prise par la droite $\ln \mu_n = f(\ln T)$ pour déterminer s (Figure 5.6). Les résultats sont présentés dans le tableau 5.2. On donne dans le tableau la valeur de $s - 1$, qui correspond directement à la pente prise par la droite $\ln \mu_n = f(\ln T)$.

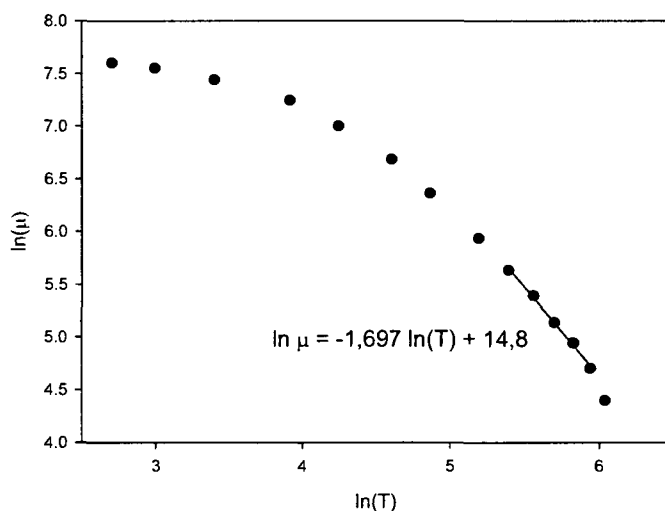


Fig. 5.6 : Représentation logarithmique de la dépendance de la mobilité de Hall avec la température pour l'alliage de composition $(Bi_{0,97}Sb_{0,03})_2(Te_{0,93}Se_{0,07})_3$. L'intervalle utilisé pour la régression linéaire s'étend de 220K à 380 K.

Tableau 5.2 : Tableau des valeurs prises par le coefficient de diffusion s mesuré à 300 K pour les différentes compositions d'alliages avec un dopage proche de

$$n = 2,0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ à } 300 \text{ K.}$$

Numéro	Sb	Se	$s - 1$
1088	0	0	-2,11
1144	0,1	0,1	-1,66
1145	0,1	0,05	-1,23
1146	0,07	0,05	-1,67
1147	0,07	0,03	-2,02
1150	0,03	0,03	-2,05
1153	0,05	0,03	-2,08
1154	0,03	0,05	-1,95
1155	0,05	0,05	-2,02
1156	0,05	0,07	-1,8
1157	0,03	0,07	-1,7
1158	0,07	0,07	-1,7
1247	0	0,1	-1,62
1249	0,03	0,1	-1,65
1248	0	0,07	-1,86
1250	0	0,1	-1,64

La valeur de $s - 1$ pour les électrons donnée par Goldsmid est de -1,69 pour le tellure de bismuth pur. On constate donc qu'on retrouve assez fréquemment cette valeur pour les alliages extrudés de compositions proches mais néanmoins différentes. Paradoxalement, c'est pour le tellure de bismuth pur (échantillon 1088) qu'on note l'écart le plus grand à la valeur de référence. On note par ailleurs que le coefficient de diffusion a tendance à s'éloigner de la valeur de référence en prenant une valeur absolue plus élevée. Ce qui signifie que la chute de la mobilité avec la température est plus rapide que ce à quoi on pourrait s'attendre à priori, en considérant qu'un seul mécanisme de diffusion est prédominant.

On voit que les valeurs de $s - 1$ sont parfois assez éloignées de $-3/2$, qui est la valeur qu'on devrait observer si le mécanisme de diffusion prédominant à 300 K était la diffusion par les phonons acoustiques. Aux températures plus élevées, les valeurs de $s - 1$ mesurées sont en général plus élevées encore en valeur absolue. On peut donc en déduire qu'une analyse plus approfondie serait nécessaire pour

déterminer l'importance relative des différents mécanismes de diffusion des porteurs. Ces mécanismes sont principalement, la diffusion par les impuretés ionisées et la diffusion due à l'effet d'alliage [42]. Cependant, une étude quantitative des ces phénomènes nécessite l'utilisation de constantes peu ou pas connues pour les alliages qu'on utilise ici. On peut trouver une description précise du formalisme lié à ces mécanismes dans le mémoire de Pascal Fréchette [7].

De façon prévisible, la mobilité est également affectée par l'ajout d'éléments de substitution dans le tellure de bismuth (voir figure 5.7). Les mesures font clairement apparaître une chute progressive de la mobilité entre le Bi_2Te_3 et l'alliage de composition $(Bi_{0,90}Sb_{0,10})_2(Te_{0,90}Se_{0,10})_3$. Le facteur de cette chute est d'autant plus important que la température est faible. La mobilité chute d'un facteur cinq à 220 K mais seulement d'un facteur deux à 420 K. En comparaison, on verra au paragraphe suivant que l'ajout d'éléments de substitution entraîne une baisse de la conductivité thermique entre le Bi_2Te_3 (qui est l'alliage possédant la conductivité thermique la plus élevée) et l'alliage possédant la plus faible conductivité thermique de 41 % à 220 K et à 420 K, et de seulement 35 % à 300 K.

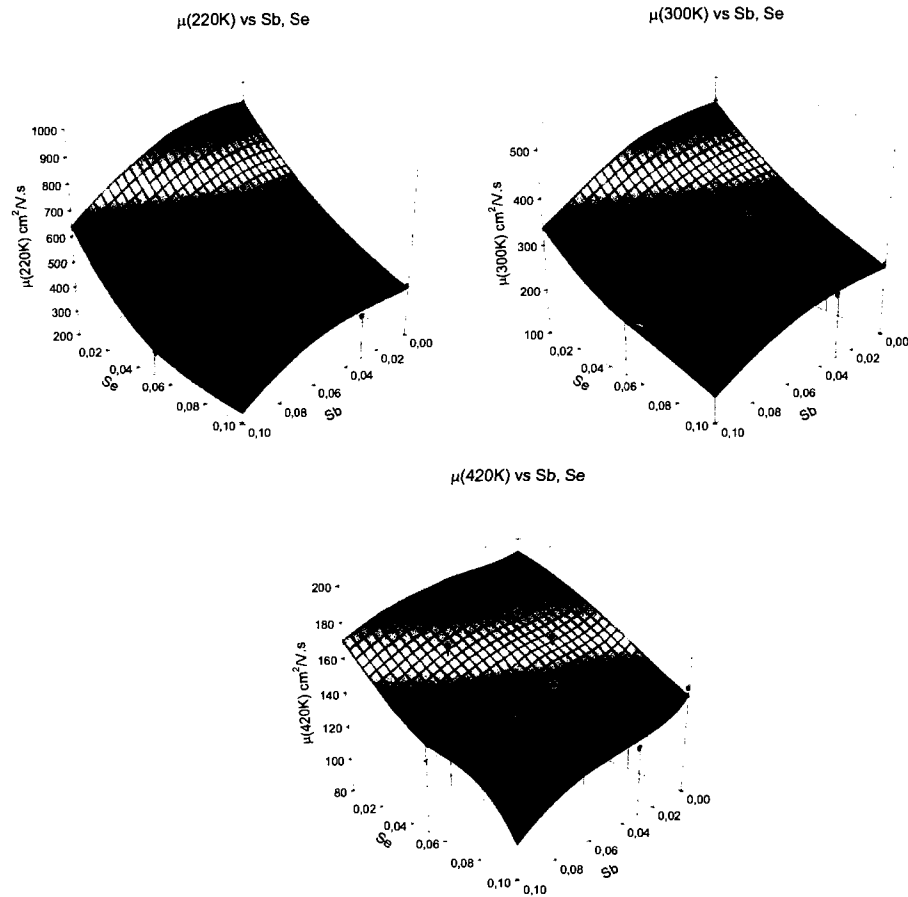


Fig. 5.7 : Représentation de la mobilité des porteurs dans la direction d'extrusion pour les différents alliages étudiés pour des températures de 220 K, 300 K et 420 K.

Les figures 5.7 et 5.8 illustrent par ailleurs la baisse importante de la mobilité avec l'augmentation de la température. Pour le Bi_2Te_3 , celle-ci diminue d'un facteur 7 entre 220 K et 420 K, elle passe de $927 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à $127 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. On peut trouver sur la figure 5.8 une représentation typique de l'évolution de la mobilité des électrons des alliages étudiés avec la température. On constate donc que l'effet d'alliage, tout comme l'élévation de la température, entraînent une baisse importante de la mobilité. Cette baisse est néanmoins compensée par l'amélioration d'autres propriétés (coefficient de Seebeck, conductivité thermique), permettant ainsi d'obtenir une augmentation de la figure de mérite en dépit de la chute de la mobilité.

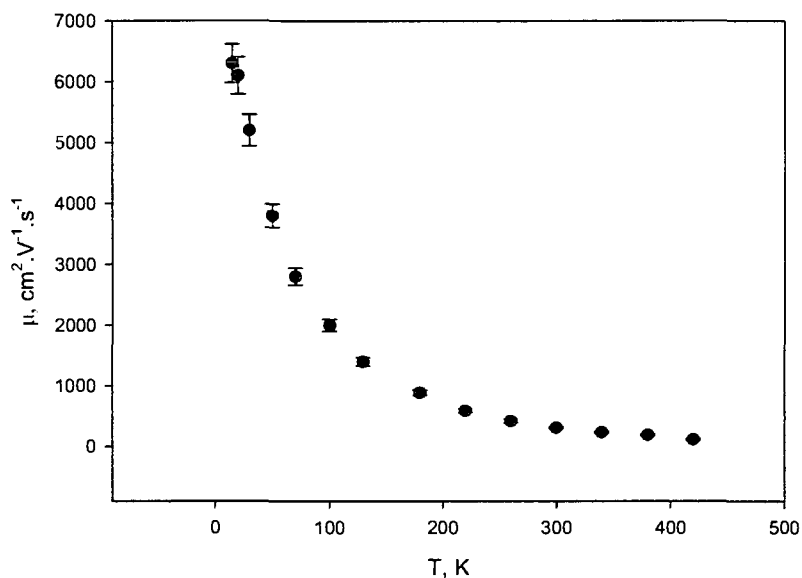
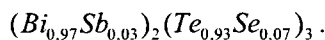


Fig. 5.8 : Variation de la mobilité avec la température pour l'alliage de composition



5.4 Conductivité thermique totale

La conductivité thermique des matériaux thermoélectriques est un paramètre majeur intervenant dans l'optimisation de la figure de mérite. Alors qu'il est assez difficile d'augmenter le coefficient de Seebeck des matériaux déjà connus, la plupart des travaux de recherche en thermoélectricité visent aujourd'hui à diminuer la conductivité thermique de matériaux déjà utilisés, notamment grâce à des inclusions de nanoparticules ou à l'utilisation de super réseaux [25].

Le test d'Harman permet d'obtenir, avec une incertitude de l'ordre de 5 %, les valeurs calculées de la conductivité thermique des alliages étudiés qu'on représente pour trois températures différentes sur la figure 5.9. On voit que l'addition d'éléments de substitution au tellure de bismuth a un impact complexe sur la conductivité thermique totale, contrairement à ce qui a été présenté par Pascal

Fréchette dans son mémoire de maîtrise. En effet, il y suggère que l'introduction d'éléments de substitution dans le Bi_2Te_3 a sur la conductivité thermique un effet comparable à celui qu'elle a sur la mobilité : elle entraîne une décroissance de celles-ci proportionnelle à la quantité d'éléments de substitution. Ceci ne correspond pas aux observations que nous pouvons faire, aussi bien sur la conductivité thermique totale que sur la conductivité thermique du réseau (voir paragraphe 5.5), et une interprétation de ce comportement a déjà été présentée dans l'article. Nos mesures ont été faites sur une plage de températures étendue ($220 \leq T \leq 420 \text{ K}$) par rapport à ce qui avait été fait par P. Fréchette, qui s'était limité à des mesures en dessous de la température de la pièce.

La présence d'éléments de substitution dans l'alliage entraîne une baisse globale de la conductivité thermique dans la plage de composition étudiée du fait de la diffusion des phonons par les impuretés, mais il semble que la conductivité thermique augmente de nouveau au fur et à mesure que la quantité d'éléments de substitution augmente, en particulier avec l'addition d'antimoine. On interprète ceci par le fait que la conductivité thermique des alliages de Sb_2Te_3 et Bi_2Se_3 est plus élevée que celle du Bi_2Te_3 .

Malheureusement, les graphes présentés sur la figure 5.9 sont trompeurs dans la mesure où on ne dispose pas d'alliage contenant 10 % d'antimoine et 0 % de sélénium, et qu'on ne peut pas présager du comportement de la conductivité thermique dans cette région. Ceci nous empêche d'observer précisément l'influence de l'addition d'antimoine, même s'il semble que pour les alliages contenant du sélénium, l'addition d'antimoine conduit à une augmentation de la conductivité thermique au-delà d'une certaine quantité d'antimoine. Ces observations seront confirmées par l'étude de la conductivité thermique du réseau effectuée à la section suivante.

De plus, on peut constater que l'alliage de composition $(Bi_{0,95}Sb_{0,05})_2(Te_{0,93}Se_{0,07})_3$ possède la conductivité thermique la plus faible sur l'ensemble de la gamme de température étudiée ($220 \leq T \leq 420 \text{ K}$) avec une valeur de $\lambda = 1,14 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ à 300 K, ce qui représente une chute de 35 % comparativement au tellure de bismuth pur dont la conductivité thermique à la même température est de $\lambda = 1,76 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$

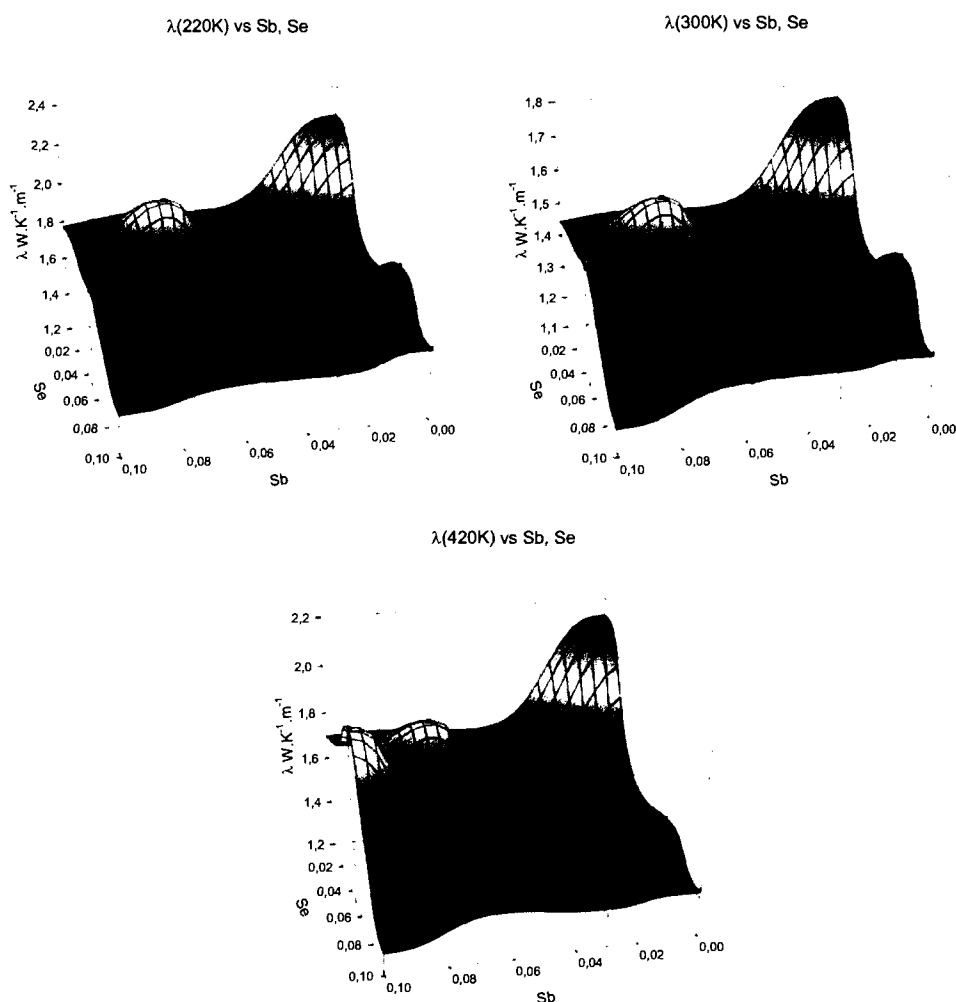


Fig. 5.9 : Représentation de la conductivité thermique totale des alliages étudiés à 220 K, 300 K et 420 K.

On représente sur la figure 5.10 la variation typique avec la température de la conductivité thermique des alliages à base de tellure de bismuth. Il apparaît clairement que la conductivité thermique est plus élevée à basse température, puis passe par un minimum avant de remonter. Ce comportement est lié à la présence de trois composantes contribuant de façon comparable à la conductivité thermique. En premier lieu, on trouve la conductivité thermique du réseau, qui diminue avec la température, du fait de la l'augmentation de la diffusion des phonons. Ensuite, il s'agit de la conductivité thermique électronique, qui évolue relativement peu avec la température sur la gamme de température considérée du fait de l'augmentation de la concentration de porteurs avec la température qui compense la baisse de la conductivité électrique (voir équation 5.3 décrivant la loi de Wiedemann-Franz).

Cependant, ces deux seuls phénomènes ne suffisent pas à expliquer l'augmentation de la conductivité thermique au-delà d'une certaine température. On verra dans la section suivante que ce comportement est lié à l'apparition d'une troisième composante intervenant dans la conductivité thermique, qui est identifiée comme une contribution ambipolaire, λ_{amb} .

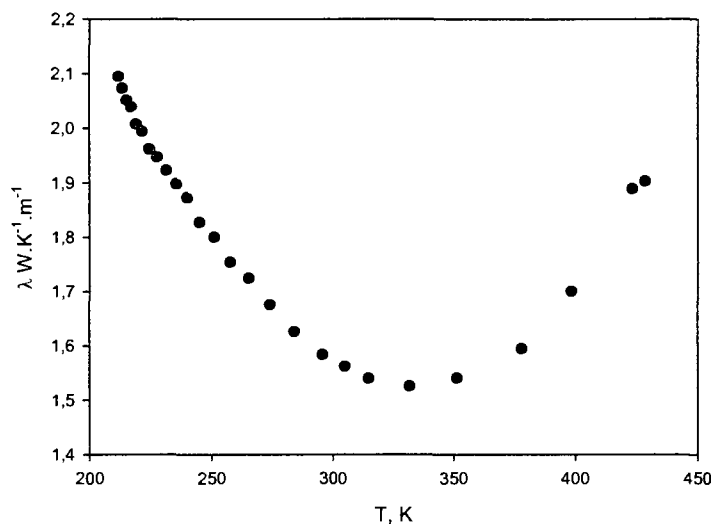


Fig 5.10 : Représentation de la variation avec la température de la conductivité thermique totale pour l'alliage de composition $(Bi_{0.93}Sb_{0.07})_2(Te_{0.97}Se_{0.03})_3$.

5.5 Conductivité thermique du réseau

Afin de mieux comprendre l'impact des éléments de substitution sur le réseau, on cherche à calculer la conductivité thermique du réseau pour les différentes compositions d'alliage produites. La méthode conventionnellement utilisée pour déterminer la conductivité thermique du réseau consiste à évaluer la valeur de la conductivité thermique électronique grâce à la loi de Wiedemann-Franz, puis à soustraire celle-ci à la valeur totale de la conductivité thermique. Cependant, on va voir que cette méthode ne conduit pas à des résultats satisfaisants en particulier aux hautes températures. La loi de Wiedemann-Franz s'écrit :

$$\lambda_e = L\sigma T \quad (5.3)$$

Avec L , le nombre de Lorentz qu'on peut obtenir à partir de l'équation suivante [1]:

$$L = \left(\frac{k}{q} \right)^2 \left[\frac{(s+7/2)F_{s+5/2}(\eta)}{(s+3/2)F_{s+1/2}(\eta)} - \left(\frac{(s+5/2)F_{s+3/2}(\eta)}{(s+3/2)F_{s+1/2}(\eta)} \right)^2 \right] \quad (5.4)$$

Cette expression est l'expression générale du nombre de Lorentz qui doit être utilisée dans le cas des matériaux semiconducteurs dégénérés ou proche d'un tel état, ce qui est le cas des alliages thermoélectriques, qui sont fortement dopés. Malheureusement, dans notre cas, elle s'avère difficile à utiliser car on ne connaît pas les valeurs précises du niveau de Fermi réduit pour tous les alliages produits, notamment à cause de l'incertitude sur la masse effective des porteurs.

Notre objectif ici n'est pas de déterminer de façon absolue les valeurs de la conductivité thermique du réseau, λ_r , mais plutôt de comparer de façon relative les valeurs de λ_r pour les différentes compositions d'alliage. Pour cette raison, on a travaillé avec la valeur du nombre de Lorentz utilisée pour les métaux, $L_{mét}$.

$$L_{mét} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{q} \right)^2 = 2,45 \times 10^{-8} \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1} \quad (5.5)$$

On peut ainsi calculer λ_c pour les différents alliages en utilisant cette valeur du nombre de Lorentz et les valeurs de la résistivité obtenues lors du test d'Harman à l'aide de la formule (5.3). On représente le résultat de ce calcul pour l'alliage de composition $(Bi_{0,93}Sb_{0,07})_2(Te_{0,97}Se_{0,03})_3$ sur la figure 5.11. Les incertitudes ne sont pas représentées sur les figures suivantes car la source principale d'erreur ici est liée à l'approximation du nombre de Lorentz et n'est pas rigoureusement quantifiable. Il est raisonnable de s'attendre à ce que l'incertitude soit supérieure à 10 %.

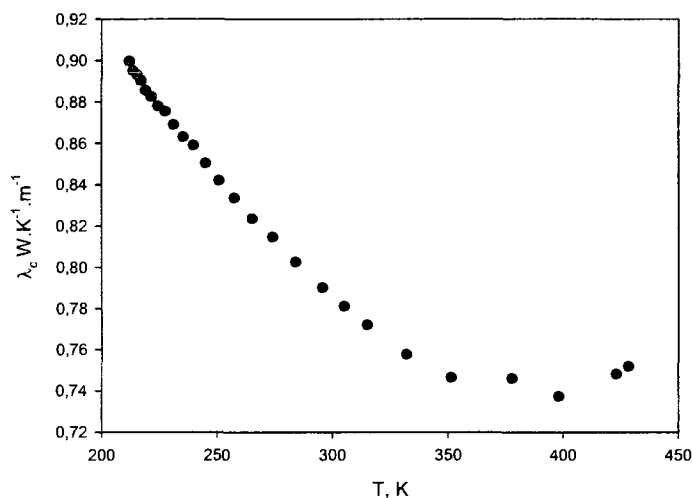


Fig 5.11 : Représentation de λ_c calculé à partir des équations (5.3) et (5.5) pour l'alliage de composition $(Bi_{0,93}Sb_{0,07})_2(Te_{0,97}Se_{0,03})_3$. On note une augmentation de λ_c aux hautes températures, liée à l'entrée dans le régime intrinsèque du semiconducteur.

Une fois λ_c calculée, on obtient λ_l à partir de l'équation (1.23) simplement en faisant la différence entre la conductivité thermique totale, λ , et λ_c . Le résultat obtenu pour l'alliage $(Bi_{0,93}Sb_{0,07})_2(Te_{0,97}Se_{0,03})_3$ est représenté sur la figure 5.12. On note une augmentation très prononcée de λ_l aux hautes températures, qui ne correspond absolument pas au comportement attendu pour la conductivité thermique du réseau.

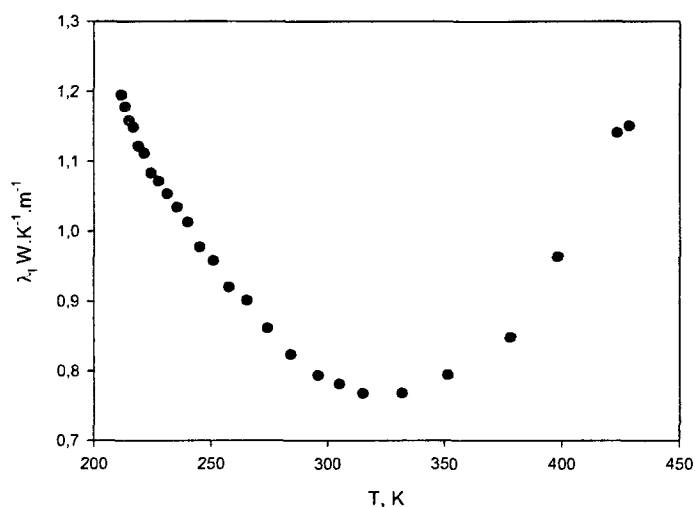


Fig 5.12 : Représentation de λ_T calculé à partir de l'équation (1.23) pour l'alliage de composition $(\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07})_2(\text{Te}_{0.97}\text{Se}_{0.03})_3$.

On constate que le comportement de λ_T aux hautes températures n'est pas cohérent avec ce à quoi on s'attend a priori. En effet, la conductivité thermique du réseau est principalement liée à la capacité de celui-ci à conduire les phonons. Or, plus la température augmente, plus les vibrations thermiques du réseau s'intensifient et avec elles, la diffusion des phonons. On s'attendrait donc à voir λ_T décroître avec la température.

La théorie prédit une décroissance de la conductivité thermique de la forme de $1/T$ [15]. Si on observe l'évolution λ_T en fonction de $1/T$, on constate effectivement que ce comportement est avéré en dessous de la température de la pièce (voir figure 5.13)

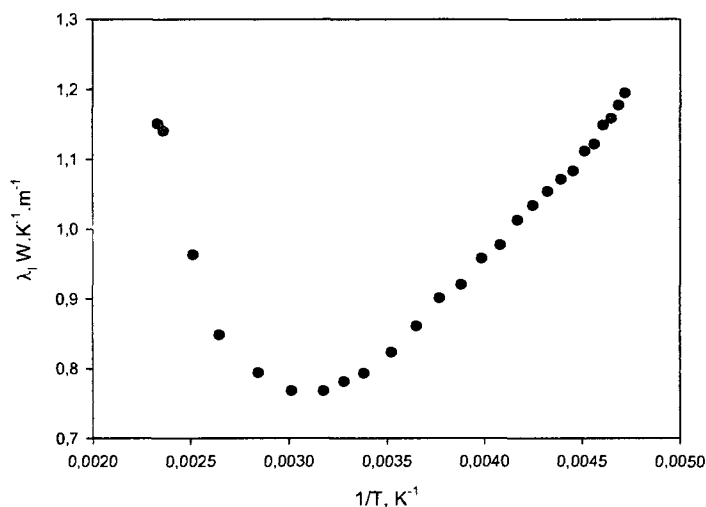


Fig 5.13 : Représentation de λ_l en fonction $1/T$ pour l'alliage de composition $(Bi_{0.93}Sb_{0.07})_2(Te_{0.97}Se_{0.03})_3$. On peut observer le comportement quasi linéaire de λ_l en dessous de la température de la pièce ($1/T = 0.0034$).

On déduit des observations précédentes qu'un troisième phénomène intervient dans la conductivité thermique totale de l'alliage au dessus de la température de la pièce. L'explication la plus probable est la contribution de la conductivité thermique ambipolaire, λ_{amb} , liée à la création puis à la diffusion de paires électron-trou. Ce phénomène a été décrit et formalisé par Price [44]. Malheureusement, dans son traitement, celui-ci a fait de nombreuses suppositions sur les propriétés du matériau étudié, dont l'existence d'une symétrie cubique du cristal et la présence d'un seul extremum pour les bandes de valence et de conduction. Ces hypothèses ne sont pas applicables au tellurure de bismuth et le modèle ne permet donc pas de calculer de façon précise l'ampleur de la conductivité thermique due aux phénomènes de dérive ambipolaire.

Pour la suite des calculs effectués, on suppose donc que la conductivité thermique du réseau reste proportionnelle à l'inverse de la température sur toute la

gamme de température étudiée. Cette hypothèse ne conduit pas à des valeurs de λ_l très différentes de celles obtenues à partir de l'équation (1.23) en-dessous de la température de la pièce. Néanmoins, l'écart est beaucoup plus marqué à haute température.

On représente sur la figure 5.14 la synthèse du travail effectué pour l'alliage de composition $(Bi_{0,93}Sb_{0,07})_2(Te_{0,97}Se_{0,03})_3$. On y a tracé λ , λ_c calculé à partir de la loi de Wiedemann-Franz, λ_l obtenu en première approximation, λ_l obtenu à partir du comportement linéaire de celui-ci à basse température et λ_{amb} déduite par différence entre λ et les deux contributions classiques à la conductivité thermique.

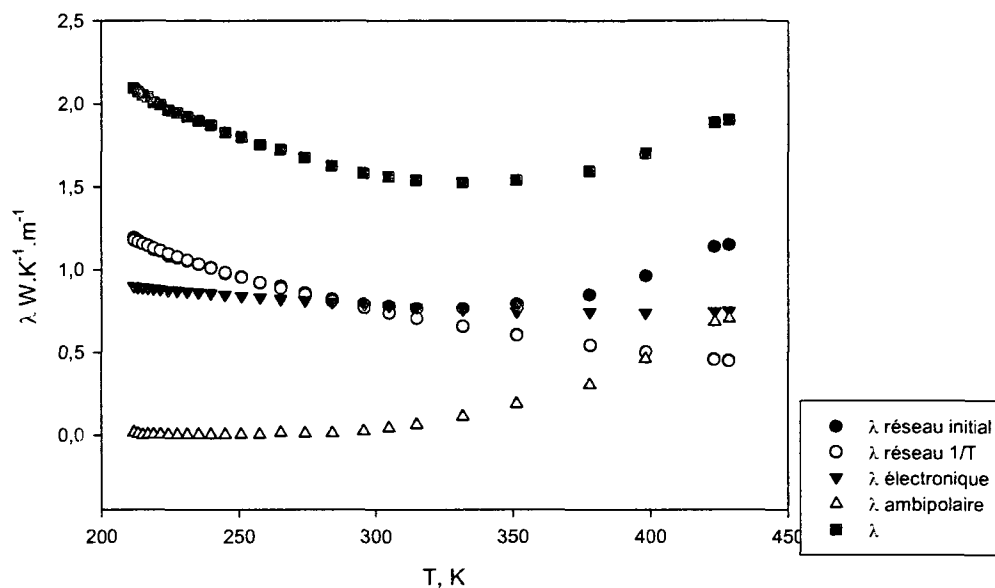


Fig 5.14 : Tracé des différentes contributions à la conductivité thermique dans l'alliage de composition $(Bi_{0,93}Sb_{0,07})_2(Te_{0,97}Se_{0,03})_3$. Noter la superposition aux températures inférieures à 270 K des conductivités thermiques du réseau calculées avec la loi de Wiedemann-Franz (●) et en tenant compte d'un comportement proportionnel à $1/T$ sur toute la gamme de température (○). Noter également l'importance de la conductivité thermique ambipolaire (△) au dessus de 350 K.

Les résultats globaux concernant la conductivité thermique du réseau obtenus en considérant que celle-ci a un comportement proportionnel à $1/T$ sont présentés sur la figure 5.15 pour trois températures différentes. Encore un fois, on constate qu'il existe une zone de compositions, autour de la composition $(Bi_{0,95}Sb_{0,05})_2(Te_{0,93}Se_{0,07})_3$ pour laquelle la conductivité thermique du réseau est minimale. Pour cette composition, on a $\lambda_r = 0,46 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$, qu'on peut comparer à la valeur de λ_r obtenue pour le tellure de bismuth pur qui est de $1,02 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ à la même température. Ces figures illustrent bien l'impact positif des éléments de substitution sur la conductivité thermique du réseau : dans les proportions utilisées,

l'ajout de sélénium et d'antimoine entraîne une baisse importante de λ_T comparativement à la valeur prise par celle-ci pour le tellure de bismuth pur.

On retrouve ici les résultats développés dans le paragraphe précédent. L'ajout d'une petite quantité d'éléments de substitution entraîne une baisse de la conductivité thermique du réseau, mais au-delà d'une certaine quantité, λ_T recommence à augmenter. Ce comportement est particulièrement visible pour l'ajout d'antimoine, mais est moins visible pour l'ajout de sélénium du fait de la faible amplitude de l'intervalle de compositions étudiées.

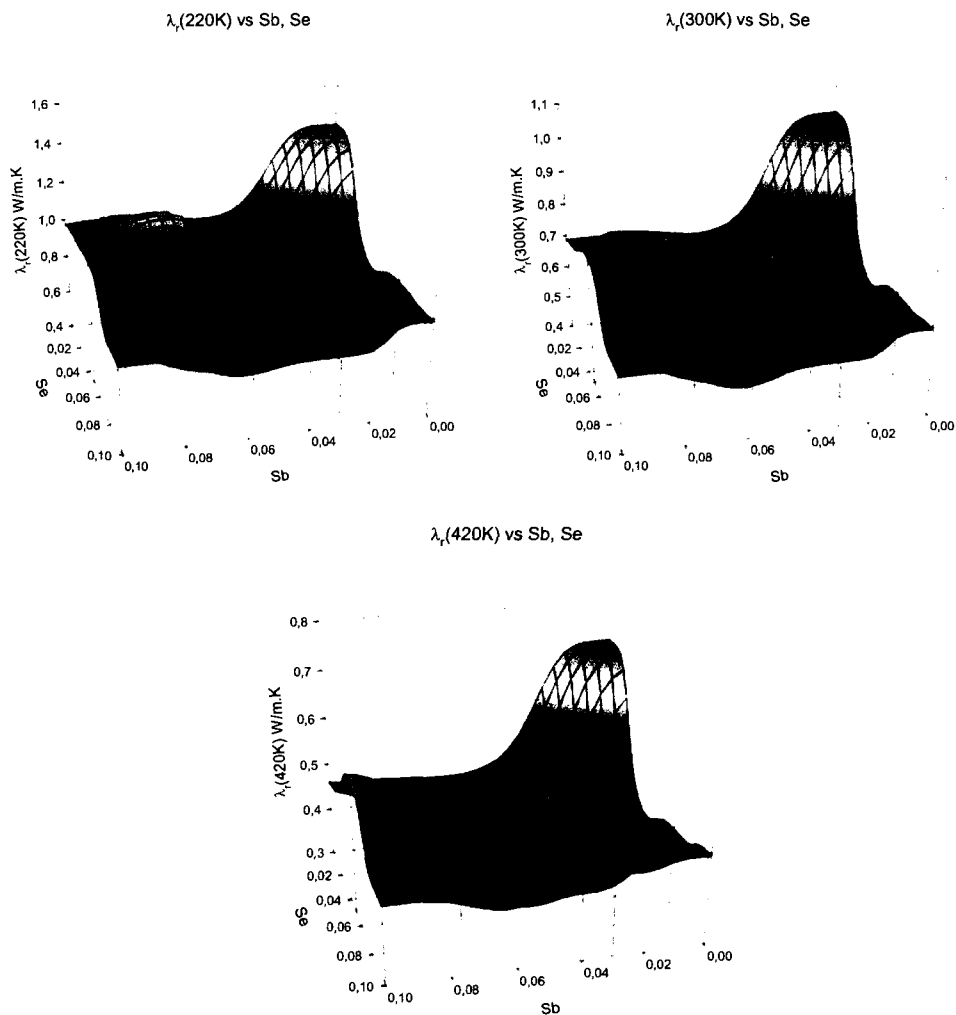


Fig 5.15 : Représentation de la conductivité thermique du réseau des alliages étudiés à 220 K, 300 K et 420 K.

5.6 Limites d'utilisation des alliages de tellurure de bismuth

La figure 5.14 montre bien l'importance que prend λ_{amb} au-delà de la température de la pièce et son augmentation rapide aux hautes températures. En effet, cette contribution augmente avec la concentration de paires électron-trou, qui augmente de façon exponentielle avec la température une fois le régime intrinsèque atteint. Ce phénomène est un des facteurs limitant concernant l'utilisation d'alliages

de tellure de bismuth pour des applications à haute température. En effet, l'augmentation critique de la conductivité thermique au dessus de la température de la pièce (figure 5.10) entraîne une diminution de la figure de mérite.

Il faut ajouter à cela la décroissance du coefficient de Seebeck lorsque le régime intrinsèque est atteint (figure 5.16). Celle-ci est due à la création de trous qui engendrent une force électromotrice de sens opposé à celle engendrée par les électrons.

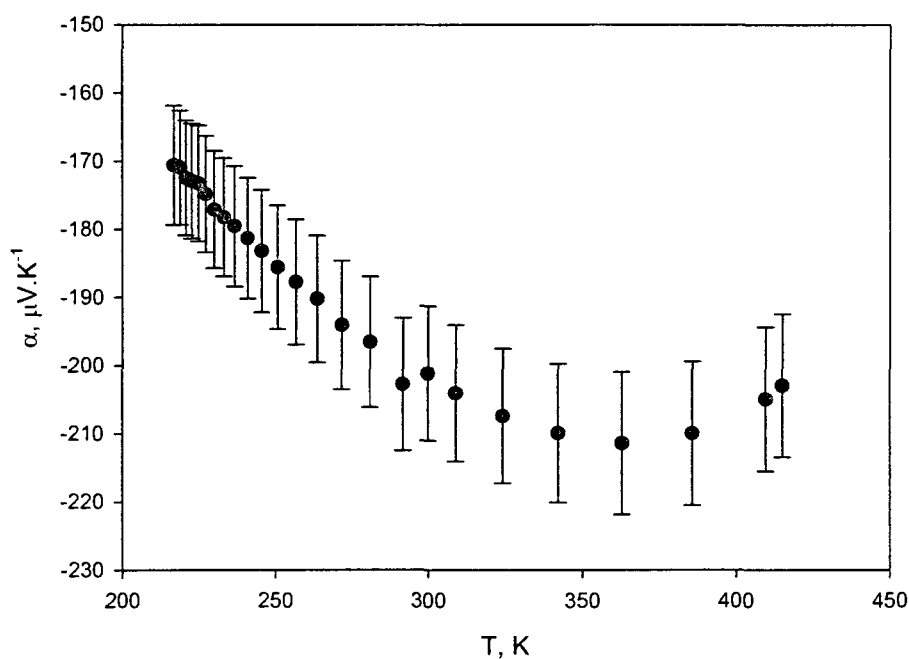


Fig 5.16 : Coefficient de Seebeck pour l'alliage de composition $(\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})_2(\text{Te}_{0,93}\text{Se}_{0,07})_3$. La décroissance en valeur absolue observée à partir de 370 K est liée à l'entrée dans le régime intrinsèque.

Enfin, la résistivité électrique des alliages étudiés augmente avec la température, linéairement dans le régime extrinsèque puis plus lentement dans le régime intrinsèque (voir figure 5.17). Cette augmentation globale a également un impact négatif sur la figure de mérite du matériau.

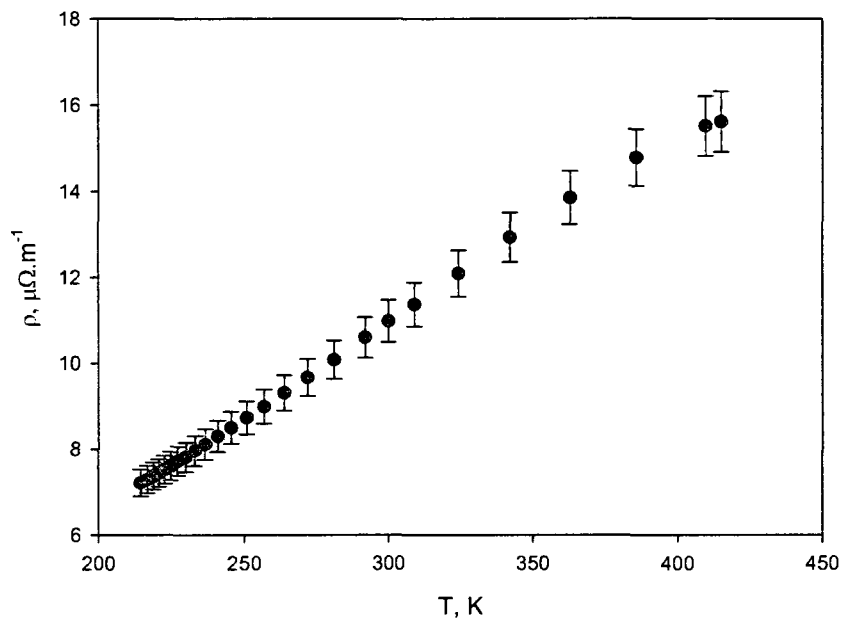


Fig 5.17 : Résistivité de l'alliage de composition $(Bi_{0.95}Sb_{0.05})_2(Te_{0.93}Se_{0.07})_3$.

Finalement, en dépit de la possibilité de déplacer leur maximum de performance vers des températures élevées grâce à l'optimisation de la concentration de porteurs, il apparaît que les alliages à base de tellure de bismuth développés au laboratoire ne peuvent être utilisés en espérant avoir une figure de mérite convenablement élevée ($ZT > 0,7$) pour des applications à des températures supérieures à 450 K (voir figure 5.2 et 5.18), le maximum de performance se situant entre 300 et 380 K (voir figure 5.2) en fonction du dopage utilisé.

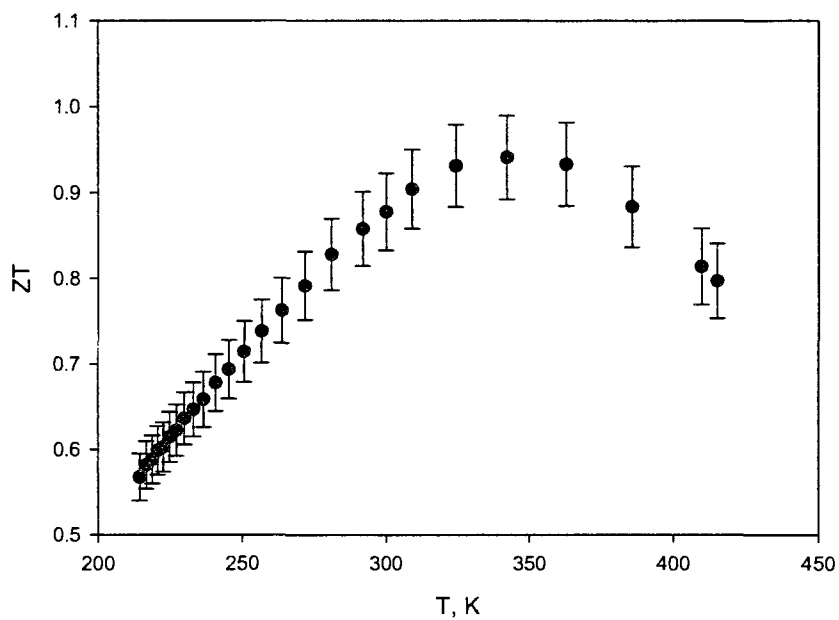


Fig 5.18 : Figure de mérite adimensionnelle de l'alliage de composition $(Bi_{0.95}Sb_{0.05})_2(Te_{0.93}Se_{0.07})_3$ pour un dopage de $n = 2,0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à 300 K.

Conclusion

Sur la base d'un calcul de la valeur moyenne prise par la figure de mérite adimensionnelle entre la température de la pièce et 420 K, il a été possible de déterminer que l'alliage de composition $(Bi_{0,97}Sb_{0,03})_2(Te_{0,93}Se_{0,07})_3$ présente des propriétés optimales pour la récupération de chaleur dans ces conditions avec une valeur de $\langle ZT \rangle = 0,93$. Cependant, il est important de noter qu'un faible écart avec la composition optimale n'entraîne pas une baisse importante de la figure de mérite, ce qui permet d'obtenir des matériaux performants sans nécessairement travailler avec un niveau de précision très élevé lors de la préparation des matériaux.

Une étude de la variation des propriétés thermoélectriques avec la concentration de porteurs pour un alliage de cette composition a de plus permis d'établir qu'il est encore possible d'augmenter la valeur moyenne de la figure de mérite de ce matériau en imposant une concentration de porteurs de $3,2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à la température de la pièce, supérieure à celle de $2,0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ utilisée auparavant.

Nous avons calculé la position du niveau de Fermi, la densité équivalente d'états et la masse effective de densité d'états des électrons dans la bande de conduction pour l'alliage de composition $(Bi_{0,97}Sb_{0,03})_2(Te_{0,93}Se_{0,07})_3$. Pour six échantillons dopés différemment, nous avons trouvé $m_{DOS}^*/m_0 = 1,17$ en moyenne avec un écart maximal de 10 %. Cette valeur de la masse effective de densité d'états est deux fois plus élevée que celle tabulée dans la littérature pour le tellure de bismuth pur, mais la cohérence des résultats est surprenante. Il est possible que cette valeur de masse effective soit liée à la non-parabolicité des bandes de conduction, mais cette interprétation demande encore une analyse approfondie. Nous avons de plus étudié l'influence de l'introduction d'éléments de substitution sur différentes propriétés des alliages : mobilité des électrons, conductivité thermique totale et conductivité thermique du réseau. Tout d'abord, on a vu que la présence d'éléments de substitution entraîne une chute importante de la mobilité des électrons dans les

alliages. À la température de la pièce, celle-ci passe de $503 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour le tellure de bismuth pur à $164 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour l'alliage contenant 10 % d'antimoine et 10 % de sélénium.

La conductivité thermique diminue également avec l'ajout d'éléments de substitution, mais, contrairement à la mobilité des porteurs, présente un minimum qui n'est pas atteint lorsque la proportion d'éléments de substitution est maximale. À la température de la pièce, celle-ci passe de $1,76 \text{ W.K}^{-1}.m^{-1}$ pour le tellure de bismuth pur à $1,14 \text{ W.K}^{-1}.m^{-1}$ pour l'alliage de composition $(Bi_{0,95}Sb_{0,05})_2(Te_{0,93}Se_{0,07})_3$, qui présente la valeur la plus faible de conductivité thermique. On a lié ce comportement au fait que la conductivité thermique des alliages de composition Sb_2Te_3 et Bi_2Se_3 est plus élevée que celle du Bi_2Te_3 . Une interprétation identique a été avancée pour le comportement, similaire, de la conductivité thermique du réseau. À la température de la pièce, celle-ci passe de $1,02 \text{ W.K}^{-1}.m^{-1}$ pour le tellure de bismuth à $0,46 \text{ W.K}^{-1}.m^{-1}$ pour l'alliage de composition $(Bi_{0,95}Sb_{0,05})_2(Te_{0,93}Se_{0,07})_3$.

Il a également été mis en avant l'importance de la contribution ambipolaire à la conductivité thermique dès que la température de la pièce est dépassée en raison de l'entrée dans le régime intrinsèque du matériau. Celle-ci conduit à une augmentation critique de la conductivité thermique aux hautes températures et contribue, au même titre que la baisse du coefficient de Seebeck, à la chute de la figure de mérite au-dessus de 380 K. Les alliages extrudés à base de tellure de bismuth s'avèrent donc posséder des propriétés thermoélectriques intéressantes, qui, complétées par des propriétés mécaniques remarquables, en font des matériaux de choix pour la fabrication de générateurs thermoélectriques fonctionnant dans une gamme de température ne dépassant pas 450 K.

Les voies à explorer pour produire des modules thermoélectriques présentant un rendement maximal impliqueraient de faire une étude comparable à celle-ci sur le

matériau de type p, afin de pouvoir produire un thermocouple dont les propriétés seraient optimisées. Il serait également utile d'étudier les propriétés thermoélectriques des poudres nanométriques de tellure de bismuth pour évaluer l'importance d'éventuels effets quantiques. Il semble en effet que les perspectives d'amélioration les plus encourageantes des matériaux thermoélectriques résident dans le développement et la maîtrise de la production des structures à dimensionnalités réduites, et leur incorporation à des matériaux massifs.

Références

1. G.S. Nolas, J.Sharp et H.J. Goldsmid, *Thermoelectrics*. Berlin : Springer, 2001. 3-540-41245-X.
2. H.J. Goldsmid, *Electronic Refrigeration*. London : Pion, 1986. 0-8508-6119-5.
3. H. Scherrer et S.Scherrer, *Bismuth telluride, antimony telluride and their solid solutions*. *CRC handbook of thermoelectrics*. D.M. Rowe, 1995, p. 211 - 237. 0-8493-0146-7.
4. F. Bélanger, *Étude d'alliages thermoélectriques Bi-Te-Se élaborés par métallurgie des poudres*. Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, 2001.
5. D. Vasilevskiy, J.-M. Simard, F. Bélanger, F. Bernier, S. Turenne et J. L'Ecuyer. *Texture formation in extruded rods of $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$ thermoelectric alloys*. IEEE Conf. Proc. ICT'02, p. 24-27 . 21st International Conference on Thermoelectrics, Long Beach, CA, USA, 2002. 0-7803-7683-8.
6. J.-M. Simard, D. Vasilevskiy, F. Bélanger, J. L'Ecuyer et S. Turenne. *Production of thermoelectric materials by mechanical alloying - Extrusion process*. IEEE Proc. Conf. ICT'01 p. 132-135. 20th International Conference on Thermoelectrics, Beijing, République Populaire de Chine, 2001. 0-7803-7205-0
7. P. Fréchette, *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 pour x et y variant entre 0 et 0,1*. Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, 2005.
8. S. K. Mishra, S. Satpathy et O. Jepsen, *Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide*. J. Phys. Condens. Matter, 1997. **9**: p. 461 - 470. 0953-8984.
9. E. V. Oleshko et V.N. Korolyshin, *Quasirelativistic band structure of bismuth telluride*. Sov. Phys. Solid State, 1985. **27**(9): p. 1723 - 1724.

10. W. M. Yim et F.D. Rosi, *Compound tellurides and their alloys for Peltier cooling - A review*. Solid State Electronics, 1972. **15**(10): p. 1121 - 1140. doi:10.1016/0038-1101(72)90172-4.
11. T.J. Seebeck, *Ueber den Magnetismus der galvanische Kette*. Abh. K. Akad. Wiss., Berlin, 1821, p. 289-346.
12. T.J. Seebeck, *Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz*. Abh. K. Akad. Wiss., Berlin, 1821, p. 265-373.
13. H.J. Goldsmid et R.W. Douglas, *Use of semiconductors in thermoelectric refrigeration*. British Journal of Applied Physics, 1954. **5**(11): p. 386-390. doi: 10.1088/0508-3443/5/11/303.
14. L.H. Dubois, *Introduction to the DARPA program in advanced thermoelectric materials and devices*. IEEE Proc. Conf. ICT'99, p.1-4. 18th International Conference on Thermoelectrics, Piscataway, NJ, USA, 1999. 0-7803-5451-6.
15. C.B Satterthwaite et J.R.W. Ure, *Electrical and thermal properties of Bi_2Te_3* . Physical Review, 1957. **108**(5): p. 1164-1170.
16. H. Putley, *Thermoelectric and galvanomagnetic effects in lead selenide and telluride*. Physical Society -- Proceedings, 1955. **68**(421B, Part 1): p. 35-42.
17. N.D. Sanders et al., *Electric power generation*. Washington DC : National Aeronautics and Space Administration (NASA), 1964, p. 85-113. 64N32770.
18. F. Hittman et C.C. Silverstein, *Radioisotope-fueled thermoelectric generators*. American Society of Mechanical Engineers (ASME), 1965, p. 156-173
19. B.C. Sales, *Electron crystals and phonon glasses: A new path to improved thermoelectric materials*. MRS Bulletin, 1998. **23**(1): p. 15-21. 0883-7694.
20. G. Nolas et al. *Bulk materials research for thermoelectric power generation applications*. Material Research Society Symposium Proc. TPG'08, **1044** : p. 155-165. Conference on Thermoelectric Power Generation, Boston, MA, USA, 2008. 0272-9172.

21. X. Song et al., *Thermoelectric properties of La filled skutterudite prepared by mechanical alloying and hot pressing*. Journal of Alloys and Compounds, 2005. **399**(1-2): p. 276-279. 0925-8388.
22. J.L. Mi, X.B. Zhao et T.J. Zhu. *Thermoelectric properties of nanostructured skutterudite-related compounds*. IEEE Conf. Proc. ICT'07, p. 16-20. 26th International Conference on Thermoelectrics, Jeju, Corée du Sud, 2007. 978-1-4244-2262-3.
23. T. Uemura et al., *Electronic structure and thermoelectric properties of clathrate compounds $Ba_8Al_xGe_{46-x}$* . Journal of Applied Physics, 2008. **104**(1): p. 013702. 0021-8979.
24. A.M. Rao, X. Ji et T.M. Tritt, *Properties of nanostructured one-dimensional and composite thermoelectric materials*. MRS Bulletin, 2006. **31**(3): p. 218-223. 0883-7694.
25. M. S. Dresselhaus et al., *Low dimensional thermoelectrics*. IEEE Conf. Proc. ICT'97, p. 12-20. 16th International Conference on Thermoelectrics, Dresden, Allemagne, 1997. 0-7803-4057-4.
26. R. Pelletier, S. Turenne, A. Moreau, D. Vasilevskiy et R. A. Masut, *Evolution of Mechanical Stresses in Extruded $(Bi_{1-x}Sb_x)_2(Te_{1-y}Se_y)_3$ Thermoelectric Alloys subjected to Thermal Shocks present in Module Fabrication Processes*. IEEE Conf. Proc. ICT'07, p. 49-54. 26th International Conference on Thermoelectrics, Jeju, Corée, 2007. 978-1-4244-2262-3.
27. T.J. Hendricks, *Design optimization of cascaded thermoelectric power generators*. IEEE Conf. Proc. IECEC'85, p. 580-587. 20th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Miami Beach, FL, USA, 1985. 0-89883-725-1.
28. D.K Benson et C.E. Tracy. *Design and fabrication of thin film thermoelectric generators*. Conf. Proc. Power Sources Symp. '82, p. 238-240. 30th Power Sources Symposium, Atlantic City, NJ, USA, 1982.
29. J. Schilz et al., *On the composition function of graded thermoelectric materials*. Conf. Proc. FGM'98, **308-311**: p. 647-652. 5th International

Symposium on Functionally Graded Materials, Dresden, Allemagne, 1998. 0255-5476.

30. K. Miyazaki et al., *Thermoelectric micro-cooler of bismuth telluride thin films*. 2007. ASME Conf. Proc. IPACK'07, p. 335-342. ASME InterPack Conference, Vancouver, BC, Canada, 2007. 0791842770.
31. K. Miyazaki et al., *Development of a micro-generator based on Bi_2Te_3 thin films*. IEEE Conf. Proc. ICT'07, p. 294-299. 26th International Conference on Thermoelectric, Jeju, Corée du Sud, 2007. 978-1-4244-2262-3.
32. D. Vasilevskiy, P. Fréchette, S. Turenne et R. A. Masut, *Thermoelectric Properties and Transport Phenomena in $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ Quaternary n-Type Alloys Produced by Powder Metallurgy and Extrusion*. IEEE Conf. Proc. ICT'04, p. 402-405. 24th International Conference on Thermoelectrics, Clemson, SC, USA, 2005. 0-7803-9552-2.
33. O. Yamashita, S. Tomiyoshi et K. Makita, *Bismuth telluride compounds with high thermoelectric figures of merit*. Journal of Applied Physics, 2003. **93**(1): p. 368-374. 0021-8979.
34. *CRC Handbook of thermoelectrics*. D.M. Rowe, 1995. 0-8493-0146-7.
35. A. Sami, *Étude des phénomènes de transport et de performance thermoélectrique dans les alliages à base de Bi-Te-Se élaborés par extrusion*. Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, 2001. 0-612-65592-X.
36. H. Iwasaki et H. Hori, *Thermoelectric property measurements by the improved Harman method*. IEEE Conf. proc. ICT'05, p. 501-504. 24th International Conference on Thermoelectrics, Clemson, SC, USA, 2005. 0-7803-9552-2.
37. J.I. Ghajel et J. G. Haidar, *Waste heat recovery from the exhaust of low-power diesel engine using thermoelectric generators*. IEEE Conf. Proc. ICT'01, p. 413-418. 20th International Conference on Thermoelectrics, Beijing, République Populaire de Chine, 2001. 0-7803-7205-0.

38. M. D. Rowe et al., *Thermoelectric recovery of waste heat - case studies*. IEEE Conf. Proc. IECEC'97, **2** : p. 1075-1079. 32nd Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Honolulu, HI, USA1997. 0146-955X.
39. M.D. Rowe, *Development of improved modules for the economic recovery of low temperature waste heat*. IEEE Conf. Proc. ICT'97, p. 532-538. 16th International Conference on Thermoelectrics, Dresden. Allemagne,1997. 002470.
40. W. T. Choate, T. Hendicks et R. Majumdar. *Waste heat recovery using thermoelectric devices in the light metal industry*. Conf. Proc. TMS'07, p. 27-34. 136th TMS Annual Meeting, Orlando, FL, USA, 2007.
41. D. Vasilevskiy, F. Roy, E. Renaud, R. A. Masut et S. Turenne. *Mechanical Properties of the Interface Between Nickel Contact and Extruded $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$ Thermoelectric Materials*. IEEE Conf. Proc. ICT'06, p. 666-669. 25th International Conference on Thermoelectrics, Vienne, Autriche, 2006. 1-4244-0811-3.
42. D. Vasilevskiy, P. Fréchette, A. Sami, R.A. Masut, S. Turenne et J.M. Simard. *Influence of alloy and other scattering mechanisms on the electron mobility in extruded $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$ thermoelectric materials*. IEEE Conf. Proc. ICT'04, article #055. 23rd International Conference on Thermoelectrics, Adelaide, Australie, 2004. 1-4244-0128-3.
43. V.A. Kutasov et L.N. Luk'yanova, *Thermoelectric Properties of Multicomponent Solid Solutions Based on Bismuth Telluride*. Physic of the Solid State, 1996. **38(8)**: p. 1302-1304. 1063-7834.
44. P.J. Price, *Ambipolar thermodiffusion of electrons and holes in semiconductors*. Philosophical Magazine, 1955. **46(382)**: p. 1252-1260.