



Synthèse et caractérisation de nanocomposites à base de ZnO pour des applications thermoélectriques

Céline Roux Byl

► To cite this version:

Céline Roux Byl. Synthèse et caractérisation de nanocomposites à base de ZnO pour des applications thermoélectriques. Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 2015. Français. NNT : 2015PA112045 . tel-01236629

HAL Id: tel-01236629

<https://theses.hal.science/tel-01236629>

Submitted on 2 Dec 2015

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

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



Comprendre le monde,
construire l'avenir®



UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE 470 :
CHIMIE DE PARIS SUD

Laboratoire : ICMMO

THÈSE DE DOCTORAT

CHIMIE

par

Céline BYL

Synthèse et caractérisation de nanocomposites à base de ZnO pour des applications thermoélectriques

Date de soutenance : 02/04/2015

Composition du jury :

Directeur de thèse : Nita Dragoë

Professeur de l'université Paris Sud

Rapporteurs : Sylvie Bégin-Colin
Nicolae Spataru

Professeur de l'université de Strasbourg
Directeur de recherche au National Institute for Laser

Examineurs : Anne Bleuzen
Virginie Viallet
Bertrand Lenoir

Professeur de l'université Paris Sud
Maître de conférences de l'université d'Amiens
Professeur de l'université de Nancy

A Alexis

A Lily

A Hugo

REMERCIEMENTS

Me voici dans un exercice qui au départ me semblait simple mais qui en réalité ne l'est pas tant que ça. La peur de mal faire, d'oublier de remercier une personne importante, reste sous-jacente. Alors à toute personne qui lira ces remerciements ayant un tant soit peu participé, scientifiquement ou moralement, à ce travail et que j'aurai par mégarde oublié de remercier : ne m'en veuillez pas.

Dans un premier temps, je tiens à remercier Sylvie Béguin-Colin et Nicolae Spataru qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteur de ce manuscrit. Merci aussi à Bertrand Lenoir, Virginie Viallet et Anne Bleuzen d'avoir accepté avec sourire d'être examinateur.

J'adresse un merci particulier à Nita pour m'avoir permis de faire cette thèse et d'en avoir par la même occasion été le directeur. Je sais que je n'ai pas forcément été très facile par moment. Je te remercie pour ta compréhension, ton écoute et tes conseils dans ces moments de doute. Bien que ce sujet ait été beaucoup plus compliqué qu'attendu, tu as su me donner les clés pour aller vers de nouvelles pistes.

Le sujet de cette thèse fait partie intégrante d'un projet ANR. Grâce à ce projet, j'ai pu rencontrer des personnes de valeur telles que Matthieu Gilbert, François Vurpillot et Alexandre Gloter. Merci à Matthieu et François pour m'avoir fait découvrir le monde de la sonde tomographique. J'ai apprécié discuter avec vous lors de nos réunions. Alex, tu as eu la patience (et il en fallait) de me former à la microscopie et je t'en remercie. Grâce à toi, j'ai vraiment découvert une technique expérimentale particulièrement intéressante. Grâce à tes conseils, j'ai eu la chance de suivre une super formation dans un lieu magnifique. De plus, je remercie particulièrement ton répondeur d'avoir accepté de prendre mes messages. Un grand merci pour ton accueil, ta sympathie et ton aide scientifique.

Merci à Yanan, Clément et Nadia qui ont travaillé avec moi sur des pistes malheureusement infructueuses qui n'ont pu être mises en valeur ici.

Merci aussi à Benjamin Villeroy, Vincent Huc et Anne Léaustic d'avoir été là en soutien lorsque je rencontrais des problèmes techniques sur leurs appareils.

Depuis dix ans que je suis dans cette équipe, j'ai toujours été soutenue. J'ai d'autant plus senti ce soutien durant les quatre dernières années où je me suis lancée dans cette aventure qu'est la thèse. Merci à tous les anciens membres du LEMHE (avec une pensée particulière pour Anne-Marie) et actuels membres du SP2M pour ce soutien sans faille. Un merci tout particulier à Patrick pour avoir répondu toujours présent lorsque j'avais besoin d'image MEB (c'est-à-dire souvent). Merci aussi à Diana pour avoir passé beaucoup de temps à décortiquer les spectres XPS de nos composés. Un grand merci à Corine pour son soutien tant moral que

scientifique. Merci d'avoir été là pour m'aider à répéter et avoir pris le temps de m'écouter et de m'encourager. Merci aussi à Robert, notre directeur retraité d'avoir depuis le départ soutenue mon entreprise de reprise d'étude.

Enfin un grand merci à mes deux acolytes David et Jeremy. Sans vous, je serai sûrement tombée assez bas. Un réel merci pour votre soutien moral, pour ces soirées autours de jeux, tous aussi originaux les uns les autres, qui me permettaient de me détacher un moment du rythme effréné de mes journées. Merci d'avoir été à l'écoute, d'avoir été l'épaule sur laquelle je pouvais m'épancher. David en plus de ton soutien moral, ton soutien scientifique est indéniable. Merci de m'avoir aidé à regarder au-delà des échecs et à trouver du positif dans ce que je faisais. Un vrai grand MERCI d'être là, vous êtes de vrais amis.

Parmi les membres de l'équipe, il y a bien sur les permanents, mais aussi les non permanents, et notamment Céline. Céline, tu as été là dès le début de cette thèse. Nous avons passé des journées entières à papoter devant cette machine bruyante qu'est le SPS en priant pour qu'aucun moule ne casse. Je dois dire, que depuis ton départ, ces journées sont d'une longueur indéfinissable.

Je tiens à remercier particulièrement ma famille qui a toujours cru en moi. Merci à mes parents qui m'ont appris à me battre pour avoir ce que je veux. Voilà c'est bon c'est fait. Merci à mes frangines qui ont toujours été là pour m'écouter malgré la distance et m'ont toujours soutenu. J'ai une pensée particulière pour toi Seb. Cette thèse a sûrement été une des raisons de notre éloignement et t'a sûrement beaucoup pesé. Merci pour ton soutien indéfectible. Depuis que l'on se connaît, tu m'as toujours connu en train de faire des études, tu es resté sans bronché à subir mes sautes d'humeur et de stress. Merci d'avoir été là pour moi. Merci aussi à mes Loulous, Lily et Hugo. Vous êtes mon énergie pour avancer. Vous m'apprenez à regarder la vie avec vos yeux d'enfant, à relativiser les choses. Je n'ai pas été trop là ces derniers temps mais attention maman is back.

Je terminerai par deux remerciements. En 2001, j'ai eu mon premier travail, mon premier chef. Emmanuel, tu as cru en moi, tu m'as offert une trousse remplie de crayons et tu m'as poussé à reprendre mes études. Alors oui ça a mis 14 ans, il y a eu pas mal de pauses mais j'y suis arrivée. Merci d'avoir cru en moi.

Stephane, il y a moins d'un an, on se rencontrait. Tu as su me montrer que je connaissais beaucoup de chose. Tu as su me redonner confiance en moi et je ne te remercierai jamais assez pour ça. Bon nombre ont essayé mais n'y sont pas arrivés. Alors merci d'être là, d'être toi.

SOMMAIRE

Introduction générale :	19
Chapitre 1 : Thermoélectricité : généralités	19
I.1 Effets thermoélectriques	21
I.1.1 Effet Seebeck	21
I.1.2 L'effet Peltier	23
I.1.3 L'effet Thomson	23
I.2 Le facteur de mérite	24
I.2.1 Définition	24
I.2.2 La nanostructuration : une méthode pour améliorer le ZT.	25
I.3 Les matériaux thermoélectriques	30
I.3.1 Les matériaux actuels	31
I.3.2 Les nouvelles voies de recherche	32
I.4 Conclusions	38
BIBLIOGRAPHIE	39
Chapitre 2 : L'oxyde de zinc : propriétés, synthèses et densification	45
II.1 L'oxyde de zinc	47
II.1.1 Propriétés structurales	47
II.1.2 Structure électronique	48
II.1.3 Propriétés thermoélectriques	50
II.1.4 Conclusion	54
II.2 Synthèses de nanoparticules d'oxyde de zinc	54
II.2.1 Synthèse par décomposition thermique [46, 47]	56
II.2.2 Synthèse par voie sol gel	56
II.2.3 Synthèse solvothermale	58
II.2.4 Synthèse par précipitation contrôlée	59
II.2.5 Synthèse par voie polyol	59
II.3 Le Frittage	60
II.3.1 Généralités sur le frittage	60
II.3.2 Les différentes étapes du frittage	60
II.3.3 Densification par Spark plasma Sintering (SPS)	64
II.4 Conclusions	67
BIBLIOGRAPHIE	68

Chapitre 3 : Techniques expérimentales.....	73
III.1 Caractérisations structurales et chimiques	75
III.1.1 Diffraction des rayons X.....	75
III.1.2 Surface spécifique	76
III.1.3 Analyses chimiques	77
III.1.4 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	77
III.2 Spectroscopies	78
III.2.1 La spectroscopie Infrarouge.....	78
III.2.2 La spectroscopie de photoélectron XPS	78
III.3 Microscopie.....	79
III.3.1 MEB-FEG.....	79
III.3.2 Microscopie électronique à transmission.....	80
III.3.3 Sonde tomographique	82
III.4 Mesures de transport.....	85
III.4.1 Effet Hall	85
III.4.2 Mesures de diffusivité thermique.....	86
III.4.3 Mesures de résistivité et coefficient Seebeck à basse température.....	87
BIBLIOGRAPHIE	89
 Chapitre 4 : Etude de l'oxyde de zinc.....	 91
IV.1 Synthèse de l'oxyde de zinc.....	93
IV.1.1 Principe de l'étude réalisée	93
IV.1.2 Mode opératoire généralisé	95
IV.1.3 Synthèse d'oxyde de zinc en présence de SDS.....	96
IV.1.4 Synthèse d'oxyde de zinc en présence d'acide carboxylique.....	109
IV.2 Etude de la densification par SPS des poudres de ZnO	119
IV.2.1 Conditions opératoires générales	119
IV.2.2 Effet de la température de frittage.....	120
IV.2.3 Effet de la pression sur la densification	123
IV.2.4 Effet de la rampe de température	124
IV.2.5 Effet du moment d'application de la pression.....	126
IV.2.6 Influence de la méthode de synthèse	128
IV.2.7 Bilan sur le frittage SPS	130
IV.3 Conclusions.....	131
BIBLIOGRAPHIE	132

Chapitre 5 : Etudes des composites ZnO/SiO₂	135
V.1 Elaborations des composites	137
V.1.1 Modification de surface des nanoparticules	137
V.1.2 Synthèse par Atomic Layer Déposition (ALD)	139
V.2 Densification par SPS des composites	145
V.2.1 Densification à haute température.....	145
V.2.2 Densification en deux étapes.	148
V.2.3 Densification à haute pression (500MPa)	155
V.2.4 Conclusions sur la densification par SPS des composites.	157
V.3 Caractérisations structurales et chimiques	158
V.3.1 Etude par diffractions des rayons X.....	158
V.3.2 Caractérisation par XPS	160
V.3.3 Caractérisation par STEM-EELS.....	161
V.3.4 Description chimique du matériau dense par la sonde tomographique	163
V.3.5 Etudes des propriétés de transports	167
V.4 Conclusions	172
BIBLIOGRAPHIE	173
 Conclusions et Perspectives	 175
 ANNEXES	 179

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II. 1 : Principales caractéristiques de la structure wurtzite.....	48
Tableau II. 2 : Mécanismes de frittage des solides polycristallins [63]	62
Tableau IV. 1 : Caractéristiques des solvants étudiés.....	94
Tableau IV. 2 : analyses ICP des poudres dopées par l'aluminium	102
Tableau IV. 3: Analyses chimiques des poudres ZnO_SDS après 5 heures de traitement thermique sous oxygène à différentes températures	107
Tableau IV. 4 : Surface spécifique des poudres synthétisées par voie polyol en présence d'AB, ABA et SDS avant densification	117
Tableau V. 1 : Analyse chimique des échantillons d'oxyde de zinc recouvert par voie Stöber	139
Tableau V. 2 : Analyse chimique des échantillons d'oxyde de zinc recouvert par voie ALD141	
Tableau V. 3 : Paramètres de maille déterminés par affinement Rietveld des composites densifiés	159
Tableau V. 4 : Evolution du nombre de porteurs de charge et de leur mobilité avec la quantité de silice pour des composites préparés par voie ALD.....	171

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1 : Evolution de la température dans un matériau soumis à un gradient	21
Figure I. 2: Distribution de la concentration de porteur dans un matériau soumis à un gradient de température ($T_1 > T_2$)	21
Figure I. 3 : Illustration de l'effet Seebeck	22
Figure I. 4: Illustration de l'effet Peltier	23
Figure I. 5 : Evolution des paramètres définissant le ZT en fonction du nombre de porteurs de charge.....	25
Figure I. 6 : Dépendance en énergie de la densité d'état pour les structures 3d, 2D, 1D et 0D	27
Figure I. 7 : Evolution du coefficient Seebeck de la conductivité électrique et du facteur de puissance dans PbTe contenant des nanoinclusions	28
Figure I. 8: Vibrations du réseau (phonons) correspondant à des modes longitudinaux et transverses.....	29
Figure I. 9 : Figure de mérite des matériaux commercialisés de type n et de type p.....	31
Figure I. 10: Evolution de la recherche sur les oxydes thermoélectriques dans la littérature .	33
Figure I. 11: Image MET montrant l'existence de deux domaines dont l'origine est la transformation de phase cubique /rhomboédrique de $(\text{GeTe})_{85}(\text{AgSbTe}_2)_{15}$	36
Figure I. 12: Microstructure du composé $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ obtenu par pressage à chaud	37
Figure II. 1: Différentes structures cristallines de ZnO	47
Figure II.2 : Structure de bandes de l'oxyde de zinc pur (a) et dopé en aluminium à 3% (b) .	49
Figure II.3 : Dépendance du gap en fonction de la taille des particules de ZnO mesurée par spectroscopie UV	50
Figure II.4 : Comportement de la conductivité thermique avec la température	51
Figure II.5 : Facteurs de puissance de l'oxyde de zinc dopé en fonction de la teneur en aluminium et de l'atmosphère d'élaboration	52
Figure II.6 : Dépendance en température de la conductivité thermique pour différente taille de grains	53
Figure II.7: Schéma des deux approches possibles pour la création de nanostructure	55
Figure II.8: Principe du procédé Pechini.	58
Figure II.9 : Evolution de la densité relative au cours du frittage	61
Figure II.10 : Evolution du nombre de publications concernant le SPS-source isiwebofknowledge du 22 décembre 2014	64
Figure II. 11 : Schéma de principe du SPS.....	65

Figure II.12 : Influence de la rampe de température sur la densification par SPS (Pression appliquée 50 MPa dès le début du cycle, diamètre de moule 20mm) d'une poudre de ZnO commerciale de taille moyenne 20 nm	67
Figure III. 1 : Classification des isothermes d'adsorption issue des mesures BET.....	77
Figure III. 2 : Exemple d'analyse globale d'un échantillon d'oxyde de zinc par XPS.....	79
Figure III. 3: Mode diffraction - mode image	81
Figure III. 4: Principe du STEM	82
Figure III. 5: Exemple de pointe de ZnO façonné par F.I.B	83
Figure III. 6: Schéma de principe de la sonde tomographique	83
Figure III. 7: Exemple de spectre de masse obtenu sur des oxydes de zinc dopé à l'aluminium.....	84
Figure III. 8 : Représentation 3D du volume évaporé d'une pointe d'oxyde de zinc dopé à 0,2%en Al ;.....	84
Figure III. 9 : Principe de mesure de l'effet Hall	85
Figure III. 10 : Schéma de principe du laser flash	86
Figure III. 11 : Courbe de mesure typique avec les points importants pour l'évaluation de la courbe.....	87
Figure III. 12 : Schéma de principe de la mesure basse température de coefficient seebeck et résistivité.....	88
Figure IV. 1: Diffractogramme de l'oxyde de zinc synthétisé dans le DEG en présence de SDS à 180°C ; forme de la particule simulée après affinement Rietveld (inset)	96
Figure IV. 2: Image MEB et METHR de l'oxyde de zinc synthétisé dans le DEG en présence de SDS.....	97
Figure IV. 3: Diffractogrammes des nanoparticules synthétisées à 180°C avec un taux d'hydrolyse de 2 respectivement dans l'éthylène glycol, le diéthylène glycol et le triéthylèneglycol.(* indique les impuretés).....	98
Figure IV. 4: morphologies des particules synthétisées à 180°C avec un taux d'hydrolyse de 2 respectivement dans l'éthylène glycol, le diéthylène glycol et le triéthylèneglycol.....	99
Figure IV. 5: Nanoparticules et taille des cristallites estimées par diffraction des rayons X obtenues pour les nanoparticules en présence de SDS dans l'éthylène glycol respectivement à 140°C ; 160°C et 180°C.	100
Figure IV. 6 : clichés microscopie des nanoparticules obtenus à 140°C (a), 160°C (b), 180°C (c).	101
Figure IV. 7 : Diffractogramme de l'oxyde de zinc dopé à 4% en aluminium et évolution des paramètres de mailles et de la taille des particules en fonction du taux de dopage.....	102
Figure IV. 8 : Evolution de la morphologie des nanoparticules d'oxyde de zinc en fonction du dopage en aluminium (pour 0% et 0,2% en aluminium l inset correspond au	

cliche de diffraction associe à L'IMAGE correspondante, pour 2 et 4% en aluminium l inset correspond à une vue d'ensemble des nanoparticules).....	103
Figure IV. 9: Distribution chimique des éléments O, Zn et Al obtenu par analyse EELS en relation avec l'image STEM dans ZnO dopé à 2 et 4% en aluminium.....	104
Figure IV. 10 : Etude thermogravimétrique du composé ZnO_SDS sous oxygène à 300°C/h	105
Figure IV. 11 : Etude structurale des poudres ZnO_SDS après 5 heures de traitements thermiques sous oxygène à différentes températures.....	106
Figure IV. 12 : Spectres infrarouges de ZnO_ABA après traitement thermique à différentes températures.	107
Figure IV. 13 : Isotherme d'adsorption et desorption de la mesure de surface specifique du composé ZnO_SDS.....	108
Figure IV. 14: Influence du taux d'hydrolyse sur la morphologie et la taille des particules.	110
Figure IV. 15: Influence de la quantité d'ABA sur la morphologie et la taille des particules	110
Figure IV. 16 : Image de microscopie et diffraction associé de la sphère de nanoparticules obtenu par synthèse polyol en absence de surfactant.....	111
Figure IV. 17 : Image METHR et diffraction de la sphère de nanoparticules de ZnO obtenue par synthèse polyol en présence d'ABA	111
Figure IV. 18 : Détermination de la taille et forme des particules d'oxydes de zinc dans la sphère par METHR	112
Figure IV. 19 : Etapes de formation de la sphère en début de précipitation visible (155°C) au début du plateau à 160°C et en fin de plateau	113
Figure IV. 20: Nanoparticules obtenues par hydrolyse basique en présence d'ABA (a), ou par hydrolyse "neutre" en présence d'AB (b)	114
Figure IV. 21 : Spectre infrarouges des nanoparticules synthétisé en présence d'ABA en milieu neutre ou basique et d'AB en comparaison à l'acide benzoïque.....	115
Figure IV. 22 : Evolution de l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la température – études thermogravimétrique du composé ZnO_AB	116
Figure IV. 23 : Spectre XPS du carbone présent dans le composé ZnO_AB avant (a) et après traitement (b) à 410°C sous oxygène	117
Figure IV. 24 : Cycle d'hystérésis du composé ZnO_ABA	118
Figure IV. 25: Cycle d'hystérésis du composé ZnO_AB.....	118
Figure IV. 26: Profil de frittage de ZnO_ABA_900_100_P _P	121
Figure IV. 27 : Comportement dilatométrique de ZnO_ABA_900_100_P _P	122
Figure IV 28 : Evolution de la microstructure en fonction de la température de frittage à 100MPa.....	122
Figure IV.29: Etude de la densification de ZnO_ABA en fonction de la température et de la pression.....	123
Figure IV.30: Profils de densification par SPS des composés ZnO_ABA utilisant une pression de 100MPa appliquée sur le plateau à 800°C pour trois vitesses de chauffage	124

Figure IV.31: Microstructure des composés ZnO_AB_800_100_100, ZnO_AB_800_100_200 et ZnO_AB_800_100_400	125
Figure IV.32: Profil de densification de ZnO_ABA à 700°C en appliquant la pression 50 MPa sur le plateau ou simultanément à la rampe en température.	126
Figure IV. 33 : Effet du moment d'application de la pression sur la microstructure.....	127
Figure IV. 34 : Microstructure des composés ZnO_ABA obtenue après frittage SPS à 500°C (a) et 600°C (b) après montée en pression à 120MPa parallèlement à la montée en température.....	128
Figure IV. 35 : Profils de frittage des composés ZnO_ABA_900_100_PP, ZnO_SDS_900_100_PP et ZnO_AB_900_100_PP.....	129
Figure IV. 36: Evolution de la densité et de la taille des grains en fonction de la température de densification des composés ZnO_AB, ZnO_ABA et ZnO_SDS.	130
Figure IV. 37 : Evolution de la taille des grains en fonction de la densité après densification par SPS des composés ZnO_AB, ZnO_ABA et ZnO_SDS.....	130
Figure V. 1 Image de microscopie haute résolution du composé ZnAl_S_5A	138
Figure V. 2 : Principe de mise en œuvre du dépôt ALD.....	140
Figure V. 3 : Images METHR des particules de ZnAl_AB (a) et ZnAl_ALD_10c (b)	141
Figure V. 4 : Evolution en température de la taille des cristallites des composés ZnAl_ALD en fonction du nombre de cycles de dépôts (vitesse de montée en température environ 25°C par minute, temps d'analyse 30 min par point).....	142
Figure V. 5 : Evolution des paramètres de maille des composés ZnAl_ALD en fonction du nombre de cycles de dépôts.....	143
Figure V. 6 : Etude in situ par diffraction des rayons X de la cinétique de croissance des composés ZnAl, ZnAl_ALD_3c, ZnAl_ALD_5c, ZnAl_ALD_10c.....	144
Figure V. 7 : Images obtenues par MEB-FEG des composites ZnAl_ALD_xc (x=1 ; 5 ; 10) densifiés par SPS à 850 °C et 100 MPa.....	145
Figure V. 8 : Profils de densification des composites ZnAl_ALD_xc (x=1 ; 5 ; 10) densifié par SPS à 850°C et 100MPa	146
Figure V. 9 : Evolution de la pression dans l'enceinte au cours du frittage de ZnAl_ALD_xc_850_100MPa_P1.....	147
Figure V. 10 : Programmes de température et de mise en pression utilisés	149
Figure V. 11 : Evolution de la pression dans l'enceinte lors de la montée en température ...	149
Figure V. 12 : Etude dilatométrique de la densification des composites ZnAl_S et ZnAl_ALD lors de la densification en deux étapes à 850°C sous 120 MPa par SPS.....	150
Figure V. 13 : Aspect d'une fracture du composé ZnAl_850°C_2étapes	151
Figure V. 14 : Microstructure des composés ZnAl_ALD_xc_850_ 2étapes	152
Figure V. 15 : Microstructure des composites élaborés par voie Stöber après densification en deux étapes à 850°C sous 120MPa.	153

Figure V. 16 : Détermination du nombre de mécanismes mis en jeu par la méthode de Bannister lors de la densification des composites élaborés par voie Stöber et par voie ALD.....	154
Figure V. 17 : Profil de pression et température appliquées lors du frittage des composés ZnAl, ZnAl_ALD_1c, ZnAl_ALD_5c et ZnAl_ALD_10c (rampe : 100 °C/min, T _{plateau} = 380 °C, P= 500 MPa)	156
Figure V. 18 : Microstructures des composites élaborés par voie ALD après densification en deux étapes à 380 °C sous 500 MPa	157
Figure V. 19 : Diffractogramme des composites élaborés par méthode Stöber après densification à 850 °C en 2 étapes sous 120 MPa	158
Figure V. 20 : Spectre XPS du carbone pour les composés ZnAl_BA, ZnAl_ALD_1étape, ZnAl_ALD_2étapes et ZnAl massif densifiés à 850°C.....	160
Figure V. 21 : Images STEM en champ clair et en champ sombre du composé ZnOAl_ALD_10c_850_120_P _m _1étape de la lame mince étudiée	161
Figure V. 22 : Images STEM en champ clair (a) et en champ sombre (b) du composé ZnOAl_ALD_10c_850_120_P _m _1étape d'un joint de grains. Les différentes orientations cristallines localisées sont présentées en inset !;	162
Figure V. 23 : Images STEM et analyses EELS associées d'un joint de grains du composé ZnOAl_ALD_10c_850_120_P _m _1étape.....	163
Figure V. 24 : Image MEB et reconstitution chimique de la pointe.....	164
Figure V. 25 : Reconstitution d'un joint de grains par la sonde tomographique et profil de concentration obtenu par spectrométrie de masse dans le composé ZnOAl_ALD_10c_850_120_P _m	164
Figure V. 26 : Etude des zones enrichies en silicium de la pointe de ZnOAl_ALD_10c_850_120_P _m	165
Figure V. 27 : Dispersion du silicium dans la pointe.....	165
Figure V. 28 : Etude des zones enrichies en aluminium présentes dans la pointe de ZnOAl_ALD_10c_850_120_P _m	166
Figure V. 29 : Résistivité en fonction de la température des composites élaborés à 850°C ZnAl_ALD_xc_850_1étape et ZnAl_ALD_xc_850_2étapes.....	168
Figure V. 30 : Résistivité en fonction de la température des composites élaborés à 350°C ZnAl_ALD_xc_350_2étapes.....	168
Figure V. 31 : Evolution du coefficient Seebeck avec la température des composites élaborés à 850°C ZnAl_ALD_xc_850_1étape et ZnAl_ALD_xc_850_2étapes	169
Figure V. 32 : Evolution du coefficient Seebeck avec la température des composites élaborés à 350°C ZnAl_ALD_xc_350_2étapes.....	170
Figure V.33 : Evolution de la diffusivité en fonction des procédés de frittage pour les composés ZnAl_ALD_xc.....	171

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AB	Acide benzoïque
ABA	Acide aminobenzoïque
ALD	Atomic layer deposition
ATG	Analyse thermogravimétrique
CA	Acide citrique
CFEG	Cold field emission gun
DEG	Diethylene glycol
DFT	Differential fourrier transform
EELS	Electron energy loss spectroscopy
EG	Ethylène glycol
EtOH	Ethanol
FARS	Field assisted rapid sintering
FAST	Field assisted sintering
FEG	Field emission gun
FIB	Focus ion beam
HIP	High isostatic pressure
HP	High pressure
ICP	Inductively coupled plasma
MC	Monocouche
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscopie électronique à transmission
METHR	Microscopie électronique à transmission haute résolution
PEDOT	Poly-3,4-ethylenedioxythiophene

PEGC	Phonon electron glass crystal
PPMS	Physical properties Measurement System
RTG	Radio-isotope thermoelectric generator
SDS	Sodium dodecyl phosphate
SIMS	Spectrométrie de masse à ionisation secondaire
SPS	Spark plasma sintering
STEG	Ssolar thermoelectric energy generator
STEM	Scanning transmission electron microscope
TEG	Triéthylène glycol
TEOS	Tétraéthylorthosilicate
TMOS	Tetraméthylorthosilicate
TOPO	Tri-n-octylphosphine
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

Introduction générale

L'augmentation de la population mondiale associée à l'effort des pays en voie de développement à combler leur retard économique permet d'estimer la croissance de la demande énergétique mondiale à environ 1,7% par an dans les prochaines décennies¹. 80% de l'énergie produite vient de sources d'énergies fossiles non renouvelables (pétrole, gaz, charbon) à l'origine de la production de gaz à effet de serre. L'énergie nucléaire longtemps considérée comme une alternative à l'énergie fossile a vu son développement réduit depuis l'accident de Fukushima en 2011. La prise de conscience du réchauffement climatique et la diminution des réserves en énergie fossile entraînent le développement de sources énergétiques alternatives. Actuellement, la plupart de l'énergie produite est perdue sous forme de chaleur notamment dans le transport et dans la production d'électricité. Par exemple, dans nos véhicules 70% de l'énergie issue de la combustion du carburant est perdue. 40% de cette perte est localisée au niveau des gaz d'échappement et 30 % dans des systèmes de refroidissement du véhicule. C'est dans ce contexte que les matériaux thermoélectriques, matériaux capables de convertir un flux de chaleur en électricité et vice versa, peuvent être une alternative pour produire de l'électricité « propre » à partir de chaleur perdue. L'absence de pièces mobiles dans ces systèmes, d'émission de gaz à effet de serre, leur fiabilité et leur intégration facilitée dans des systèmes miniaturisés ajoute à l'intérêt de cette technologie. Ainsi, nous avons vu apparaître dans l'industrie automobile, notamment chez BMW, des modules thermoélectriques placés aux points chauds (pot d'échappement, moteur) pour alimenter l'électronique du véhicule. D'autres applications comme générateurs (dans le domaine spatial- RTG (radio-isotope thermoelectric generator, capteur thermique, STEGs - solar thermoelectric energy generator) et réfrigérateurs ont montré leur efficacité. Malheureusement, ces applications restent à l'échelle de niche en raison de leurs coûts et de leurs performances limitées, principalement attribuées aux matériaux les constituant. La recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques ou l'optimisation de matériaux existants semble une étape cruciale pour obtenir des systèmes performants et ainsi envisager des applications à grande échelle.

La performance d'un matériau thermoélectrique est définie par le facteur de mérite $ZT = \frac{S^2 T}{\rho \kappa}$ (S le coefficient Seebeck, ρ la résistivité, κ la conductivité thermique et T la température absolue). A l'heure actuelle, les systèmes sont majoritairement composés de matériaux à base de tellure et de plomb. Ces matériaux sont instables à l'air et présentent une biotoxicité certaine. Les oxydes, matériaux connus pour leurs stabilités en température, semblent une alternative à ce problème. En 2009, les meilleures performances thermoélectriques ($ZT= 0,65$) pour un matériau oxyde de type n à 1000K ont été obtenues par Ohtaki² dans l'oxyde de zinc

¹ www.planetoscope.com

² Ohtaki, M., K. Araki, and K. Yamamoto, *High Thermoelectric Performance of Dually Doped ZnO, Ceramics. Journal of Electronic Materials*, 2009. **38**(7): p. 1234-1238.

codopé au gallium et à l'aluminium. Ce composé présente une faible résistivité ($5 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) ainsi qu'un coefficient Seebeck ($-180 \mu\text{V/K}$) et une conductivité thermique modérés ($13 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Au regard de la définition du ZT, il semble donc possible d'optimiser les performances de ce matériau. L'amélioration du ZT passe par l'ajustement des propriétés de transport qui, à l'échelle du composé massif, sont intimement liées. Le passage à l'échelle nanométrique est une solution pour découpler les propriétés décrivant le ZT. En effet, un composé nanostructuré présentera un nombre d'interfaces élevé ce qui entraînera une augmentation de la diffusion des phonons et diminuera la conductivité thermique. Le coefficient Seebeck, quant à lui, peut être augmenté par un filtrage en énergie des porteurs électroniques. Pour cela, il est nécessaire de créer une interface permettant de rendre dépendant en énergie le temps de relaxation des porteurs électroniques.

C'est dans cette optique de diminution de la conductivité thermique et de filtrage énergétique que s'inscrit ce travail de thèse. Bien que l'objectif final de cette thèse soit une application thermoélectrique, les travaux réalisés sont principalement centrés sur une étude de la synthèse et la densification d'oxyde de zinc et de son composite : l'oxyde de zinc recouvert de silice.

Dans un premier chapitre, j'aborderai rapidement le principe de la thermoélectricité et l'application théorique de ces principes à l'échelle nanométrique. Un état des lieux des matériaux thermoélectriques existant et des nouvelles voies de recherche sera également décrit. Dans un second chapitre, je m'attacherai particulièrement à décrire l'oxyde de zinc en développant ses propriétés, les méthodes de synthèses de nanoparticules de ce composé présentes dans la littérature. Je détaillerai en fin de chapitre le principe du frittage en expliquant brièvement une technique particulière : le SPS (spark plasma sintering). Le troisième chapitre sera consacré à la description des techniques de caractérisation utilisées durant cette thèse. Enfin les chapitres 4 et 5 décriront respectivement les études menées sur la synthèse et la densification de l'oxyde de zinc et du composite ZnO/SiO_2 . Le chapitre 5 présentera aussi quelques résultats de mesures physiques.

Chapitre 1

La thermoélectricité : généralités

SOMMAIRE DU CHAPITRE 1

I.1	Effets thermoélectriques.....	21
I.1.1	Effet Seebeck	21
I.1.2	L'effet Peltier	23
I.1.3	L'effet Thomson.....	23
I.2	Le facteur de mérite	24
I.2.1	Définition.....	24
I.2.2	La nanostructuration : une méthode pour améliorer le ZT.	25
I.2.2.1	Le facteur de puissance σS^2	25
	La conductivité électrique	26
	Le coefficient Seebeck.....	26
I.2.2.2	Augmentation du facteur de puissance.....	27
I.2.2.3	La conductivité thermique	28
	Définition	28
	La conductivité thermique de réseau.....	29
I.3	Les matériaux thermoélectriques.....	30
I.3.1	Les matériaux actuels.....	31
I.3.2	Les nouvelles voies de recherche	32
I.3.2.1	Les nouveaux matériaux.....	32
I.3.2.2	Les matériaux nanostructurés et les nanocomposites inorganiques	35
	Matériaux nanostructurés.....	35
	Elaboration de nanocomposites.....	36
I.4	Conclusions.....	38
	BIBLIOGRAPHIE	39

L'oxyde de zinc, objet de l'étude réalisée, est connu pour être un composé thermoélectrique intéressant à haute température (1000°C). La réduction de la dimensionnalité a un impact important sur les propriétés des matériaux thermoélectriques. Afin de mieux comprendre cet effet, je traiterai dans la première partie de ce chapitre des concepts élémentaires de la thermoélectricité puis j'aborderai l'effet théorique de la baisse de dimensionnalité sur le facteur de mérite. Enfin, je décrirai les matériaux thermoélectriques actuels et ceux issus des nouvelles voies de recherche.

I.1 EFFETS THERMOÉLECTRIQUES

La thermoélectricité est un phénomène physique découvert en 1792 par Volta [1] qui couple trois effets, l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson, dont les concepts ont été compris bien plus tard.

I.1.1 EFFET SEEBECK

C'est en 1820 que Thomas Johann Seebeck découvrit le premier effet thermoélectrique, l'effet Seebeck [2-3]. L'effet Seebeck caractérise l'apparition d'une différence de charge dans un matériau soumis à un gradient thermique.

Une description simple peut se faire en considérant un matériau A soumis à un gradient de température ($T_1 > T_2$) (figure I.1).



Figure I. 1 : Evolution de la température dans un matériau soumis à un gradient thermique

Les porteurs de charge proches de l'extrémité la plus chaude (T_1) du matériau présentent une énergie cinétique plus élevée que ceux localisés proches de l'extrémité froide (T_2). Les « porteurs chauds » ont tendance à se déplacer en direction de l'extrémité froide. La distribution en terme de concentration de porteurs est alors inhomogène le long du barreau considéré (figure I.2).



Figure I. 2: Distribution de la concentration de porteurs dans un matériau soumis à un gradient de température ($T_1 > T_2$)

Une force électromotrice est alors créée en opposition au mouvement des porteurs de charges. Le potentiel ainsi généré est proportionnel au gradient de température et s'exprime suivant la relation de Seebeck (I.1):

$$V_{\text{Seebeck}} = S(T_1 - T_2) \quad \text{I. 1}$$

La valeur S est une constante intrinsèque du matériau et est nommée « pouvoir thermoélectrique absolu » ou coefficient Seebeck. Elle est exprimée en V/K ou plus couramment en $\mu\text{V/K}$ puisque la plupart des matériaux ont des pouvoirs thermoélectriques de l'ordre de grandeur d'une centaine de $\mu\text{V/K}$.

En tenant compte du sens conventionnel du courant (du plus vers le moins) le coefficient Seebeck s'exprime selon la relation I. 2.

$$S = - \frac{V_1 - V_2}{T_1 - T_2} \quad \text{I. 2}$$

Notons qu'il est possible de trouver cette expression écrite sans le signe «-». Dans ce cas, le sens réel du courant (du pôle négatif vers le pôle positif) a été pris en considération.

Il n'est pas aisé de mesurer le pouvoir thermoélectrique absolu d'un matériau car la différence de potentiel doit être mesurée par un circuit et les fils électriques ont eux aussi leur propre pouvoir thermoélectrique. L'utilisation d'une référence connue, par exemple un supraconducteur ($S=0$), est une méthode pour résoudre cette difficulté.

L'utilisation d'une référence consiste à se placer dans la configuration décrite dans la figure I.3 associant deux matériaux A et B.

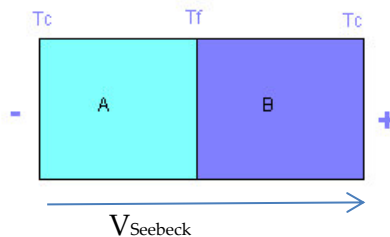


Figure I. 3 : Illustration de l'effet Seebeck

Ces matériaux possèdent chacun un pouvoir thermoélectrique propre S_A et S_B et sont électriquement connectés en série. La tension mesurée est alors proportionnelle à la différence de coefficient Seebeck de chaque matériau (relation I. 3) :

$$V_{\text{Seebeck}} = (S_B - S_A)(T_f - T_c) = (S_{AB})(T_f - T_c) \quad \text{I. 3}$$

1.1.2 L'EFFET PELTIER

C'est plus tard, en 1834, que Jean-Charles Anathase Peltier observe l'effet inverse (figure I.4) de l'effet Seebeck [4]. Un courant qui passe à travers une jonction de deux métaux différents génère un effet calorifique (création de chaleur ou refroidissement à la jonction).

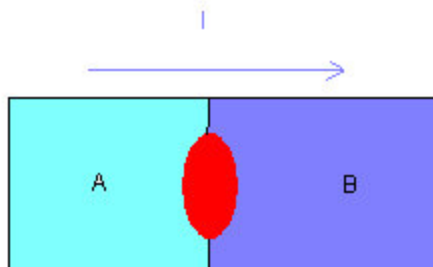


Figure I. 4: Illustration de l'effet Peltier

En 1838, Lenz va plus loin en observant la dépendance du flux de chaleur créé en fonction du sens du courant. En effet, il montre que dans un sens, le courant peut créer une jonction froide au point de geler de l'eau. Par l'inversion du sens du courant appliqué, ce phénomène peut être inversé, c'est-à-dire que la jonction devient chaude. Comme dans le cas de l'effet Seebeck, le flux de chaleur ($\vec{q}$) créé est directement proportionnel à l'intensité (flux de charge, $\vec{J}$) appliquée. Cette proportionnalité est alors appelée effet Peltier.

$$\vec{q} = \pi \vec{J} \quad \text{I. 4}$$

Le coefficient π correspond au coefficient Peltier. Il s'exprime en J.A^{-1} . Chaque matériau possède son propre coefficient Peltier. A la jonction entre deux matériaux A et B de nature différente, le passage d'un courant I de faible intensité entraîne par conséquent un flux de chaleur émise dQ/dT (I. 5) :

$$dQ/dT = (\pi_A(T) - \pi_B(T))I = \pi_{AB}(T)I \quad \text{I. 5}$$

Par convention π_{AB} sera positif, lorsque sous l'effet d'un courant allant de A vers B, il y aura dégagement de chaleur au niveau de la jonction AB.

1.1.3 L'EFFET THOMSON

Il faut attendre le milieu du XIX ème siècle pour que William Thomson, connu plus tard sous le nom de Lord Kelvin, établisse une relation thermodynamique entre ces deux phénomènes [5, 6]. Il énonce ainsi le troisième effet thermoélectrique : l'effet Thomson. Lorsqu'un barreau est traversé par un courant, I, et qu'il est soumis à un gradient de température, il y a absorption ou émission de chaleur. La puissance de la chaleur échangée, P, avec l'extérieur est définie par la relation I. 6 :

$$P = -\tau \cdot \vec{J} \cdot \vec{\nabla} T \quad \text{I. 6}$$

Le coefficient τ correspond au coefficient Thomson et s'exprime en V. K⁻¹. Il est thermodynamiquement lié au coefficient Seebeck. De même, le coefficient Peltier est directement lié au coefficient Seebeck.

$$\tau_a - \tau_b = T \frac{dS_{ab}}{dT} \quad \text{I. 7}$$

$$\Pi_{AB} = S_{AB}T \quad \text{I. 8}$$

Ces deux équations (équation I. 7, équation I. 8) liants entre eux les trois coefficients thermoélectriques, Seebeck, Peltier et Thomson sont connus sous le nom d'équations de Kelvin. Nous pouvons remarquer que la connaissance d'un des coefficients entraîne automatiquement la connaissance des deux autres. Ces relations sont valables dans les systèmes thermodynamiquement réversibles. Pour le cas des systèmes irréversibles, cas le plus général, l'expression correcte est donnée par Onsager en 1931 [7, 8].

I.2 LE FACTEUR DE MERITE

I.2.1 DEFINITION

Il faut attendre 1909, pour obtenir une évolution majeure dans le domaine de la thermoélectricité. En effet, Edmund Altenkirch établit un modèle permettant de définir les performances maximales d'un générateur thermoélectrique [9] puis d'un refroidisseur [10] lorsque leur configuration et les conditions d'utilisation sont complètement optimisées.

Il montre que les paramètres physiques importants caractéristiques d'un composé thermoélectrique sont le coefficient Seebeck (S), la conductivité thermique (κ) et la conductivité électrique (σ) des matériaux utilisés.

La relation entre ces paramètres est plus connue sous le nom de figure de mérite

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad \text{I. 9}$$

D'un point de vue général, l'équation I.9 montre la dépendance de la figure de mérite avec les propriétés de transport du matériau. Un bon ZT peut être obtenu pour des composés thermoélectriques possédant un coefficient Seebeck élevé (comme dans les semi-conducteurs ou isolants présentant de faibles porteurs de charge), une faible conductivité thermique et une faible résistivité électrique (nombre de porteurs de charge élevé- métaux).

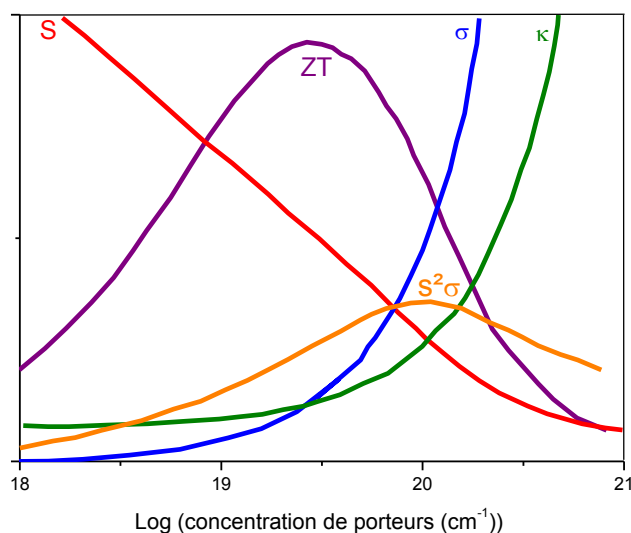


Figure I. 5 : Evolution des paramètres définissant le ZT en fonction du nombre de porteurs de charge

Bien que la thermodynamique n'impose aucune limite dans l'augmentation de la figure de mérite, l'amélioration de cette valeur reste un défi important du fait de l'interdépendance des trois propriétés de transport, S , ρ et κ (figure I. 5). Ainsi, les bons matériaux thermoélectriques sont des semi-conducteurs dopés présentant des concentrations de porteurs comprises entre 10^{19} et 10^{20} cm^{-3} .

1.2.2 LA NANOSTRUCTURATION : UNE METHODE POUR AMELIORER LE ZT

En 1993, Hicks et Dresselhaus [11] sont les premiers à définir théoriquement que l'utilisation de matériaux 1D ou 2D permettait d'augmenter de façon significative le ZT. Cette prédiction a pour origine deux effets consécutifs à la baisse de dimensionnalité :

- Une modification de la densité d'état au niveau de Fermi qui aura un impact important sur le facteur de mérite.
- L'augmentation de la diffusion des phonons à l'échelle nanométrique qui entraînera une diminution de la conductivité thermique.

Afin de mieux comprendre ce phénomène, intéressons-nous aux grandeurs définissant le ZT.

1.2.2.1 Le facteur de puissance σS^2

L'augmentation simultanée du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique semble être au premier abord impossible. Le lien entre le coefficient Seebeck et la conductivité électrique permet de comprendre l'impact de la dimension d'échelle sur le facteur de puissance.

La conductivité électrique

Boltzmann a établi une fonction permettant de définir une fonction de distribution ($f(k, r)$) d'une particule soumise à un champ extérieur. A l'équilibre et dans le cas où l'on néglige le champ extérieur, nous obtenons alors l'équation de Fermi-Dirac (I. 10) qui définit la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie E .

$$f_0(E) = \frac{1}{\exp((E-E_F)/k_B T) + 1} \quad \text{I. 10}$$

où E est le niveau énergétique de l'électron, E_F l'énergie de Fermi et k_B la constante de Boltzmann.

En résolvant l'équation de transport de Boltzmann, il est possible de définir la conductivité électrique comme

$$\sigma = -\frac{2q^2}{3m^*} \int_0^\infty E \tau(E) g(E) \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE \quad \text{I. 11}$$

où $g(E)$ est la densité d'état électronique, q la charge des porteurs, $\tau(E)$, le temps de relaxation des porteurs, T la température absolue, m^* la masse effective.

La conductivité électrique peut être simplifiée par la relation de Mott. Elle exprime la conductivité électrique de chaque électron qui possède une énergie comprise entre E et $E+dE$. La conductivité électrique consiste alors en la somme des conductivités électriques pour chaque niveau d'énergie modulo la fonction de distribution de Fermi f_0 (I. 12).

$$\sigma = \int_0^\infty \sigma(E) \left(\frac{\partial f_0(E)}{\partial E} \right) dE \quad \text{I. 12}$$

Dans le cas particulier des bandes de conduction, la conductivité différentielle peut s'exprimer par rapport à la densité de porteurs $n(E)$, laquelle est une fonction de la densité d'états $g(E)$, de la mobilité différentielle $\mu(E)$ ou du temps de relaxation $\tau(E)$ (I. 13)

$$\sigma(E) = n(E) e \mu(E) = n(E) e^2 \frac{\tau(E)}{m^*} \quad \text{I. 13}$$

Le coefficient Seebeck

Cutler et Mott [12] ont dérivé le coefficient Seebeck en suivant le même formalisme que pour la conductivité électrique. S est défini sous une forme différentielle de la relation de Mott :

$$S = \frac{k_B}{q\sigma} \int_0^\infty \sigma(E) \left(\frac{E-E_F}{k_B T} \right) \left(\frac{\partial f_0(E)}{\partial E} \right) dE \quad \text{I. 14}$$

Où k_B est la constante de Boltzmann, q la charge de l'électron.

Dans le cas où le niveau de Fermi se trouve en dehors de la bande interdite (cas des métaux ou des semi-conducteurs dopés dégénérés), l'équation précédente se simplifie sous une forme plus connue sous le nom de relation de Mott (I. 15).

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2}{3q} T \frac{d[\ln(\sigma(E))]}{dE} \bigg|_{E=E_F} \quad \text{I. 15}$$

Cette relation est valable tant que la conduction s'effectue à travers les bandes de conduction.

I.2.2.2 Augmentation du facteur de puissance

Au regard de l'équation I.15, il apparaît que l'augmentation de la dérivée en énergie de la conductivité $\frac{d\sigma(E)}{d(E)}$ améliorera de fait le coefficient Seebeck. Etant donné que la conductivité électrique est proportionnelle à la mobilité et au nombre de porteurs, l'optimisation de $\frac{d\sigma(E)}{d(E)}$ passera soit par l'augmentation de la dérivée en énergie du nombre de porteurs de charge $\frac{dn(E)}{d(E)}$ soit par celle de la mobilité de ces mêmes porteurs $\frac{d\mu(E)}{d(E)}$.

❖ Augmentation de $\frac{dn(E)}{d(E)}$

La concentration du nombre de porteurs de charge peut s'écrire en fonction de la densité d'état telle que

$$n = \int_0^\infty n(E) d(E) = \int_0^\infty g(E) f_0(E) dE \quad \text{I. 16}$$

La dépendance en énergie de la densité d'états (figure I.6) en fonction des structures considérées (3D, 2D, 1D, 0D) est différente pour chaque dimensionnalité.

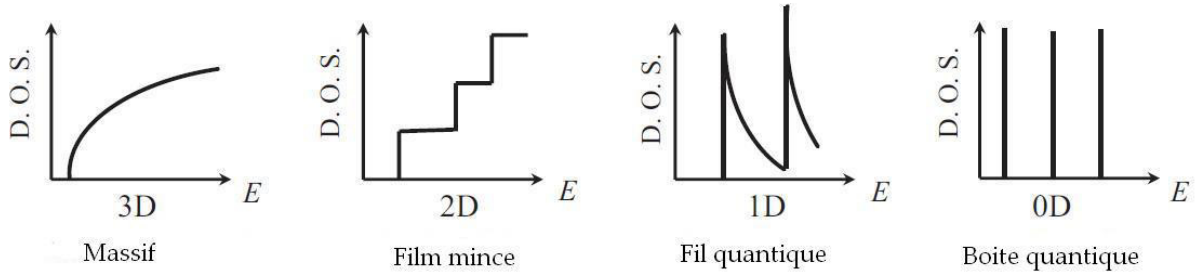


Figure I. 6 : Dépendance en énergie de la densité d'état pour les structures 3d, 2D, 1D et 0D

La dérivée de la densité d'états augmente avec la diminution de la dimensionnalité. Dans le cas de matériaux 0D, les porteurs de charges sont confinés, ce qui augmente le coefficient Seebeck.

❖ Augmentation de $\frac{d\mu(E)}{d(E)}$

L'augmentation de la dérivée de la mobilité, quant à elle, peut résulter de l'augmentation de la dérivée du temps de relaxation $\frac{d\tau(E)}{dE}$, plus communément appelée le filtrage en énergie.

Le filtrage en énergie des porteurs de charge peut se faire de deux manières :

- filtrer les porteurs électroniques de faible énergie par l'introduction de barrières énergétiques à l'interface du matériau [13, 14].
- Augmenter la dépendance en énergie du temps de relaxation par l'introduction d'inclusions dans la matrice [15, 16]. En effet, par exemple pour un semiconducteur parsemé d'inclusions métalliques, il y a transfert de charges entre le métal et le semi-conducteur caractérisé par un potentiel électrostatique à l'interface. Ce potentiel entraîne une dépendance en énergie des électrons. Des calculs pour PbTe [17] (figure I.7) montrent que la présence d'inclusions augmente systématiquement le coefficient Seebeck. Cette augmentation se fera au détriment de la conductivité électrique.

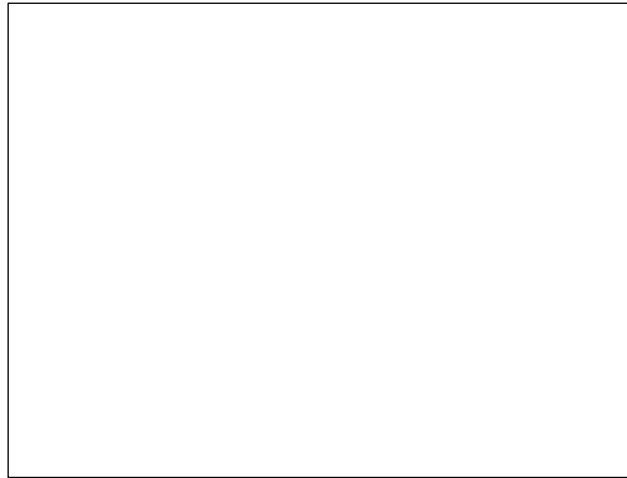


Figure I. 7 : Evolution du coefficient Seebeck de la conductivité électrique et du facteur de puissance dans PbTe contenant des nanoinclusions [17]

Le facteur de puissance présentera alors deux optimums qui auront une valeur supérieure au composé sans inclusions.

I.2.2.3 La conductivité thermique

Définition

La conductivité thermique d'un matériau représente la quantité de chaleur transférée par unité de surface et de temps sous un gradient de température de 1K/m. Elle correspond à la somme de deux contributions : la conductivité thermique de réseau κ_L (chaleur transportée par la diffusion des phonons à travers la maille) et la conductivité thermique électronique, chaleur transportée par les charges (électrons ou trous) κ_e .

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_e \quad \text{I. 17}$$

En considérant la loi de Wiedemann-Franz [18], la contribution électronique de la conductivité thermique, pour un métal, est directement proportionnelle à la conductivité électronique des matériaux (I. 18).

$$\kappa_e = L\sigma T = n\mu_e LT \quad \text{I. 18}$$

L correspond au nombre de Lorenz. Ce nombre dépend des processus de diffusion et de la position du niveau de Fermi. Dans les métaux, il vaut $2,45 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$. La conductivité thermique électronique est donc proportionnelle à la conductivité électronique et par conséquent dépendante du nombre de porteurs du matériau considéré.

Notons que les matériaux présentant une faible conductivité thermique de réseau et une conductivité électrique importante auront une conductivité thermique élevée. Le rapport κ_L / κ_e sera très inférieur à 1. Dans ce cas, le ZT sera seulement régi par le coefficient Seebeck [18] :

$$ZT = \frac{S^2/L}{1 + \frac{\kappa_L}{\kappa_e}} \quad \text{I. 19}$$

La conductivité thermique électronique étant intimement liée à la conductivité électrique, diminuer cette contribution entrainera systématiquement une dégradation de la conductivité électrique. Il sera alors difficile d'améliorer le ZT. La diminution de la conductivité thermique passe donc par la diminution de la contribution du réseau.

La conductivité thermique de réseau

Dans un solide cristallin, les atomes sont répartis périodiquement suivant un réseau et sont liés entre eux par des forces interatomiques. En raison de l'agitation thermique, ces atomes vibrent autour de leur position d'équilibre. Lorsqu'un gradient thermique est créé, la vibration d'un atome s'intensifie et se propage dans le sens du gradient thermique. Ces vibrations peuvent être quantifiées et sont appelées phonons.

Il existe deux sortes de vibrations (figure I. 8) : l'une dont le mouvement est perpendiculaire à la direction de propagation, les phonons seront dits transverses ; l'autre dont le mouvement est parallèle à la direction de propagation, les phonons sont dits longitudinaux.

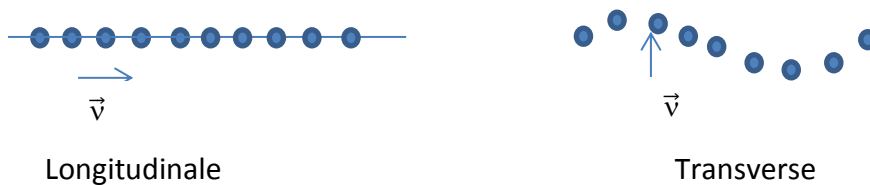


Figure I. 8: Vibrations du réseau (phonons) correspondant à des modes longitudinaux et transverses

La conductivité thermique de réseau dépend à la fois de la vitesse de groupe de phonons, de leur chaleur spécifique (C_v) et de leur libre parcours moyen (λ_{ph}).

$$\kappa_L = \frac{1}{3} C_v V_g \lambda_{ph} \quad \text{I. 20}$$

Le libre parcours moyen d'un phonon définit la distance moyenne parcourue par cette onde avant de perdre sa cohérence ou un déphasage suite à une interaction avec son environnement (défauts, impuretés, joint de grains, phonons,...). Il est lié à la vitesse du groupe de phonons et τ le temps de relaxation :

$$\lambda_{ph} = V_g \tau \quad \text{I. 21}$$

L'expression I.21 est simplifiée et ne tient pas compte de la dépendance en fréquence des grandeurs la constituant. Cette équation peut donc être généralisée sous la forme :

$$\kappa_L = \sum \frac{1}{3} C_v(\omega) V_g(\omega) \lambda_{ph}(\omega) \quad \text{I. 22}$$

Au regard de cette équation, deux phénomènes peuvent diminuer la conductivité thermique de réseau : la limitation de la vitesse de propagation des phonons et l'augmentation de la diffusion des phonons.

Dans le cas de composés nanométriques cristallisés, le libre parcours moyen des phonons est limité par la taille des grains de ces composés ce qui entraîne une diminution de la vitesse de propagation de groupe de phonons.

I.3 LES MATERIAUX THERMOELECTRIQUES

En se basant sur la théorie de Boltzmann, Ioffé [19] indique que les matériaux thermoélectriques présentant un ZT maximal seront des semi-conducteurs dont le niveau de Fermi E_f est proche d'un bord de bande. De plus, la valeur maximale du ZT dépendra non seulement des mécanismes de diffusion mais aussi des propriétés du matériau. Cette dépendance sera définie par le paramètre β tel que :

$$\beta \propto \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2} \frac{\mu}{\lambda_r} \quad \text{I. 23}$$

m^* la masse effective des porteurs, m_0 la masse de l'électron dans le vide, μ la mobilité intrinsèque des porteurs de charge.

Des critères de sélection des matériaux thermoélectriques ont été définis de façon empirique sur la base de tendances de certaines classes de matériaux. Les critères établis sont les suivants [19-21] :

- avoir une largeur de bande interdite faible comprise entre 5 et 10kT. La mobilité des porteurs sera d'autant plus grande que la largeur de bande interdite E_g sera faible.
- Avoir des composés à structure de bandes multivallées : le rapport $\left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2}$ sera maximisé. La structure cristalline sera alors de haute symétrie (ex structure cubique). Pour les composés de masse atomique élevée et possédant une faible température de Debye, la conductivité thermique de réseau sera diminuée.

- Elaborer des solutions solides : la formation de solution solide entraîne des substitutions atomiques qui engendrent des fluctuations de masse au sein du réseau. $\frac{\mu}{\lambda_r}$ sera alors optimisé.
- Avoir une faible différence d'électronégativité entre les atomes constituant le matériau. La mobilité des porteurs sera dans ce cas augmentée.
- Avoir des matériaux possédant des structures cristallines complexes et de masse atomique moyenne importante afin d'obtenir des conductivités thermiques faibles.
- Avoir un gradient de densité d'états important au niveau de Fermi.

1.3.1 LES MATERIAUX ACTUELS

L'histoire des matériaux thermoélectriques a démarré avec des matériaux métalliques simples et des semi-conducteurs traditionnels du groupe III-V (ex : InSb), IV-IV (ex : SiGe), groupe IV (chalcogénures : ex PbTe), groupe V (Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3). Les matériaux thermoélectriques sont généralement classés en fonction de leur type (n ou p) et de leur température d'application (figure I.9).

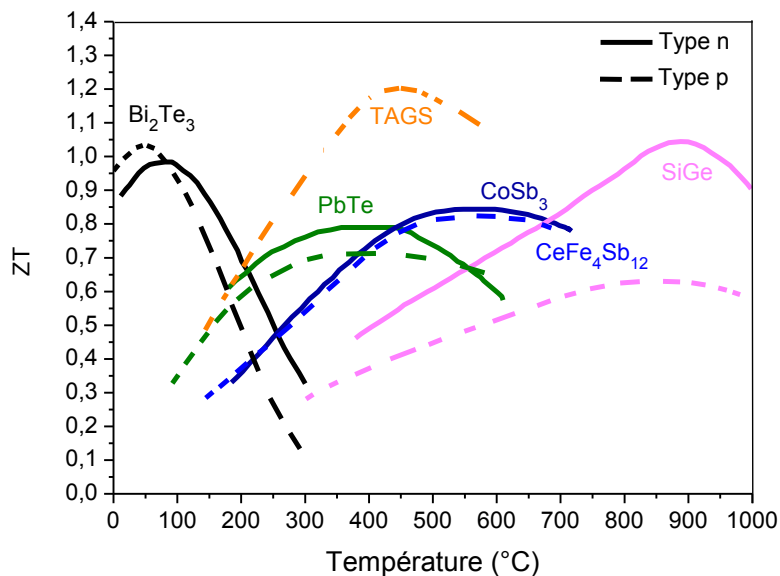


Figure I. 9 : Figure de mérite des matériaux commercialisés de type n et de type p

Ainsi, à une température inférieure à 250K, les matériaux seront utilisés pour le refroidissement par effet Peltier. CsBi_4Te_6 (type p) sont de bons exemples de ce type de matériaux, avec des performances pouvant aller jusqu'à $ZT = 0,8$ à 225K [22, 23] dans le cas de composés dopés.

Proche de la température ambiante, le composé le plus utilisé est Bi_2Te_3 , développé en 1950. La formation de solutions solides (exemple : $(\text{Sb}_{0,8}\text{Bi}_{0,2})_2\text{Te}_3$) ou de type p ($\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,8}\text{Se}_{0,2})_3$) à base de Bi_2Te_3 et d'un composé isomorphe permet d'améliorer les performances de ce matériau [24]. Ces composés sont principalement utilisés pour leur capacité de refroidissement par effet Peltier.

Pour les températures intermédiaires (500 à 900 K), les matériaux à base de tellure (PbTe, GeTe ou SnTe) sont typiquement utilisés. Malgré leur toxicité, ces composés sont utilisés car ils sont généralement stables et possèdent de hauts points de fusion. Les alliages de cette famille notamment GeTe-AgSbTe₂ (TAGS) présentent régulièrement des ZT supérieurs à 1 [25] à la fois pour les composés de type n ou de type p.

Pour les températures supérieures à 900°C, les composés de type SiGe sont utilisés dans des applications spatiales. Le ZT de ces matériaux est assez faible, notamment pour ceux de type p (ZT <1).

1.3.2 LES NOUVELLES VOIES DE RECHERCHE

Actuellement, deux voies de recherche sont principalement suivies : la recherche de nouveaux matériaux massifs et l'utilisation de structure à basse dimensionnalité.

1.3.2.1 Les nouveaux matériaux

La recherche de nouveaux matériaux est principalement basée sur le concept PEGC (phonon glass electron crystal) établi par Slack [26]. Les propriétés électriques et thermiques des matériaux seront découplées. Le matériau devra conduire l'électricité comme un cristal c'est à dire avoir une mobilité des porteurs élevée et posséder une conductivité thermique similaire à celle d'un verre afin d'avoir une diffusion des phonons maximale. Les clathrates (ex : Ba₈Ga₁₆Sn₃₀ [27]), les skutterudites (exemple : RhP₃) [28, 29] ou encore les phases de Chevrel (ex Ti_{0,3}MoSRuSe₈ [30]) sont des composés présentant des structures ouvertes (type « cages ») pouvant répondre à ce concept. Lorsque des atomes sont placés dans les sites interstitiels ou les cages de ces matériaux, ces atomes « hôtes » vibrent différemment de ceux présents dans la structure cristalline. Cette vibration incohérente conduit à une augmentation de la diffusion des phonons. La conductivité thermique de réseau peut être considérablement réduite. La chimie de ce type de matériau est riche. Il est en effet possible de jouer sur différents paramètres tels que la nature de l'atome remplissant les cages, le taux de remplissage (exemple In_xPr_yCo₄Sb₁₂ [31], La_{0,3}Ca_{0,1}Al_{0,1}Ga_{0,1}In_{0,2}Co_{3,75}Fe_{0,25}Sb₁₂ [32]), la substitution de certains atomes de la maille (ex CoSb_{3-y}Te_y [33], Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂ [34, 35] ... Les propriétés d'autres familles de matériaux ont aussi été largement étudiées. L'étude de composés de la famille de semi Heussler (ex : MNiSn (M=Ti, Zr, Hf [36, 37]), phase zintl ou encore de chalcogène à base de Plomb. Récemment, une nouvelle famille de matériaux, les oxychalcogénures (exemple BiCuOSe) ont montré des propriétés très intéressantes [38], notamment à température modérée (600°C).

Les oxydes sont des matériaux prometteurs notamment pour des applications en température. Ces derniers sont en effet assez stables à l'air *a contrario* des matériaux métalliques. Ils sont en général abondants et inertes vis-à-vis de l'environnement. Les premiers oxydes thermoélectriques ont été étudiés au début du XXème siècle [39]. L'étude des oxydes pour la thermoélectricité a été limitée par leur facteur de puissance très faible. Cet intérêt a totalement été bouleversé par la découverte de performances thermoélectriques

encourageantes (des ZT de l'ordre de 0,27 – 0,8. à 1000K) dans les cobaltates de sodium (Na_xCoO_2) [40]. L'association d'un coefficient Seebeck important et d'une faible résistivité électrique dans ces composés laisse un champ d'exploration important sur les potentialités des oxydes pour la thermoélectricité. La figure suivante présente l'évolution des recherches sur les oxydes thermoélectriques.

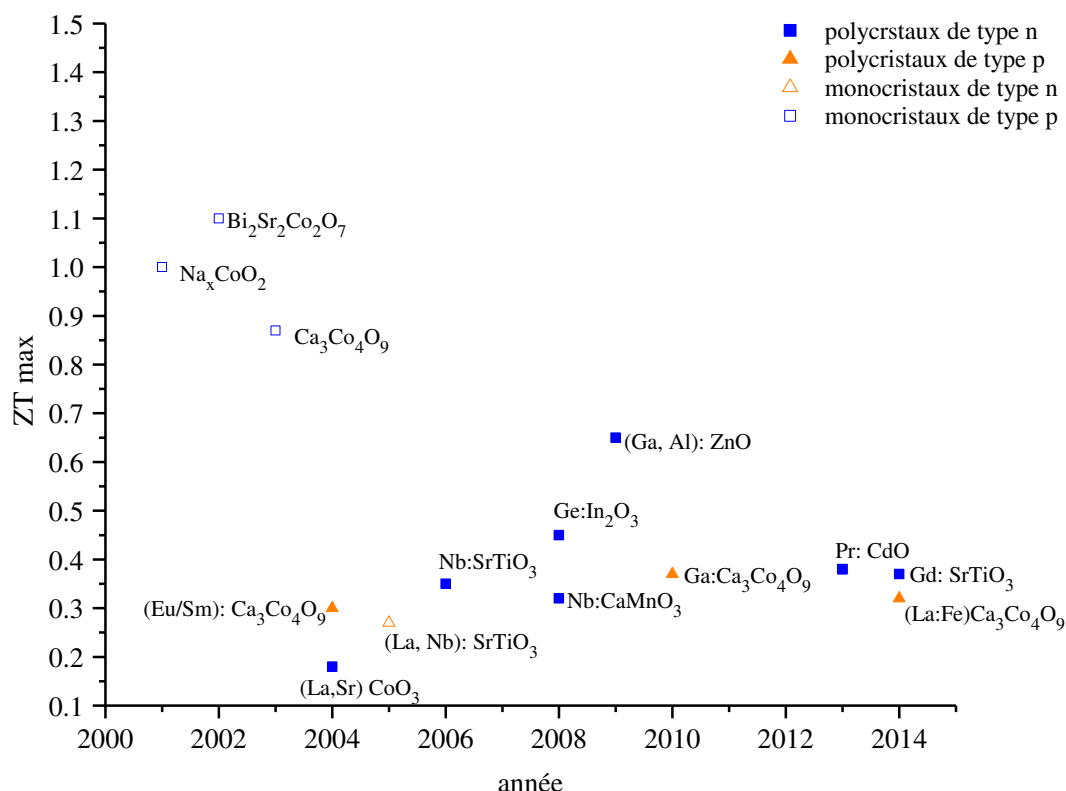


Figure I. 10: Evolution de la recherche sur les oxydes thermoélectriques dans la littérature (Références : [41-53])

La plupart des oxydes thermoélectriques de type p sont des cobaltates d'alcalins ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, Na_xCoO_2 , $\text{Bi}_2\text{Re}_2\text{Co}_{1,7-2}\text{O}_x$) ou d'alcalino-terreux qui forment des structures en couches [54]. Les propriétés thermoélectriques dans ces composés sont très largement influencées par la teneur en oxygène à l'origine de la variation de valence du cobalt [55]. Il existe deux principaux matériaux caractéristiques de type p : les cobaltates de calcium ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) et les cobaltates de sodium (Na_xCoO_2). Ces structures sont composées d'une alternance de couches de CoO_2 , et d'autres couches, Na^+ pour Na_xCoO_2 ou une couche de type NaCl pour $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. L'interface entre ces deux couches contribue à la diminution de la diffusion des phonons. D'autres oxydes thermoélectriques sont présentés dans la littérature tels que LaCoO_3 [43, 56] dopé sur le site du lanthane ou sur le site du cobalt. Suivant le dopant utilisé, ce composé peut transiter en type n [56]. Bien qu'il soit possible d'ajuster le coefficient Seebeck en fonction

du dopage, ces composés présentent des figures de mérite faibles à haute température (0,01 à 0,2)[57, 58].

Les oxydes de type n majoritairement étudiés sont les titanates de strontium, l'oxyde de zinc et les manganites de calcium. Le titanate de strontium est un bon conducteur électronique lorsqu'il est dopé par des ions de valence élevée [44, 59]. L'addition de lanthane sur le site du strontium augmente la conductivité électrique et le coefficient Seebeck [42, 59] mais n'a que peu d'impact sur la conductivité thermique. Ce composé présente une structure pérovskite mais lorsque ce dernier est dopé, il peut former une superstructure de type Ruddlesden-Popper [60]. Cela entraîne une réduction de la conductivité thermique comme dans le cas des cobaltates en couches présentées précédemment [61]. L'amélioration de la figure de mérite est limitée par la diminution de la conductivité électrique lors de la formation de cette superstructure.

Les manganates de calcium, CaMnO_3 , sont d'autres composés thermoélectriques prometteurs. En effet, comme pour les titanates de strontium, le dopage sur le site de calcium (notamment par l'ytterbium) [62] ou du manganèse (par le niobium [63]) est possible. Les propriétés de transport de ce composé (résistivité, coefficient Seebeck, conductivité thermique) sont moins bonnes que celles des titanates. Le dopage par l'ytterbium ou le praséodyme permet la diminution de la conductivité thermique. D'autres lanthanides (par exemple le lanthane ou le dysprosium) [64] ont été utilisés pour doper ce composé. La conductivité électrique et le coefficient Seebeck ont ainsi été augmentés.

L'oxyde de zinc, très largement étudié, est un oxyde thermoélectrique très prometteur pour des applications à haute température. Avec un dopage adéquat, les propriétés de transport des porteurs sont augmentées. ZnO se présente alors comme étant le meilleur oxyde thermoélectrique de type n (figure I.10) [65]. Ohtaki & all ont rapporté que le composé dopé en aluminium présente un ZT de l'ordre de 0,2 à 1000°C. Cette valeur prometteuse a engendré de nombreuses études sur ce composé [66-69]. Le codopage aluminium/gallium a permis d'obtenir un ZT proche de 0,65 [46] dans cette gamme de température. Ce composé étant l'objet de ces travaux, ses propriétés seront très largement détaillées dans le second chapitre qui lui sera dédié.

Enfin, parmi les nombreux matériaux thermoélectriques, la communauté scientifique s'intéresse de plus en plus aux composés organiques avec des propriétés de transport électronique intéressantes, comme la polyaniline ou encore du PEDOT (Poly-3,4 éthylènedioxythiophène). La conductivité thermique (0,02 à 1,2 W/m K) intrinsèquement faible des polymères a encouragé l'étude des polymères conducteurs pour des applications thermoélectriques. Les polymères conducteurs sont faciles à mettre en forme ce qui est un intérêt non négligeable pour l'application. Ils sont de plus utilisables dans des applications à température ambiante et surtout facilement industrialisables. Les polymères sont des composés qui présentent intrinsèquement une faible conductivité électrique (10^{-7} à 10^4 S/cm)

et un coefficient Seebeck élevé (10 à 10^3 $\mu\text{V/K}$) [70]. La concentration des porteurs de charge dans ces polymères est très faible. En conséquence, l'amélioration des propriétés électriques de ces polymères est réalisée par dopage. Le meilleur ZT obtenu pour un polymère dopé (PEDOT dopé au tosylate) est de $0,25$ [71] à température ambiante. Une voie de recherche dans l'amélioration du ZT de ces composés est l'élaboration de nanocomposites organiques ou de nanocomposites à base de polymères et de nanoparticules [70].

I.3.2.2 Les matériaux nanostructurés et les nanocomposites inorganiques

Matériaux nanostructurés

Les matériaux polycristallins sont généralement utilisés dans les modules thermoélectriques contrairement aux monocristaux. Depuis ces dernières années, les recherches sur les composés massifs nanostructurés possédant des propriétés thermoélectriques intéressantes sont en plein essor. Plusieurs approches existent :

- ❖ Alignement des grains selon une direction qui favorise le transport électronique

Dans la majorité des composés thermoélectriques notamment ceux possédant des structures en couches tels que ($\text{Ca}_x\text{Co}_3\text{O}_9$, BiCuOSe , ...), les propriétés de transport sont anisotropes. Il est souvent important de texturer ces composés pour favoriser les propriétés de transport dans ces composés. Plusieurs approches sont présentes dans la littérature :

- l'alignement mécanique dans le cas où les particules initiales possèdent une anisotropie. Cela a été appliqué aux cobaltates qui présentent une structure « misfit » et dont la résistivité est plus élevée suivant l'axe c . Ainsi la texturation a permis d'augmenter 6 à 7 fois le facteur de mérite de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [72].
- Extrusion du matériau. Certains matériaux possédant des propriétés mécaniques plastiques permettent ce mode de texturation. Cette méthode a notamment été appliquée sur des alliages de Bi_2Te_3 [73]. Dans la plupart des cas, les figures de mérite obtenues sont similaires à celle obtenue pour un monocristal [74].
- L'alignement sous champ magnétique : le principe est de placer une suspension colloïdale dans un champ magnétique. L'alignement cristallographique sera provoqué par l'anisotropie de la susceptibilité magnétique des matériaux. Cette méthode a notamment été utilisée dans le cas de ZnO dopé par l'aluminium [75] ou pour des cobaltates [76].

- ❖ Diminution de la taille des grains du composé massif

Il est admis depuis les travaux de Hick et Dresselhaus que la diminution, même modérée, de la taille cristalline peut améliorer les performances des matériaux. Les matériaux présentant des tailles de grains relativement faibles (inférieures à 100 nm) sont préparés à partir de nanoparticules qui sont alors densifiées à l'aide de procédés adaptés (par exemple le spark

plasma sintering, procédé micro-ondes...). Ces derniers permettent en effet d'obtenir des matériaux denses tout en limitant la croissance cristalline. Cette stratégie a été appliquée à plusieurs familles de matériaux comme SiGe [77], ZnO [78-80], CoSb₃[81]. L'augmentation des performances thermoélectriques a bien été démontrée. Ces améliorations proviennent notamment de la diminution de la conductivité thermique de réseau.

La plupart de ces études ont été réalisées sur des échantillons présentant des joints de grains non contrôlés. Idéalement, le contrôle de l'interface aux joints de grains permettrait de diffuser les phonons tout en limitant l'impact sur les propriétés de transport électronique. Une méthode est d'introduire des interfaces ordonnées comme des mâcles ou des grains de structures cristallines différentes. Cette méthode a surtout été étudiée dans les métaux. Ces structures peuvent être obtenues à la suite de cycles de contraintes successives [82] ou à travers des transformations de phases à l'état solide [74]. Ainsi, en jouant sur le changement de structure cubique à rhomboédrique pour les composés (GeTe)₈₅(AgSbTe₂)₁₅, Cook & al [25] ont montré l'existence d'interfaces espacées d'une centaine de nanomètre (figure I.11)

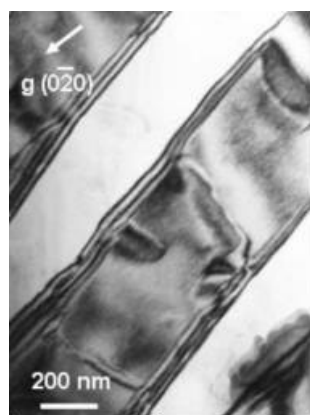


Figure I. 11: Image MET montrant l'existence de deux domaines dont l'origine est la transformation de phase cubique /rhomboédrique de (GeTe)₈₅(AgSbTe₂)₁₅ (autorisation 3625950259863)

Ces auteurs supposent que ces interfaces sont à l'origine de la diminution de la conductivité thermique tout en assurant le maintien des performances de transport électronique de ce composé.

Elaboration de nanocomposites

Les matériaux thermoélectriques nanostructurés ne sont pas limités à des matériaux monophasés. Les composés présentant plusieurs phases à l'échelle nanométrique (nanocomposites) sont aussi une approche couramment rencontrée dans la littérature.

Ces composés se présentent sous différentes formes :

❖ Matériaux aux joints de grain de composition contrôlée.

Nous venons de voir que le contrôle de l'interface est important dans le maintien des propriétés de transport électronique. Des nanoparticules recouvertes d'une autre phase

(exemple $\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{Na}$ [83], $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ [84]) sont ainsi synthétisées puis densifiées pour obtenir des composites thermoélectriques. Ainsi, Bi_2Te_3 recouvert d'alcalins présente une ZT augmenté de 38% (pour Na) comparativement au ZT du composé non recouvert. Cette augmentation est seulement provoquée par la diminution de la conductivité thermique de réseau. Les propriétés de transport électronique ne sont pas impactées par cette structuration.

❖ *Matériaux présentant des inclusions nanométriques*

Il est difficile d'élaborer des matériaux denses sans avoir une croissance significative des grains. Pour contrer cet effet, les nanoparticules ne seront pas isolées mais placées dans une matrice conductrice. Cette méthode a été appliquée à bon nombre de matériaux (skuttérudites [85], In_2O_3 [86], SiGe [87], PbTe [13, 14, 88-90]. L'approche classique est de placer ces « objets » dans des « supermailles », des massifs ou des nanofils. L'augmentation des performances thermoélectriques dépendra grandement de la concentration des nano-inclusions. En effet, le coefficient Seebeck peut se voir diminué si la concentration en nanoparticules n'est pas optimale [91]. La méthode d'élaboration du composite peut induire une augmentation de la taille des grains des inclusions, ce qui empêchera l'effet bénéfique de cette seconde phase sur le ZT. De nombreuses études ont été réalisées sur PbTe avec différentes nano-inclusions (Bi [88], Pb [15], Sb [92], SrTe [93], AgTe_2 [90],...). Dans chacune d'entre elles, la conductivité thermique est diminuée. En fonction des inclusions considérées (ex Sb, Ag_2Te ...), les propriétés de transport électronique peuvent être altérées.

❖ *Structures multicouches*

Une dernière approche, moins courante, dans l'élaboration de nanocomposites est une approche microstructurale qui utilise des composés de morphologie lamellaire ou sous forme de plaquettes. Le principe est proche de la synthèse des films minces multicouches. Ces matériaux peuvent être élaborés par densification de phases initialement sous forme de poudres anisotropes. Ainsi, le composite $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ [94] est obtenu par pressage à chaud. Le matériau présente une structure en couches (figure I.12).

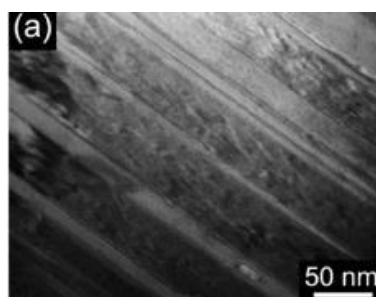


Figure I. 12: Microstructure du composé $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ obtenu par pressage à chaud [94] (autorisation 3625941116184)

La figure de mérite obtenue dans ce type de structure est supérieure à celle des matériaux obtenus par simple mélange des deux phases. Cette structure permet en effet d'améliorer la

conductivité électrique et le coefficient Seebeck ainsi que de diminuer la conductivité thermique. Cette nanostructuration permet un confinement quantique des électrons [94].

I.4 CONCLUSIONS

Nous avons précédemment vu l'interdépendance des paramètres définissant la figure de mérite. Il existe deux méthodes principales dans la recherche de matériaux thermoélectriques présentant un ZT élevé. La première approche est l'approche type « PEGC ». Cette méthode est principalement utilisée dans le cas de matériaux présentant des structures cristallines complexes dans lesquelles les lacunes et les atomes lourds présents dans ces cages peuvent agir comme centres de diffusion des phonons et ainsi réduire significativement la conductivité thermique. La seconde approche est la nanostructuration des matériaux thermoélectriques à grande conductivité thermique. Le contrôle des interfaces dans ces matériaux nanostructurés joue un rôle important dans l'augmentation du ZT.

L'oxyde de zinc dopé par l'aluminium présente des propriétés thermoélectriques intéressantes à haute température. Il semble évident que travailler sur un composé nanométrique pour des applications à haute température semble voué à l'échec du fait de la croissance cristalline à haute température. Il existe néanmoins des matériaux qui, ajoutés à une matrice, inhibent la croissance cristalline de cette dernière. C'est le cas de la silice [95], par exemple, pour l'oxyde de zinc.

L'objectif de notre étude a été d'élaborer des particules les plus petites possibles d'oxyde de zinc et de densifier ces composés en limitant la croissance cristalline. Un contrôle de l'interface aux joints de grains sera réalisé grâce à la modification de surfaces des nanoparticules d'oxyde de zinc initial par SiO₂. Cette dernière aura deux rôles : la limitation de la croissance cristalline à haute température et le contrôle de la diffusion des phonons et des porteurs de charges aux joints de grains.

BIBLIOGRAPHIE

1. Anatyshuk, L.I., *Journal of thermoelectricity*, mars 1994, p. 9-10.
2. Seebeck, T.J., Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz, *Annalen der Physik*, 1826. **82**(2), p. 133-160.
3. Velme, E., Thomas Johann Seebeck, *Proceeding Estonian Academy of science and engineering*, 2007. **13**(4): p. 276-282.
4. Peltier, J.C., *Nouvelles expériences sur la caloricité des courant électriques*, Vol. 56, 1834.
5. Kelvin, W.T., Larmor, J. T, and Joule, J. P, *Mathematical and physical paper*, Vol. 1, 1882, Cambridge, University Press.
6. Kelvin, W.T., *On a Mechanical Theory of Thermoelectric Currents*, 1851.
7. Onsager, L., *Reciprocal Relations in Irreversible-Processes II*, *Physical Review*, 1931, **38**, 2265-2279.
8. Onsager, L., *Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I*. *Physical Review*, 1931, **37**(4), p. 405-426.
9. Altenkirch, E., Über den Nutzeffekt der Thermosäule, *Physikalische Zeitschrift*, 1909, p. 560-580.
10. Altenkirch, E., *Elektrothermische Kälteerzeugung und reversible elektrische, Heizung*, *Physikalische Zeitschrift*, 1911, p. 920-924.
11. Hicks, L.D. and Dresselhaus, M.S., *Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit*, *Physical Review B*, 1993. **47**(19), p. 12727-12731.
12. Cutler, M. and Mott, N.F., *Observation of Anderson Localization in an Electron Gas*, *Physical Review*, 1969. **181**(3): p. 1336-1340.
13. Martin, J., et al., *Enhanced Seebeck coefficient through energy-barrier scattering in PbTe nanocomposites*, *Physical Review B*, 2009. **79**(11), p. 115311.
14. Paul, B. and Banerji, P., *Grain Structure Induced Thermoelectric Properties in PbTe Nanocomposites*, *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 2009, **1**(3), p. 208-212.
15. Heremans, J.P., Thrush, C. M. and Morelli, D.T., *Thermopower enhancement in PbTe with Pb precipitates*, *Journal of Applied Physics*, 2005. **98**(6): p 063703.
16. Heremans, J.P. ,*Low-dimendionnal thermoeletricity*, 2005, **108**, 609.
17. Faleev, S. and Léonard, F., *Theory of enhancement of thermoelectric properties of materials with nanoinclusions*, *Physical Review B*, 2008. **77**(21),p. 214304.
18. Snyder, G.J. and Toberer, E.S., *Complex thermoelectric materials*, *Nat Mater*, 2008. **7**(2), p. 105-114.

19. Ioffe, A.F., et al., Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling, 1959, Physics Today Online, p. 42.
20. Goodman, C.H.L., The prediction of semiconducting properties in inorganic compounds, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1958, **6**(4), p. 305-314.
21. Douglas, H. J and Goldsmid, .R.W., The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration, British Journal of Applied Physics, 1954, **5**(11),p. 386.
22. Chung, D.Y. et al., CsBi₄Te₆: A high-performance thermoelectric material for low-temperature applications, Science, 2000, **287**(5455), p. 1024-1027.
23. Chung, D.Y., et al., A new thermoelectric material: CsBi₄Te₆, Journal of the American Chemical Society, 2004, **126**(20), p. 6414-6428.
24. Wang, W. et al., Chemical synthesis of anisotropic nanocrystalline Sb₂Te₃ and low thermal conductivity of the compacted dense bulk, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2008. **8**(1), p. 452-456.
25. Cook, B.A., et al., Nature of the cubic to rhombohedral structural transformation in (AgSbTe₂)₁₅(GeTe)₈₅ thermoelectric material, Journal of Applied Physics, 2007, **101**(5).
26. Slack, G.A., New material and performance limits for thermoelectric coolin, CRC Handbook on Thermoelectrics, ed. D. M. Rowe, 1995, CRC press.
27. Saiga, Y., et al., Optimization of thermoelectric properties of type-VIII clathrate Ba₈Ga₁₆Sn₃₀ by carrier tuning, Journal of Alloys and Compounds, 2010, **507**(1), p. 1-5.
28. Nolas, G., D. Morelli, and Tritt,T., Skutterudites: A phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications, Annual Review of Materials Science, 1999. **29**, p. 89-116.
29. Nolas, G.S. et al., Open-Structured Materials: Skutterudites and Clathrates, Journal of Electronic Materials, 2009, **38**(7), p. 1052-1055.
30. McGuire, M.A. et al., Thermoelectric and structural properties of a new Chevrel phase: Ti_{0.3}Mo₅RuSe₈, Journal of Solid State Chemistry, 2006. **179**(7), p. 2158-2163.
31. Tang, G., et al., Synthesis and Thermoelectric Properties of In and Pr Double-Filled Skutterudites In (x) Pr (y) Co₄Sb₁₂, Journal of Electronic Materials, 2014, **43**(2), p. 435-438.
32. Geng, H.Y., et al., Thermoelectric Properties of Multifilled Skutterudites with La as the Main Filler, Journal of Electronic Materials, 2013, **42**(7), p. 1999-2005.
33. Deng, L., et al., Enhanced thermoelectric properties in Co₄Sb₁₂-xTex alloys prepared by HPHT, Materials Letters, 2009, **63**(24–25), p. 2139-2141.
34. Kitagawa, H., et al., Temperature dependence of thermoelectric properties of Ni-doped CoSb₃, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005, **66**(10), p. 1635-1639.
35. Ur, S.-C., Kwon, J.-C., and Kim, I.-H., Thermoelectric properties of Fe-doped CoSb₃ prepared by mechanical alloying and vacuum hot pressing, Journal of Alloys and Compounds, 2007, **442**(1–2): p. 358-361.

36. Culp, S., et al., Complex MNiSn phases as stable high-temperature thermoelectric materials, ICT: 2005, 24th International Conference on Thermoelectrics, 2005, p. 387-390.
37. Kimura, Y., et al. High-performance of Half-Heusler MNiSn (M=Hf,Zr) single-phase thermoelectric alloys fabricated using optical floating zone melting, Symposium on Materials and Technologies for Direct Thermal-to-Electric Energy Conversion held at the 2005, MRS Fall Meeting. 2005, Boston, MA.
38. Zhao, L.D., et al., Bi_{1-x}Sr_xCuSeO oxyselenides as promising thermoelectric materials. Applied Physics Letters, 2010. **97**(9): p. 092118.
39. Bidwell, C.C., Thermal Electromotive Forces in Oxides, Physical Review, 1914. **3**(3), p. 204-216.
40. Cushing, B.L. and J.B. Wiley, Improved synthetic routes to layered Na_xCoO₂ oxides, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 1999, **29**(7), p. 1199-1207.
41. Wang, S., et al., High-temperature thermoelectric properties of Cd_{1-x}Pr_xO ceramics, Scripta Materialia, 2013, **69**(7), p. 533-536.
42. Liu, J., et al., Influence of rare earth doping on thermoelectric properties of SrTiO₃ ceramics, Journal of Applied Physics, 2013, **114**(22).
43. Androulakis, J., P. Migiakis, and J. Giapintzakis, La_{0.95}Sr_{0.05}CoO₃: An efficient room-temperature thermoelectric oxide, Applied Physics Letters, 2004, **84**(7), p. 1099-1101.
44. Ohta, H., K. Sugiura, and K. Koumoto, Recent Progress in Oxide Thermoelectric Materials: p-Type Ca₃Co₄O₉ and n-Type SrTiO₃, Inorganic Chemistry, 2008, **47**(19), p. 8429-8436.
45. Berardan, D., et al., In₂O₃ : Ge, a promising n-type thermoelectric oxide composite, Solid State Communications, 2008, **146**(1-2), p. 97-101.
46. Ohtaki, M., K. Araki, and K. Yamamoto, High Thermoelectric Performance of Dually Doped ZnO Ceramics, Journal of Electronic Materials, 2009. **38**(7), p. 1234-1238.
47. Bocher, L., et al., CaMn_{1-x}Nb_xO₃ (x ≤ 0.08) perovskite-type phases as promising new high-temperature n-type thermoelectric materials, Inorganic Chemistry, 2008, **47**(18), p. 8077-8085.
48. Butt, S., et al., High-temperature thermoelectric properties of La and Fe co-doped Ca-Co-O misfit-layered cobaltites consolidated by spark plasma sintering, Journal of Alloys and Compounds, 2014, **588**, p. 277-283.
49. Wang, D.L., et al., High-temperature thermoelectric properties of Ca₃Co₄O_{9+delta} with Eu substitution, Solid State Communications, 2004, **129**(9), p. 615-618.
50. Nong, N.V., C.-J. Liu, and M. Ohtaki, Improvement on the high temperature thermoelectric performance of Ga-doped misfit-layered Ca₃Co_{4-x}Ga_xO_{9+delta} (x=0, 0.05, 0.1, and 0.2), Journal of Alloys and Compounds, 2010. **491**(1-2): p. 53-56.
51. Fujita, K., et al., High-temperature thermoelectric properties of Na_xCoO_{2-delta} single crystals. Twentieth International Conference on Thermoelectrics, Proceedings, 2001: p. 168-171.

52. Funahashi, R. and M. Shikano, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ whiskers with high thermoelectric figure of merit, *Applied Physics Letters*, 2002, **81**(8), p. 1459-1461.
53. Shikano, M. and R. Funahashi, Electrical and thermal properties of single-crystalline $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.7}\text{CoO}_2$ with a $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ structure, *Applied Physics Letters*, 2003, **82**(12), p. 1851-1853.
54. Doumerc, J.P., et al., Transition-Metal Oxides for Thermoelectric Generation, *Journal of Electronic Materials*, 2009, **38**(7), p. 1078-1082.
55. Fergus, J.W., Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion, *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, **32**(3), p. 525-540.
56. Maignan, A., D. Flahaut, and S. Hebert, Sign change of the thermoelectric power in LaCoO_3 , *European Physical Journal B*, 2004, **39**(2): p. 145-148.
57. Vulchev, V., et al., Improving of the Thermoelectric Efficiency of LaCoO_3 by Double Substitution with Nickel and Iron, *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(25), p. 13507-13515.
58. Iwasaki, K., et al., Thermoelectric properties of polycrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, **181**(11): p. 3145-3150.
59. Teranishi, T., et al., Thermoelectric Efficiency of Reduced SrTiO_3 Ceramics Modified with La and Nb, *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **96**(9), p. 2852-2856.
60. Lee, K.H., et al., Thermoelectric Performance of Doped $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ ($n = 1, 2$) Ruddlesden-Popper Phases, in *Advances in Electronic Ceramics: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Volume 28, Issue 8, 2007, John Wiley & Sons, Inc. p. 193-202.
61. Wang, Y., et al., Influence of excess SrO on the thermoelectric properties of heavily doped SrTiO_3 ceramics, *Applied Physics Letters*, 2013, **102**(18).
62. Flahaut, D., et al. Effect of the Yb substitutions on the thermoelectric properties of CaMnO_3 . *Thermoelectrics*, 2006. ICT '06, 25th International Conference on 2006.
63. Xu, G.J., et al., High-temperature transport properties of Nb and Ta substituted CaMnO_3 system. *Solid State Ionics*, 2004, **171**(1-2), p. 147-151.
64. Wang, Y., Y. Sui, and W. Su, High temperature thermoelectric characteristics of $\text{Ca}_{0.9}\text{R}_{0.1}\text{MnO}_3$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \dots, \text{Yb}$), *Journal of Applied Physics*, 2008, **104**(9): p. 093703.
65. Tsubota, T., et al., Thermoelectric properties of Al-doped ZnO as a promising oxide material for high-temperature thermoelectric conversion, *Journal of Materials Chemistry*, 1997, **7**(1): p. 85-90.
66. Han, L., et al., The influence of alpha- and gamma- Al_2O_3 phases on the thermoelectric properties of Al-doped ZnO, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **555**, p. 291-296.
67. Jood, P., et al., Al-Doped Zinc Oxide Nanocomposites with Enhanced Thermoelectric Properties. *Nano Letters*, 2011, **11**(10), p. 4337-4342.
68. Fujishiro, Y., et al., Effect of Microstructural Control on Thermoelectric Properties of Hot-Pressed Aluminum-Doped Zinc Oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, **86**(12), p. 2063-2066.

69. Kinemuchi, Y., et al., Thermoelectricity of Al-doped ZnO at different carrier concentrations. *Journal of Materials Research*, 2007, **22**(7), p. 1942-1946.
70. Du, Y., et al., Research progress on polymer–inorganic thermoelectric nanocomposite materials. *Progress in Polymer Science*, 2012, **37**(6), p. 820-841.
71. He, M., F. Qiu, and Z. Lin, Towards high-performance polymer-based thermoelectric materials, *Energy & Environmental Science*, 2013, **6**(5), p. 1352-1361.
72. Mikami, M., et al., Enhancement of Electrical Properties of the Thermoelectric Compound $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ through Use of Large-grained Powder. *Journal of Materials Research*, 2005, **20**(09), p. 2491-2497.
73. Srinivasan, R., J.E. Spowart, and N. Gothard, Control of crystallographic texture and grain size in bulk thermoelectric materials through constrained deformation, 2013, Patents US 8551441 B1.
74. Medlin, D.L. and G.J. Snyder, Interfaces in bulk thermoelectric materials: A review for Current Opinion in Colloid and Interface Science,. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2009, **14**(4): p. 226-235.
75. Kaga, H., et al., Preparation and thermoelectric property of highly oriented Al-doped ZnO ceramics by a high magnetic field, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2-Letters & Express Letters*, 2006, **45**(42-45), p. L1212-L1214.
76. Horii, S. et all., Thermoelectric Performance of Magnetically c -Axis Aligned Ca-based Cobaltites, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2003, **42**(11): p. 7018.
77. Lin, S., et al., Microstructure and thermoelectric properties of Ga-doped SiGe alloys prepared by mechanical alloying and induction hot pressing, *Functional Materials Letters*, 2014, **7**(2).
78. Kinemuchi, Y., et al., Influence of Grain-Boundary on Textured Al-ZnO. *Developments in Strategic Materials*, 2009, **29**(10), p. 63-68.
79. Mazaheri, M., A.M. Zahedi, and S.K. Sadrnezhaad, Two-Step Sintering of Nanocrystalline ZnO Compacts: Effect of Temperature on Densification and Grain Growth, *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91**(1), p. 56-63.
80. Søndergaard, M., et al., Sintering and annealing effects on ZnO microstructure and thermoelectric properties. *Acta Materialia*, 2013, **61**(9), p. 3314-3323.
81. Li, H., et al., Nanostructured bulk $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ with high thermoelectric performance prepared by the rapid solidification method, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2009, **42**(14).
82. Hayashi, T., Y. Horio, and H. Takizawa, Equal Channel Angular Extrusion Technique for Controlling the Texture of n-Type Bi_2Te_3 Based Thermoelectric Materials, *Materials Transactions*, 2010, **51**(10), p. 1914-1918.
83. Su, Z., et al., Improving Thermoelectric Performance of Pulverized p-Type Bi_2Te_3 via a Grain Boundary Engineering Approach, *Science of Advanced Materials*, 2011, **3**(4), p. 596-601.
84. Liu, C.Y., et al., Bottom-up assembly to Ag nanoparticles embedded Nb-doped TiO_2 nanobulks with improved n-type thermoelectric properties, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(28): p. 14180-14190.

85. Chubilleau, C., et al., Thermoelectric properties of $\text{In}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudites with embedded PbTe or ZnO nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **589**, p. 513-523.
86. Xu, W., et al., Nano-inclusions: a novel approach to tune the thermal conductivity of In_2O_3 , *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**(40), p. 17595-17600.
87. Zamanipour, Z. and D. Vashaee, Comparison of thermoelectric properties of p-type nanostructured bulk $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ alloy with $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ composites embedded with CrSi_2 nano-inclusions, *Journal of Applied Physics*, 2012, **112**(9).
88. Bali, A., et al., Thermoelectric properties of PbTe with encapsulated bismuth secondary phase. *Journal of Applied Physics*, 2013, **113**(12).
89. Jaworski, C.M., et al., Combining alloy scattering of phonons and resonant electronic levels to reach a high thermoelectric figure of merit in PbTeSe and PbTeS alloys, *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**(10):,p. 4155-4162.
90. Pei, Y., et al., High Thermoelectric Performance in PbTe Due to Large Nanoscale Ag_2Te Precipitates and La Doping. *Advanced Functional Materials*, 2011, **21**(2): p. 241-249.
91. Zebarjadi, M., et al., Effect of nanoparticle scattering on thermoelectric power factor, *Applied Physics Letters*, 2009, **94**(20),p. 202105.
92. Sootsman, J.R., et al., Large Enhancements in the Thermoelectric Power Factor of Bulk PbTe at High Temperature by Synergistic Nanostructuring, *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47**(45), p. 8618-8622.
93. Biswas, K., et al., High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures, *Nature*, 2012, **489**(7416), p. 414-418.
94. Cao, Y.Q., et al., , *Applied Physics Letters*, 2008, **92**(14), p. 3.
95. Roy, T.K., et al., Effect of silica doping on the densification and grain growth in zinc oxide. *Ceramics International*, 2011, **37**(7), p. 2679-2687.

Chapitre 2

L'oxyde de zinc : propriétés, synthèses et
densification

SOMMAIRE DU CHAPITRE 2

II.1	L'oxyde de zinc.....	47
II.1.1	Propriétés structurales	47
II.1.2	Structure électronique.....	48
II.1.3	Propriétés thermoélectriques.....	50
II.1.3.1	Des propriétés de transports variées.....	50
	Conductivité thermique	50
II.1.3.2	Stratégie d'amélioration du ZT.....	53
	La diminution de la taille des grains.....	53
	La présence de nanoinclusions dans la matrice.....	53
	Création de porosités	54
II.1.4	Conclusion.....	54
II.2	Synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc.....	54
II.2.1	Synthèse par décomposition thermique.....	56
II.2.2	Synthèse par voie sol gel	56
II.2.3	Synthèse solvothermale.....	58
II.2.4	Synthèse par précipitation contrôlée	59
II.2.5	Synthèse par voie polyol	59
II.3	Le Frittage.....	60
II.3.1	Généralité sur le frittage	60
II.3.1.1	Définition du frittage :.....	60
II.3.2	Les différentes étapes du frittage	60
II.3.2.1	Les différents mécanismes du frittage	62
II.3.2.2	Problèmes rencontrés lors de la densification des nanoparticules	62
II.3.2.3	Limitation de la croissance cristalline.....	63
II.3.3	Densification par Spark plasma Sintering (SPS)	64
II.3.3.1	Principes expérimentaux.	65
II.3.3.2	Mécanisme mis en jeu.	65
II.3.3.3	Frittage de ZnO par SPS l'oxyde de zinc : influence des paramètres de frittage.....	66
II.4	Conclusions.....	67
	BIBLIOGRAPHIE	68

L'oxyde de zinc est le meilleur oxyde thermoélectrique de type n à ce jour. Le travail réalisé lors de cette thèse a pour objectif l'amélioration de ses propriétés. Pour cela, nous avons choisi de travailler sur un oxyde de zinc nanostructuré dont nous contrôlerions les joints de grains. La densification maîtrisée de poudres nanométriques de taille de grains contrôlée est une méthode pour l'obtention de matériaux massifs nanostructurés. Ce chapitre a pour objectif de présenter les principales propriétés de l'oxyde de zinc et de décrire des méthodes de synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc de taille de grains inférieure à 20 nm utilisées dans la littérature. Dans une troisième partie, nous nous concentrerons sur les méthodes possibles pour densifier le composé en limitant la croissance cristalline.

II.1 L'OXYDE DE ZINC

Cette partie a pour objectif de présenter les principales propriétés de l'oxyde de zinc.

II.1.1 PROPRIÉTÉS STRUCTURALES

L'oxyde de zinc est un semiconducteur qui peut cristalliser dans la structure wurtzite, blende ou encore NaCl (figure II.1).

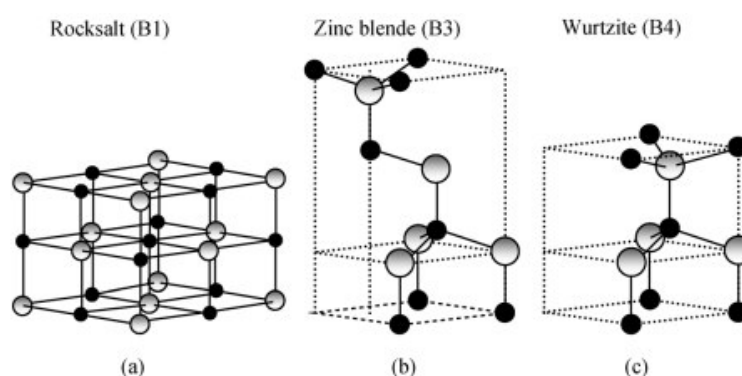


Figure II. 1: Différentes structures cristallines de ZnO [1]

A température ambiante, la structure thermodynamiquement stable est la structure wurtzite. La structure blende peut être obtenue dans des couches [2] ou lors de synthèses réalisées à très haute pression. La structure NaCl, quant à elle, ne sera obtenue que sous haute pression.

La structure wurtzite appartient au groupe d'espace $P6_3mc$ (C_{6v}^4). Les ions O^{2-} forment une maille hexagonale compacte dans laquelle la moitié des sites tétraédriques est occupée par les cations Zn^{2+} . Cette structure permet des liaisons sp^3 de symétrie tétraédrique caractéristiques des liaisons covalentes des semiconducteurs. Pourtant cet oxyde présente un léger caractère ionique [1]. Le tableau suivant présente les principales caractéristiques de cette structure. Les paramètres de maille sont donnés à titre indicatif. Ils dépendent en effet du procédé de synthèse utilisé.

Réseau	Hexagonale Wurtzite		
Paramètres de maille	$a = 3,250 \text{ \AA}$ $c/a = 1,602$ $c = 5,206 \text{ \AA}$		
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , (les plus proches voisins)	Suivant l'axe c d = 1,96 $\text{\AA}$ Pour les trois autres d = 1,98 $\text{\AA}$		
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = 1,31 $\text{\AA}$	O neutre = 0,66 $\text{\AA}$
	Liaison ionique	$Zn^{2+} = 0,60 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} : 0,70 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} : 0,78 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} : 0,60 \text{ \AA}$	$O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$ $O^{2-} : 1,32 \text{ \AA}$ (Pauling) [4] $O^{2-} : 1,24$ (Goldsmith)[5] $O^{2-} : 1,38 \text{ \AA}$ (Shannon) [6]
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique	$Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$		

Tableau II. 1 : Principales caractéristiques de la structure wurtzite

II.1.2 STRUCTURE ELECTRONIQUE

De nombreuses études [3-7] ont été réalisées sur la structure électronique de l'oxyde de zinc. La majorité d'entre elles utilise le calcul ab initio. Un exemple de structure de bandes obtenue dans la littérature par calcul DFT est présenté sur la figure II. 2.



**Figure II.2 : Structure de bandes de l'oxyde de zinc pur (a) et dopé en aluminium à 3% (b) [7]
(autorisation 3625961151013)**

La structure de bandes montre que l'oxyde de zinc est un semi-conducteur à grand gap ($E_g=3,36$ eV à température ambiante). Contrairement à la plupart des matériaux thermoélectriques conventionnels, l'oxyde de zinc présente une simple bande de conduction dégénérée avec une faible masse effective $m^*=0,24 m_0$, ce qui est comparable à celle de PbTe ($0,21 m_0$). La faible différence d'électronégativité entre le zinc et l'oxygène entraîne la covalence de la liaison et par conséquent une mobilité des porteurs importante dans ce composé.

La bande de conduction est principalement constituée des orbitales 4s et 4p du zinc. La bande de valence, quant à elle, est constituée de la bande 2s et 2p de l'oxygène. La distorsion tétraédrique entraîne l'éclatement de la bande en deux niveaux de symétrie a_1 et e . Le minimum de la bande valence et le maximum de la bande de conduction se situe au même point de symétrie dans l'espace réciproque, Γ (figure II. 2a). Le gap est dit direct.

La structure de bandes se verra modifiée par le dopage (figure II. 2_b). En effet, la présence de dopants introduit des états antiliants localisés qui modifient les propriétés de symétrie du système et perturbent la dispersion de bandes de conduction. Cet écart non présent sur toute la zone de Brillouin perturbe la bande de conduction [6, 7]. La bande interdite est alors diminuée. Cette modification de structure de bande est à l'origine des variations des propriétés de transport observées dans les composés dopés détaillées plus loin (cf. § II.1.3).

Dans les composés nanométriques, le confinement quantique entraîne un déplacement des niveaux énergétiques de la bande de valence et de la bande de conduction [8] avec une augmentation de la bande interdite.

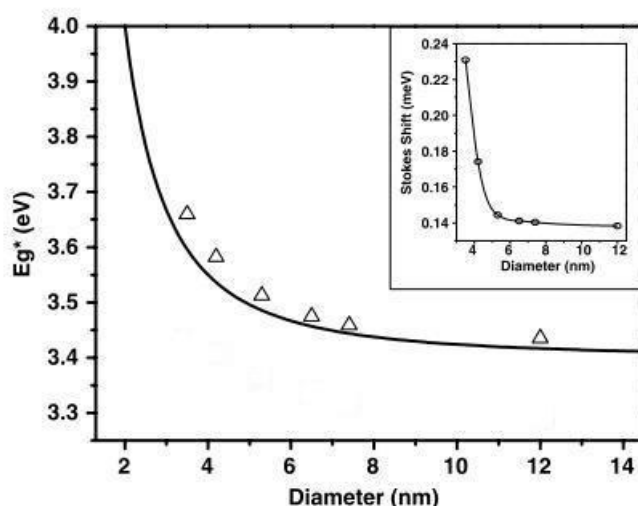


Figure II.3 : Dépendance du gap en fonction de la taille des particules de ZnO mesurée par spectroscopie UV [8] (autorisation 3625961388030)

L'énergie de transition se déplace vers le bleu lorsque la taille des particules diminue [8, 9] (figure II.3).

II.1.3 PROPRIETES THERMOELECTRIQUES

II.1.3.1 Des propriétés de transport variées.

L'oxyde de zinc a la particularité de pouvoir être dopé par une variété importante d'éléments permettant de modifier les propriétés de transport électrique et de jouer sur la microstructure afin d'altérer les propriétés de conduction thermique. L'influence de nombreux dopants (Al [10, 11], Bi, Co, In [12], Fe [12], Ni, Mn, Ga [13], Nb [14], Pr [15], Er [16], Gd[17]...) et de codopants sur la structure et/ou les propriétés de ZnO a été traitée dans la littérature. Le dopage par la plupart des éléments entraîne une conduction de type n. Néanmoins, il a été uniquement observé dans les couches que le dopage par le lithium [18], l'argent [19] ou encore l'antimoine [20] entraîne une conduction de type p. Le dopage est limité par la solubilité de l'élément dans la matrice.

Conductivité thermique

La conductivité thermique est une propriété importante pour les matériaux thermoélectriques. L'oxyde de zinc dense de taille de grains microscopiques, non dopé, présente une conductivité thermique élevée qui décroît avec la température (de 37 (à 300K) à 4 W.m⁻¹.K⁻¹ (à 1000K)) [6]. Elle a pour contribution majoritaire la conductivité thermique de réseau. La conductivité thermique des matériaux dopés décroît avec la teneur en dopant. En effet, le dopage sur le site du zinc induit une diminution de la taille cristalline ainsi que la création de défauts. La conductivité thermique de réseau s'en trouve réduite. La majorité des études montrent une relation en 1/T de la conductivité thermique [6].

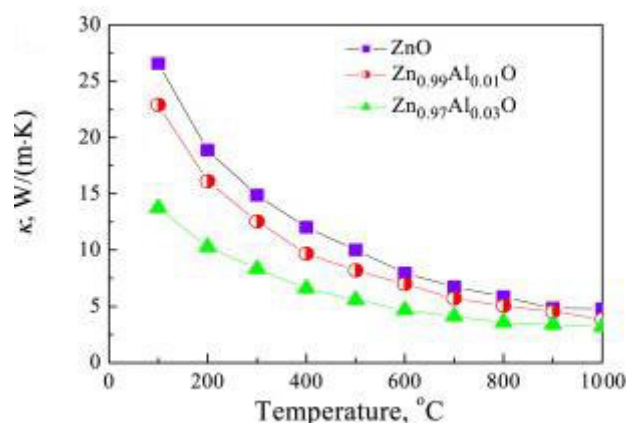


Figure II.4 : Comportement de la conductivité thermique avec la température [6] (autorisation 3625961151013)

Les courbes de conductivité thermique des matériaux denses sont dominées par des interactions phonons-phonons (processus Umklapp). Les propriétés thermiques des composés dopés avec l'aluminium et le magnésium ont été largement étudiées notamment pour évaluer les propriétés thermoélectriques de ces matériaux. La solubilité de l'aluminium dans ZnO est de 0,3% [21]. Au-delà de cette concentration, une phase secondaire spinelle (ZnAl_2O_4) se forme. La phase spinelle se place majoritairement aux joints de grains et limite la croissance cristalline ce qui permet de diminuer la conductivité thermique par rapport au composé non-dopé [22, 23]. L'addition de MgO dans le composé dopé à l'aluminium introduit des centres de diffusion des phonons. La conductivité thermique en est de nouveau diminuée à basse température [11, 24].

Conductivité électronique

La conductivité électronique de ce composé est bonne. L'origine des mécanismes de transports reste incertaine. Plusieurs hypothèses sont émises dans la littérature : les lacunes d'oxygène, du zinc interstitiel, les lacunes d'oxygène associées au zinc interstitiel [25], dopage, présence d'hydrogène [16]. Bien que l'origine de la conduction ne soit pas claire, l'expérience montre que le type de dopant modifie différemment la conduction électrique. Par exemple, le fer [12, 26] ou le nickel [27] en très faible quantité diminue la conductivité électrique comparativement au ZnO non dopé. A l'opposé, le cobalt [28] ou encore l'aluminium [17] l'augmentera. Kaga & all [29] ont montré une augmentation de la conductivité électrique avec la texturation ; plus le degré de texturation est élevé, meilleure sera la conductivité électrique.

Performances thermoélectriques

Le dopage par l'aluminium [11] présente les meilleures performances thermoélectriques à haute température et a, par conséquent, été largement étudié [22, 30-32]. Le codopage par l'aluminium et le gallium a permis l'amélioration de ces propriétés ($ZT=0,65$ à 974°C)[11]. Le codopage Ni/Al de l'oxyde de zinc présente des résultats similaires [33]. L'oxyde de nickel contribue à diminuer la conductivité thermique et améliore la conductivité électrique de l'oxyde de zinc. Bien que le coefficient Seebeck soit diminué, la détérioration de la résistivité et de la conductivité thermique contribue à l'augmentation des performances thermoélectriques de l'oxyde de zinc ($ZT \sim 0,6$ à 950°C).

Les bons résultats des composés codopés par le gallium et l'aluminium sont très largement discutés dans la littérature [34-36]. Il a été montré que les performances de l'oxyde de zinc dopé sont très dépendantes de l'atmosphère d'élaboration (figure II.5) [34].

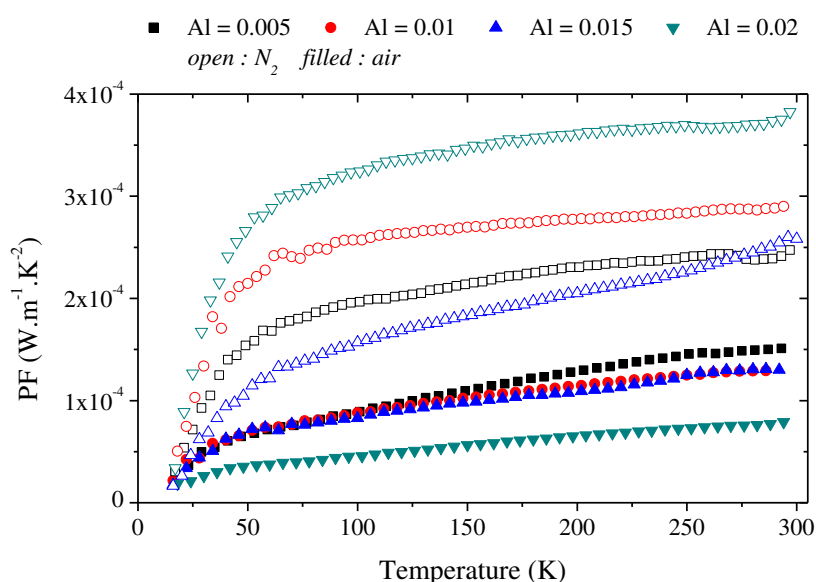


Figure II.5 : Facteurs de puissance de l'oxyde de zinc dopé en fonction de la teneur en aluminium et de l'atmosphère d'élaboration [35](autorisation 3625970537429)

Ainsi, les composés élaborés sous atmosphère pauvre en oxygène présentent de meilleures performances que ceux élaborés sous air. Cette différence peut être reliée à la concentration de porteurs dans les composés. En raison de la création de lacunes d'oxygène lors d'un traitement thermique sous atmosphère réductrice, le nombre de porteurs pour les composés élaborés sous azote sera plus élevé que celui des composés élaborés sous air. La résistivité et le coefficient Seebeck seront alors impactés.

Les composés codopés Al/Ga et Al/Ni présentant les plus hauts ZT ont été élaborés et mesurés sous vide ou atmosphère inerte. Nous sommes en droit de nous interroger sur la stabilité et la réalité des performances de ces composés à haute température à l'air.

II.1.3.2 Stratégie d'amélioration du ZT

En raison de sa conductivité thermique élevée, la stratégie principale pour améliorer le ZT dans ZnO sera de diminuer les propriétés de transport thermique. Pour cela, différentes méthodes présentées ci-dessous ont déjà été mise en œuvre.

La diminution de la taille des grains

Les études présentées dans la littérature sont réalisées en général à partir de composés dopés présentant des tailles de grains de l'ordre de 30 à 40 nm (soit avec aluminium ou gallium). Lorsque les grains après frittage restent de cet ordre de grandeur, le coefficient Seebeck n'est pas sensible à la nanostructuration [37]. A l'identique des matériaux massifs, le pouvoir thermoélectrique reste gouverné par la masse effective et la concentration de porteurs. La résistivité électrique est quant à elle augmentée.

La diminution de la taille des grains entraine bien une diminution de la conductivité thermique [31, 37, 38] (figure II.6). En raison de la dépendance en $1/T$ de la conductivité thermique, cet impact est plus important pour les plus basses températures.

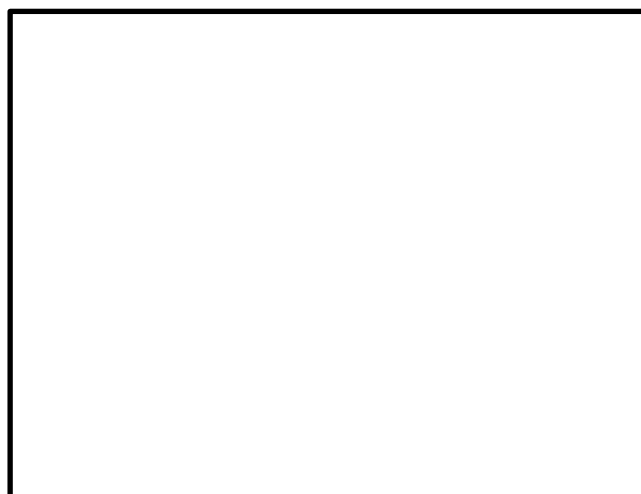


Figure II.6 : Dépendance en température de la conductivité thermique pour différente taille de grains [39].

Bien que la conductivité thermique diminue, l'augmentation du ZT reste modérée en raison de la détérioration de la conductivité électrique. Les calculs ont montré que les cristallites devaient posséder des tailles inférieures à 12 nm pour permettre la diminution de la conductivité thermique par confinement quantique [40].

La présence de nanoinclusions dans la matrice

Dans l'oxyde de zinc dopé en aluminium, au-delà de la limite de solubilité de l'aluminium (0,3%), des nanoprécipités (spinelles ZnAl_2O_4) se forment. La quantité et la taille de ces précipités varient en fonction de la quantité d'aluminium incorporée dans la matrice. Ainsi, des nanoinclusions de spinelle (ZnAl_2O_4) ont pu être observées notamment aux joints de grains. La taille des grains dans les composés densifiés diminue lorsque la teneur en aluminium augmente [39] entraînant une réduction de la conductivité thermique.

Création de porosités

Les porosités dans une matrice de ZnO peuvent être introduites à l'aide de polystyrène dans le but de diminuer le transport phonique [41]. Les nanoporosités contribuent à la diminution de la conductivité thermique à hauteur de 15%. Une seule équipe a présenté ce type de composé. Les propriétés thermoélectriques de l'oxyde de zinc étant intéressantes à haute température, des problèmes d'évolution de la microstructure et par conséquent de propriétés de transport pourraient être rencontrés.

II.1.4 CONCLUSION

L'oxyde de zinc est un composé qui présente une complexité inattendue pour un oxyde simple. Les mécanismes de transport dans le ZnO dopé restent encore largement discutés. Lorsque le taux de dopage dépasse la limite de solubilité, une phase secondaire spinelle est formée. Cette phase limite la croissance cristalline lors du frittage et diminue ainsi la conductivité thermique. Le but de la thèse reste la nanostructuration de l'oxyde de zinc associé à un contrôle des joints de grains et la caractérisation du matériau obtenu. Pour réaliser cela, nous déposerons en surface des nanoparticules de ZnO une fine couche de silice qui aura deux objectifs : le filtrage en énergie des porteurs et la limitation de la croissance cristalline lors du frittage. Afin d'éviter la formation de la phase secondaire, nous travaillerons sur un composé dont le taux de dopage sera inférieur à la limite de solubilité, soit 0,3% par l'aluminium.

II.2 SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES D'OXYDE DE ZINC

L'intérêt pour les nanoparticules d'oxyde de zinc est très important. Cela s'explique notamment par le grand nombre d'applications possibles pour ce matériau. Il va de soi qu'avec l'intérêt, le nombre de publications traitant de la synthèse et de la caractérisation de nanoobjets d'oxyde de zinc est très important. Ces nanoobjets peuvent prendre différentes formes allant des simples nanoparticules à des structures plus complexes comme des bâtonnets [42], des tubes [43], des nanopeignes [44], des nanohélices [45].... Cette diversité de structures s'explique par le grand nombre de méthodes de synthèse développées. Ces procédés se divisent en deux approches :

- ❖ L'approche « top down » : elle consiste à partir d'un composé massif et à le traiter (généralement par une méthode physique) pour aboutir à des nanoparticules. La création de nanostructures à l'aide de masque (etching), la lithographie, ou encore le broyage mécanique en sont des exemples classiques.

- ❖ L'approche « bottom up » : elle consiste à créer des nanostructures à partir de briques élémentaires (précurseurs moléculaires). En effet, ces dernières, sous l'influence de différentes forces physiques, s'autoassemblent pour aboutir à la formation de nanostructures stables. Nous pouvons citer pour exemple des synthèses de poudres à partir d'aérosol ou encore par voie chimique comme la méthode « sol gel ». Ces méthodes permettent d'obtenir des nanoparticules avec une distribution en taille très fine et une morphologie contrôlées.

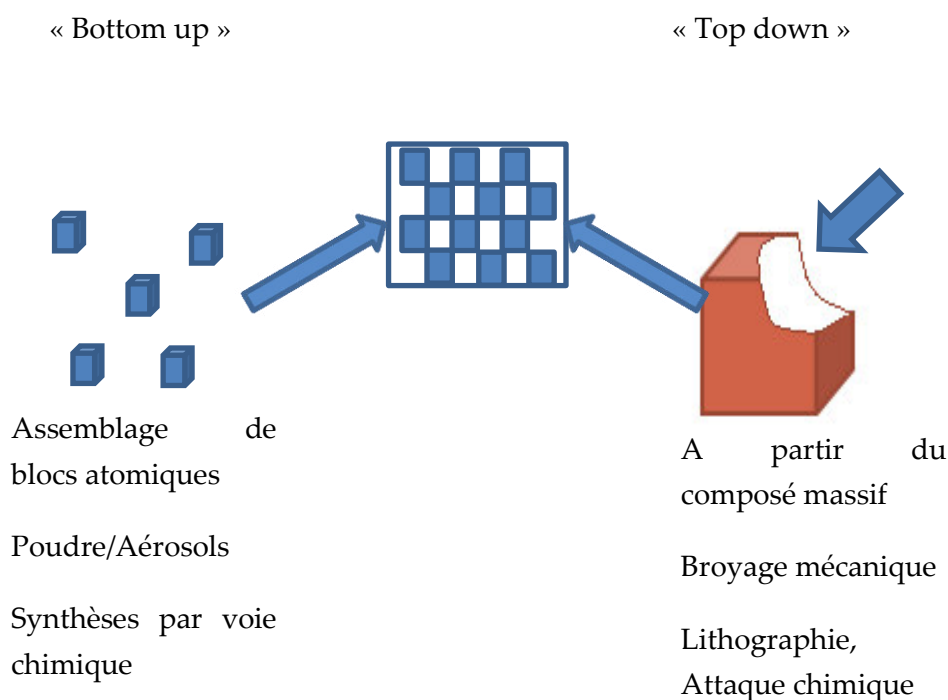


Figure II.7: Schéma des deux approches possibles pour la création de nanostructure

Les synthèses par voie chimique sont les plus couramment utilisées pour obtenir des composés de taille et morphologie contrôlées.

Le processus de formation des nanoparticules se déroule en trois étapes :

- la nucléation : dans une solution, lorsqu'il y a sursaturation d'une espèce, des germes cristallins appelés nucléis se forment. Cette formation appelée « nucléation » peut être soit homogène (la probabilité qu'un germe se forme est la même en tout point du volume considéré) ou hétérogène (influencé par les points de défauts du réacteur de synthèse, la présence de particules...).
- la croissance : tant que la solution est sursaturée il y a croissance des germes.
- le vieillissement : lorsque la nucléation et la croissance se termine, le système n'est pas à l'équilibre. Il contient en effet un grand nombre de particules de tailles différentes. Afin de se trouver dans un équilibre thermodynamique, le système tend à

diminuer les énergies de surface. Les petits grains se dissolvent tandis que les gros continuent de grossir. Ce phénomène est appelé mûrissement d'Ostwald.

Les méthodes de synthèse de nanoparticules de ZnO, de taille inférieure à 30 nm, les plus couramment décrites dans la littérature sont la synthèse par décomposition thermique, la synthèse par voie sol gel, la synthèse hydrothermale, la synthèse par précipitation et la synthèse polyol. Cette liste reste bien entendue non exhaustive.

II.2.1 SYNTHÈSE PAR DECOMPOSITION THERMIQUE [46, 47]

Le broyage mécanique de réactifs suivi d'un traitement thermique approprié est une méthode rarement utilisée mais qui permet d'obtenir des nanoparticules de petites tailles. Les quantités de poudre obtenues sont plus importantes que pour les synthèses en solution. Typiquement, le principe de cette méthode consiste à synthétiser à partir de deux réactifs (par exemple acétate de zinc et acide oxalique [47] un précurseur intermédiaire (exemple l'oxalate de zinc). Ce dernier sera ensuite décomposé pour obtenir des particules d'oxyde de zinc. Cette méthode permet d'obtenir des nanoparticules agglomérées allant de 15 à 100 nm de morphologies variées [47, 48]. L'ajout d'un sel tel NaCl contribue à la diminution de la taille des cristallites jusqu'à 3-4 nm [47]. Cette méthode, simple et efficace, permet de synthétiser de l'oxyde de zinc bien cristallisé en grande quantité et à moindre coût.

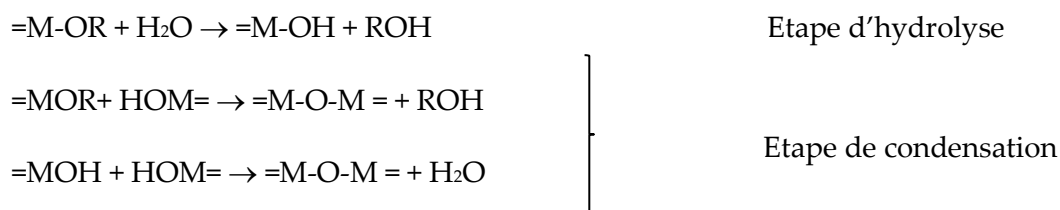
Une autre méthode consiste à placer un précurseur organométallique (ex : cyclohexyl zinc) dans le tétrahydrofurane. L'évaporation à température ambiante du solvant entraînera la formation de l'oxyde de zinc. L'utilisation de précurseur organométallique à longue chaîne permet d'obtenir des nanoparticules de meilleure qualité en termes de dispersion et cristallinité. Dans cette méthode, ce sont les molécules d'eau qui sont responsables de la nucléation en réagissant directement sur le précurseur organométallique. Cette synthèse permet d'obtenir des nanoparticules de bonne cristallinité et de taille inférieure à 5 nm [49]. Il est difficile de prévoir la forme et la taille des particules suivant les conditions utilisées. Les synthèses restent néanmoins assez longues, pouvant durer jusqu'à deux semaines suivant la morphologie et la taille souhaitée. Les concentrations en précurseur sont faibles. Les quantités de poudres synthétisées restent donc limitées [49].

II.2.2 SYNTHÈSE PAR VOIE SOL GEL

La synthèse par procédé sol gel est l'une des méthodes les plus utilisées pour synthétiser des nanoparticules d'oxyde de zinc [50]. Cette méthode permet d'obtenir des objets homogènes de compositions contrôlées et de grande pureté à basse température.

La synthèse par procédé sol gel transforme une solution de sel ou d'alcoxyde métallique en suspension colloïdale (sol). Ce sol peut soit rester stable soit évoluer en système semi-rigide (le gel). Plus précisément, le procédé se déroule en deux étapes principales. Le sel métallique en solution dans un solvant (alcool ou eau) est hydrolysé pour former des hydroxydes. Cette

hydrolyse sera suivie de la condensation des hydroxydes par élimination d'eau pour former un réseau.



M représente un cation métallique.

En fonction du mode de séchage, le sol peut se transformer en poudre, en xérogel (gel sec) ou aérogel. Le xérogel pourra être transformé par frittage en matériau dense [51].

Différents précurseurs sont utilisés dans cette méthode (acétate, acétylacétate, nitrate). De plus, il est tout à fait possible d'utiliser des molécules organiques (ex : acide acétique, acétylacétonate, 2,2-diméthyl-propylendiamine) permettant de stabiliser les particules. Ces molécules modifieront la morphologie des particules. [52]

Le pH et le taux d'hydrolyse sont des facteurs importants influençant les propriétés de l'oxyde de zinc lorsqu'il est synthétisé par voie sol-gel. Ils affectent en effet le processus d'hydrolyse/condensation et impactent le facteur de forme et la taille des nanoparticules [50]. Le temps de synthèse de nanoparticules peut être long afin d'assurer un processus complet de synthèse.[50]

La synthèse Pechini (figure II. 8) est dérivée de la synthèse par voie sol gel. Elle est classiquement utilisée pour la synthèse de nanoparticules de ZnO d'environ 20-40 nm[53]. Cette méthode de synthèse permet à la fois de synthétiser des composés en grande quantité et de les doper sans contrainte [24].

Le procédé de synthèse consiste à introduire des sels ou alkoxydes métalliques dans une solution d'acide citrique dans l'éthylène glycol. Il y a alors formation de complexes métalliques avec l'acide citrique ce qui permet une distribution homogène des ions dans la solution. Une première étape de chauffage à 150°C permet alors d'initier la polycondensation de l'éthylène glycol (EG) et de l'acide citrique (CA) puis la formation d'une résine. Au-delà de 400°C, l'oxydation puis la pyrolyse de la matrice polymère (résine) débute pour former un oxyde amorphe. Un dernier traitement thermique à 700°C permettra d'obtenir l'oxyde cristallisé.

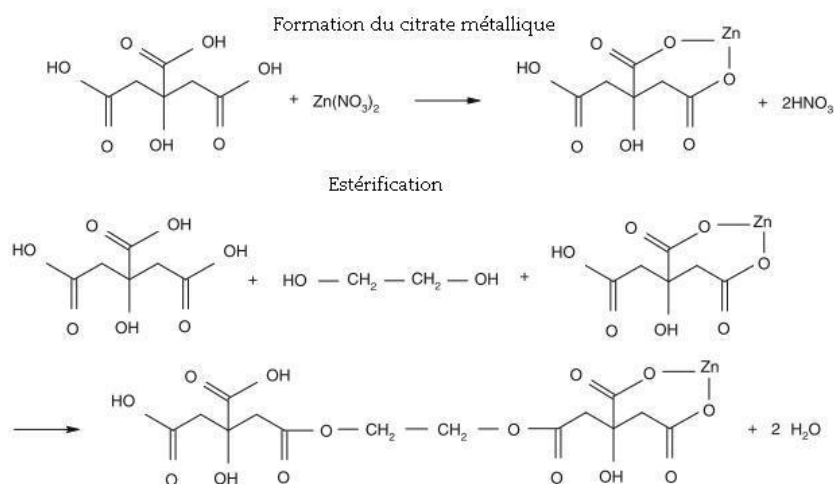


Figure II.8: Principe du procédé Pechini.

Les rapports EG/CA vont avoir une importance primordiale sur la morphologie finale de l'oxyde de zinc [54]. Ainsi, le rapport EG/CA = 2 permet d'obtenir des nanoparticules de 25 nm environ alors que si ce dernier est égal à 4, l'oxyde de zinc présentera une forme de bâtonnet.

Différentes variantes (changement d'acide notamment) de ce procédé permettent d'obtenir des tailles et morphologies variées mais toujours supérieures à 20 nm.

II.2.3 SYNTHÈSE SOLVOTHERMALE

La synthèse de ZnO sous pression est aussi décrite dans la littérature [55]. L'utilisation de la haute pression et de la température permet d'améliorer la cinétique de cristallisation des composés difficiles à cristalliser ou de précipiter des phases qui ne sont pas stables dans des conditions classiques de synthèse. Les particules obtenues présentent de très bonnes cristallinités et des structures originales [42, 56]. Cette méthode de synthèse ne nécessite pas l'utilisation de solvant ou d'étapes supplémentaires de traitement telles que le broyage ou la calcination, ce qui représente un réel avantage.

La synthèse a lieu dans un autoclave. Une solution de précurseurs métalliques (identiques à la synthèse par précipitation ou sol gel) est chauffée entre 100°C et 300°C pendant plusieurs jours [55, 56].

L'utilisation de réacteur micro-ondes dans les synthèses hydrothermales accélère la synthèse et conduit à des rendements plus importants.

II.2.4 SYNTHÈSE PAR PRÉCIPITATION CONTRÔLÉE

Les synthèses par précipitation ont lieu soit en milieu aqueux soit en milieu organique. La précipitation fait suite à un changement dans l'équilibre physico-chimique de la solution. Elles consistent à réduire un sel de zinc en solution par un agent réducteur (une solution basique par exemple) afin de faire précipiter l'oxyde de zinc suivant l'équation.



L'utilisation d'un surfactant est courante. Il permet de contrôler la morphologie et la taille des particules. Un surfactant est constitué de deux parties : l'une qui attire le solvant et l'autre qui le repousse. Le surfactant se placera en surface des colloïdes qui se repousseront sous l'effet de forces électrostatiques. Les nanoparticules obtenues seront soit l'oxyde de zinc soit un précurseur (par exemple $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) qui sera par la suite calciné.

Dans les solvants organiques, la croissance cristalline est ralentie ce qui permet le contrôle de la synthèse des nanoparticules [57]. Le contre-ion joue lui aussi un rôle important dans la cinétique de croissance cristalline. Lorsque la synthèse est réalisée, par exemple, dans le propanol [57] à partir d'acétate de zinc à température constante, la vitesse de croissance est dépendante de l'adsorption de l'anion et augmente suivant l'anion $\text{Br}^- < \text{CH}_3\text{CO}_2^- < \text{ClO}_4^-$. Le pH, la température, la vitesse d'addition des réactifs et le temps de synthèse sont autant de paramètres influençant la qualité et la quantité de composés synthétisés [58].

La synthèse de nanoparticules par précipitation ne permet pas d'obtenir de grandes quantités de composé. De plus, la nécessité du traitement thermique après synthèse entraîne la formation d'agglomérats difficiles à briser.

L'annexe 1 présente une liste non exhaustive des synthèses par précipitation décrites dans la littérature.

II.2.5 SYNTHÈSE PAR VOIE POLYOL

Cette synthèse est une alternative à la méthode sol gel et permet de réaliser des composés « reproductibles » et est facilement réalisable à plus grande échelle.

Cette méthode consiste en une réduction ou hydrolyse d'un sel métallique, dissous et chauffé, dans un polyol. La précipitation et la taille de l'oxyde est très dépendante du taux d'hydrolyse défini par le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$, de la concentration en précurseur et de la température de synthèse [59]. Les réactions classiques de formation des nanoparticules (réduction, hydrolyse et polymérisation) sont possibles grâce aux différentes propriétés des polyols, notamment un point d'ébullition élevé, un caractère amphiprotique, complexant ou encore dissolvant. La formation de l'oxyde dépendra de l'anion présent dans le milieu. Ainsi, lorsque les sels métalliques utilisés sont des sulfates ou des chlorures de zinc, aucune précipitation ne sera observée. Au contraire, l'utilisation de l'acétate de zinc aboutira à la précipitation de l'oxyde [60]. À l'identique du procédé sol gel, l'utilisation d'un précurseur

acétate passe par la formation d'une espèce intermédiaire, un complexe alcoxyacétate. L'absence d'eau favorisera la formation des métaux tandis que sa présence entraînera la formation de l'oxyde ou de l'hydroxyacétate [60]. La température de synthèse est assez élevée (entre 150 et 200°C suivant le solvant utilisé) et permet ainsi d'obtenir des particules de très haute cristallinité. Le diamètre moyen des particules obtenues peut être ajusté en jouant sur la température, sur la durée de réaction ou sur la présence de surfactant.

Récemment, il a été montré qu'il est possible d'obtenir des nanoparticules de ZnO par cette méthode sans l'utilisation de surfactant et à température ambiante par simple broyage mécanique d'une solution de NaOH et chlorure de zinc dans le triéthylène glycol. Ces particules restent néanmoins en suspension [61].

L'annexe 2 présente une liste non exhaustive des principales synthèses d'oxyde de zinc obtenues par cette méthode rencontrées dans la littérature.

II.3 LE FRITTAGE

II.3.1 GENERALITE SUR LE FRITTAGE

II.3.1.1 Définition du frittage :

Le frittage est « *un traitement thermique à haute température qui assure la consolidation/et ou la densification du matériau* » [62]. Ce traitement conduit à « *la formation de liaisons solides entre les grains d'un comprimé sans fusion totale de celui-ci* ».

On distingue trois types de frittage :

- Le frittage en phase solide : tous les composés restent solides. La densification se produit par soudure entre les grains et la modification de leur forme.
- La vitrification : une phase vitreuse en grande quantité apparaît lors du frittage. Cette phase comble les porosités.
- Le frittage en phase liquide : une phase liquide apparaît lors du frittage. Elle aide au réarrangement des particules et à mettre en contact les grains en formant des ponts entre eux.

II.3.2 LES DIFFERENTES ETAPES DU FRITTAGE

La force motrice de la densification est la réduction de l'énergie de surface des particules. La densification dépendra de différents paramètres :

- Les caractéristiques de la poudre (taille, surface, forme, présence ou non d'agglomérats, propriétés physiques...).
- L'atmosphère.

- La pression.
- La température (vitesse de rampe en montée et descente, température plateau, durée).

Le frittage se déroule en trois étapes (figure II.9) :

❖ Le stade initial :

Cela consiste en la création et la croissance de ponts entre les particules par le transport de matière par diffusion de surface entre les joints de grains et la phase vapeur.

❖ Le stade intermédiaire :

Au début du stade intermédiaire les grains ont une forme polyédrique. Les pores ont leurs formes d'équilibre le long des arêtes. Ce stade est le plus long du processus de frittage. Trois évolutions se déroulent au cours de ce stade. La densification se poursuit en impliquant une croissance des grains et une forme des porosités de plus en plus sphérique. La fin de ce stade a lieu lorsque la sphéroïdisation des pores est terminée.

❖ Le stade final

Cette étape a lieu lorsque la densité dépasse environ 92% en considérant des particules sphériques. A ce stade, la densification peut être complétée par une diminution de la porosité. Lors de cette étape, il y aura migration des joints de grains. En fin de frittage, différentes microstructures peuvent être observées : un matériau dense, un matériau à grains fins avec des pores intergranulaires, un matériau poreux à gros grains et grosses porosités, matériau poreux à porosités intragranulaires.

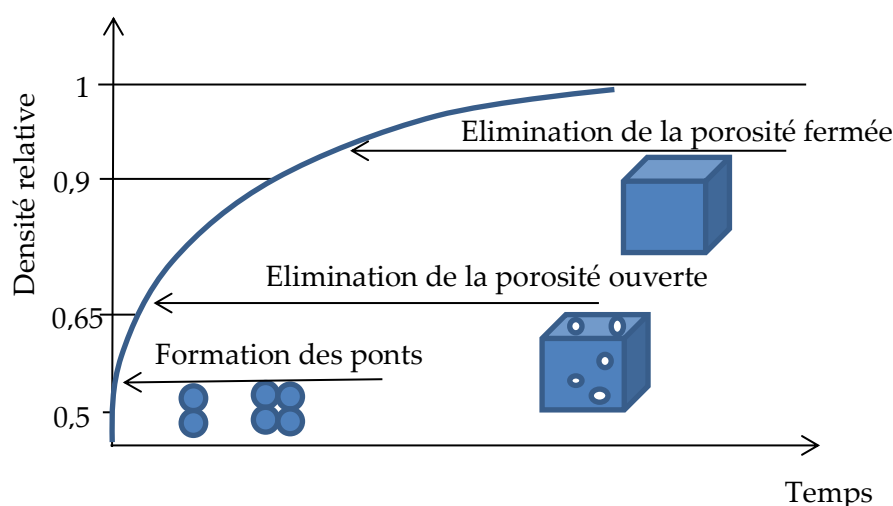


Figure II.9 : Evolution de la densité relative au cours du frittage

II.3.2.1 Les différents mécanismes du frittage

Il ne peut y avoir de frittage sans avoir de diffusion de matière entre les grains. Il existe plusieurs chemins de diffusion : diffusion en volume, diffusion par les joints de grains, diffusion par la surface des grains et diffusion en phase vapeur.

Dans les matériaux polycristallins, il existe 6 mécanismes de frittage présentés dans le tableau ci-dessous :

Mécanismes de transport	Source de matière	Puit de matière	Consolidation	Densification
Diffusion de surface	Surface des grains	Surface des ponts	x	
Diffusion en volume	Surface des grains	Surface des ponts	x	
Transport en phase vapeur	Surface des grains	Surface des ponts	x	
Diffusion par les joints de grains	Joints de grains	Surface des ponts	x	x
Diffusion en volume	Joints de grains	Surface des ponts	x	x
Diffusion en volume	Dislocation	Surface des ponts	x	x

Tableau II. 2 : Mécanismes de frittage des solides polycristallins [63]

II.3.2.2 Difficultés rencontrées lors de la densification des nanoparticules

La densification des nanoparticules dépend de leur nature. Il est préférable de densifier des particules de forme et taille homogènes. La nature des nanoparticules affectera la thermodynamique et la cinétique des mécanismes de densification atomique (la diffusion), la croissance cristalline et la plasticité du matériau [64]. Par exemple, les mécanismes de transport en volume, responsables de la densification tels que la diffusion par les joints de grains, sont très dépendants de la taille des particules. La diffusion à courte distance augmentera la cinétique de densification, comme la vitesse de croissance cristalline. En dessous d'une dizaine de nanomètres, les dislocations plastiques sont impossibles. L'incapacité à générer ces dislocations entraînera une modification des processus de densification [64]. A cette échelle, d'autres mécanismes de déformation tels que le mécanisme de glissement des joints de grains dominent.

Il est par conséquent difficile de densifier des nanoparticules de tailles très petites. Ce phénomène s'explique par une densité apparente faible, des problèmes d'agglomération, des gaz adsorbés ou encore des surfaces spécifiques élevées [64].

Les nanoparticules ont tendance à s'agglomérer. Les agglomérats sont induits par des forces de Van der Waals entre les nanoparticules [65]. Ces derniers se présentent sous différentes formes : linéaires (1D) ou gros agglomérat 3D. Il existe deux types d'agglomérats « mous » et « durs ». L'agglomérat dit « mou » ne pose pas de problème pour le processus de densification. Ces derniers se détruisent facilement par exemple sous l'effet de la pression, des ultrasons, ou encore par dispersion dans un liquide. Les agglomérats durs, au contraire, auront un impact important sur les processus de densification. Les poudres agglomérées contiennent de grands pores inter-agglomérats. La taille de ces pores entraîne des difficultés lors de la compaction à froid. La densification nécessite alors des températures et des temps de densification très élevés [64].

II.3.2.3 Limitation de la croissance cristalline

Les mécanismes de densification des nanopoudres ne sont pas très bien connus. Il est alors nécessaire de travailler de manière empirique pour trouver les meilleures conditions de densification. Différentes stratégies sont utilisées pour densifier les nanopoudres en limitant la croissance des grains :

- L'ajout d'une seconde phase insoluble [66] dans le but de limiter la mobilité des joints de grains. Cette méthode a été largement utilisée dans les matériaux massifs mais est difficilement réalisable lors de la densification de nanoparticules. En effet cette phase secondaire devra être de taille semblable au composé à densifier et de dispersion uniforme.
- La densification en deux étapes [67] : cette méthode consiste tout d'abord à chauffer à haute température pendant peu de temps puis rapidement descendre à une température plus faible. L'échantillon est maintenu à cette température jusqu'à densification totale. Comparativement à une méthode traditionnelle, cette technique permet d'avoir une densité relative élevée ainsi qu'une dispersion de taille de grains faible.
- Le contrôle du cycle de chauffage par l'utilisation d'une pression. L'application d'une pression ajoute une force motrice mécanique à celle contrôlant le frittage. Ainsi, la déformation des grains par dislocations plastiques et le mouvement des particules deviennent prédominant. Cette contribution est d'autant plus importante que les poudres sont de mauvaises qualités (présence d'agglomérats durs, de forme inhomogène). Ces mécanismes influent en effet sur la diminution de la macroporosité associée à la présence de nanoparticules mal agglomérées. Enfin, lors de l'étape de densification c'est-à-dire lors de la formation de porosités isolées, la pression peut servir de force motrice à la croissance des grains et augmenter les gradients de concentration aux joints de grains. L'application d'une pression aide donc la densification en diminuant la température de frittage et la croissance des grains [68]. Dans la littérature, des composés massifs nanocristallins sont obtenus

majoritairement en appliquant une pression par des techniques traditionnelles comme le pressage à chaud (hot-pressing) ou le forgeage à chaud [69] ce qui implique l'application d'une pression uniaxiale ou hydrostatique. La pression à chaud et le forgeage à chaud sont typiquement caractérisés par de faibles rampes de montée et descente en température ce qui a une incidence sur la durée du cycle de densification. D'autres techniques moins conventionnelles ont été testées dans la densification de nanoparticules telles que la densification sous haute pression et basse température, la compaction sous ondes de choc, la compaction magnétique dynamique ou la densification assistée par un champ électrique.

Les techniques classiques de densification de nanoparticules impliquent une croissance cristalline. La nanostructure de départ est alors souvent perdue. Le développement récent de nouvelles procédures ou techniques de densification ont permis l'apparition de composés massifs présentant une nanostructure définie avec des grains de taille inférieure à 20 nm. Depuis quelques années, la communauté scientifique est attirée par une nouvelle méthode alliant pression et champ électrique. Cette méthode est appelée par différents noms le FAST (Field Assisted Sintering), SPS (Spark Plasma Sintering) ou encore la FARS (Field Assisted Rapid Sintering). Cette méthode permet des cycles de densification rapide, de plusieurs minutes, possibles par la présence de champs électriques intenses.

II.3.3 DENSIFICATION PAR SPARK PLASMA SINTERING (SPS)

Depuis plusieurs années, le nombre de publications concernant le frittage flash est croissant (figure II.10) ce qui montre un intérêt certain dans cette nouvelle technique de densification.

De nombreuses études montrent les bénéfices importants de cette technique comparativement à d'autres plus conventionnelles.

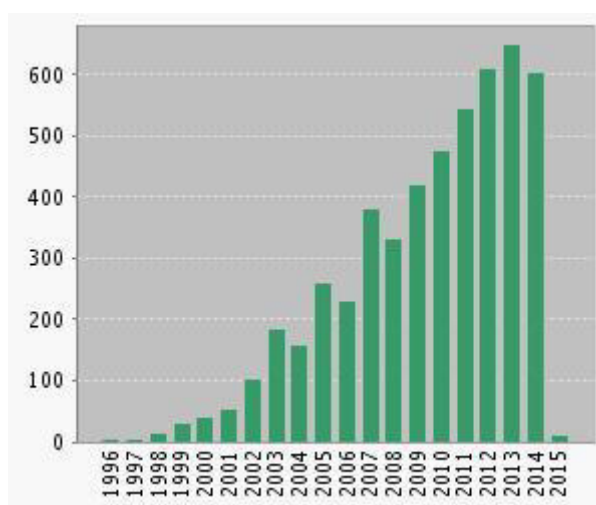


Figure II.10 : Evolution du nombre de publications concernant le SPS-source isiwebofknowledge du 22 décembre 2014

II.3.3.1 Principes expérimentaux.

Ce procédé consiste à appliquer simultanément un fort courant électrique pulsé et une pression mécanique permettant de densifier les poudres.

Pour ce faire, la poudre est placée dans un moule (généralement en graphite) entre deux pistons (figure II.11). Cet ensemble est disposé entre deux électrodes. La pression et le courant sont imposés à travers les électrodes. L'échantillon est donc chauffé par un courant de haute intensité (1000 ou 1500 A) et de faible voltage (0-10V pour les appareils commerciaux) directement à travers la matrice en graphite. Il est à noter qu'aucun élément chauffant n'est présent sur cet appareil contrairement au système classique de densification sous pression (HP). Les rampes de température appliquées peuvent monter jusqu'à 1000°C/min mais sont classiquement comprises entre 100°C/min et 300°C/min. Le courant est généralement appliqué sous forme de pulses de quelques millisecondes.

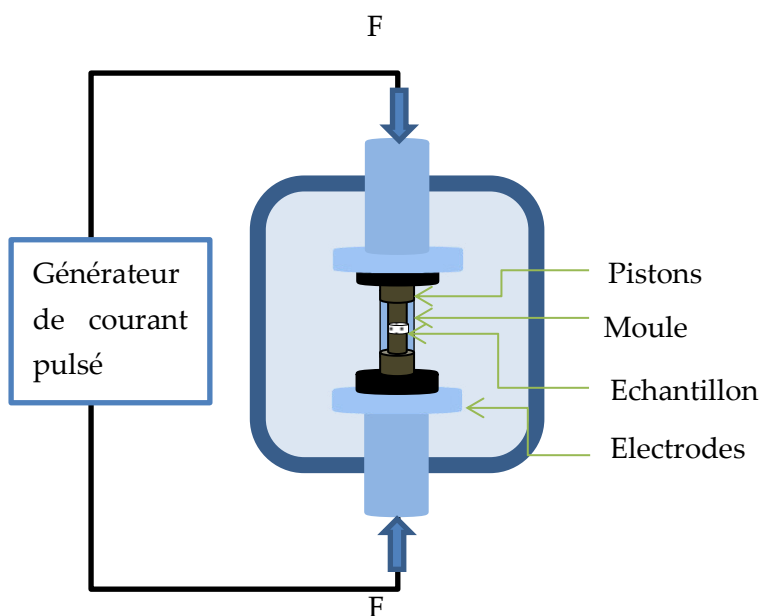


Figure II. 11 : Schéma de principe du SPS

II.3.3.2 Mécanismes mis en jeu

Les mécanismes de frittage mis en jeu par cette technique sont très discutés. Notamment la génération d'un plasma au démarrage du processus de frittage est largement débattue. Ce plasma serait formé à la suite d'un chauffage localisé à la surface de particules voisines initié par une décharge électrique entre elles. La surface des particules contenant des espèces adsorbées serait alors « nettoyée » ce qui activerait cette dernière. Les particules pourraient

alors fusionner entre elles et créer un pont de matière [70, 71]. Une autre théorie consisterait en l'absence de ce plasma mais suppose une électro migration des espèces. Cette théorie est basée sur l'effet du courant électrique sur le transport de matière. Seul le courant électrique serait à l'origine de la densification. Enfin, certaines études ont montré qu'il n'y avait pas de différence notable entre la densification par SPS et d'autres procédés de frittage tels que le HIP. Il est à noter que ces auteurs ont travaillé sur des composés peu conducteurs électriques [72-74].

Parmi les différents processus de frittage mis en jeu lors du frittage SPS, il est néanmoins admis que le chauffage rapide par effet Joule et l'effet intrinsèque du champ électrique, jouent un rôle important.

II.3.3.3 Frittage de ZnO par SPS l'oxyde de zinc : influence des paramètres de frittage

La communauté scientifique cherche de plus en plus à comprendre l'influence des paramètres de frittage sur la densification et la microstructure finale des composés. Ces études cherchent à mettre en relation les paramètres de frittage et les mécanismes de densification mis en œuvre. Dans le cas de l'oxyde de zinc, le Spark Plasma Sintering sert principalement d'outil pour obtenir des matériaux denses.

Des études dilatométriques, sans charge, de ZnO nanométrique ont montré trois étapes de densification [75]. Une étape de retrait lente à une température inférieure à 500°C et deux étapes de retrait rapide l'une vers 800°C et l'autre vers 1000°C. Cette dernière étape consiste en la destruction des agglomérats. Dans la majorité des études, la densification par SPS de l'oxyde de zinc est réalisée lors des deux dernières étapes en appliquant des pressions entre 33 et 100 MPa [38, 40, 76]. La croissance cristalline dans ces conditions est relativement importante. Seule une équipe a densifié un oxyde de zinc dopé au gallium commercial à 200°C en appliquant une pression de 500 MPa [75]. La croissance cristalline n'est que peu observée dans ce cas.

Dans le frittage traditionnel, l'augmentation de la vitesse de chauffage limite la croissance des grains [77, 78]. Néanmoins, la densité du composé sera plus faible que celle obtenue à même température, pour une vitesse de chauffe plus lente. En effet, les rampes de température élevées empêchent la formation de ponts entre les particules et ainsi la croissance des grains par la diffusion de surface. Il semblerait que ce phénomène ne soit pas observé lors du frittage par SPS. L'exemple de l'oxyde de zinc est assez flagrant [78]. Pour une poudre commerciale de taille moyenne 20 nm, l'augmentation de la rampe (figure II.12) en température de 10°C/ min à 100°C/min permet clairement, pour une même température, en l'occurrence 400°C, d'augmenter la densité du composé [78].

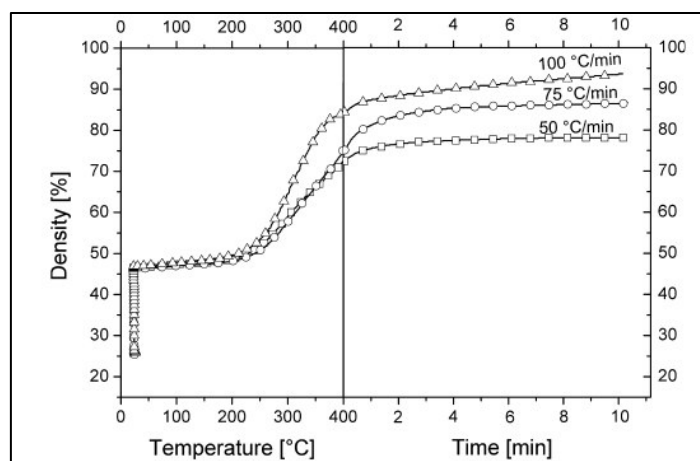


Figure II.12 : Influence de la rampe de température sur la densification par SPS (Pression appliquée 50 MPa dès le début du cycle, diamètre de moule 20mm) d'une poudre de ZnO commerciale de taille moyenne 20 nm [78] (autorisation 3625960186781)

Certains composés, comme l'oxyde de zinc, étant très hygroscopiques, une équipe [79] a montré un effet de l'humidité sur la densification. L'humidité permettrait une meilleure densification tout en limitant la croissance cristalline. Les enthalpies libres de surfaces hydratées sont plus faibles que celles des surfaces anhydres. Les auteurs considèrent que l'eau sert « d'agent lubrifiant » pour la densification durant la compaction, puis l'eau est progressivement évacuée au cours du processus de frittage. Nous noterons tout de même la présence d'espèces carbonées non définies dans l'échantillon de référence de ces auteurs pourraient elles-mêmes être à l'origine de l'amélioration de la densification.

II.4 CONCLUSIONS

Nous venons de décrire les principales propriétés de l'oxyde de zinc, les diverses techniques de synthèse par voie liquide permettant d'obtenir des nanoparticules d'oxyde de zinc ainsi que les principes de la densification par SPS. L'utilisation de cette méthode de densification nécessite des quantités non négligeables de poudres. Nous avons donc choisi de synthétiser des composés de taille inférieure à 20 nm par voie polyol. Cette méthode permet en effet d'obtenir des poudres bien cristallisées en quantité importante. Les propriétés de transport thermiques dépendent du taux de dopage. Afin d'éviter cette influence, nous travaillerons sur un composé dont le dopage sera inférieur à la limite de solubilité.

Le frittage quant à lui est très dépendant des états de surface, de l'agglomération et de la forme de particules. Nous réaliserons une étude globale sur différents paramètres pouvant influencer le frittage de l'oxyde de zinc que nous aurons synthétisé. Nous procéderons ensuite à l'étude de la densification de nos composites dans les conditions « optimisées ».

BIBLIOGRAPHIE

1. Morkoç, H. and Ü. Özgür, General Properties of ZnO, in Zinc Oxide. 2009, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 1-76.
2. Martínez-Pérez, L., et al., Nanometric structures of highly oriented zinc blende ZnO thin films. *Materials Letters*, 2015, 139, p. 63-65.
3. Franklin, L., et al., Density functional theory description of electronic properties of wurtzite zinc oxide, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2013, 74(5), p. 729-736.
4. Jaffe, J.E., R. Pandey, and A.B. Kunz, Correlated hartree-fock electronic structure of ZnO and ZnS. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1991, 52(6), p. 755-760.
5. Chelikowsky, J.R., An oxygen pseudopotential: Application to the electronic structure of ZnO. *Solid State Communications*, 1977, 22(6), p. 351-354.
6. Qu, X., et al., Thermoelectric properties and electronic structure of Al-doped ZnO. *Solid State Communications*, 2011, 151(4), p. 332-336.
7. Sans, J.A., et al., Chemical effects on the optical band-gap of heavily doped ZnO:M_{III} (M=Al,Ga,In): An investigation by means of photoelectron spectroscopy, optical measurements under pressure, and band structure calculations. *Physical Review B*, 2009, 79(19), p. 195105.
8. Lin, K.-F., et al., Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol-gel method, *Chemical Physics Letters*, 2005, 409(4-6): p. 208-211.
9. Irimpan, L., et al., Size dependent fluorescence spectroscopy of nanocolloids of ZnO. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102(6), p. 063524.
10. Tsuchida, K., et al., Thermoelectric properties of oxide ceramics. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 1996, 13(5), p. 478-481.
11. Tsubota, T., et al., Thermoelectric properties of Al-doped ZnO as a promising oxide material for high-temperature thermoelectric conversion, *Journal of Materials Chemistry*, 1997, 7(1): p. 85-90.
12. Horlin, T., G. Svensson, and E. Olsson, Extended defect structures in zinc oxide doped with iron and indium, *Journal of Materials Chemistry*, 1998, 8(11), p. 2465-2473.
13. Jung, K.-H., et al., An enhancement of a thermoelectric power factor in a Ga-doped ZnO system: A chemical compression by enlarged Ga solubility. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(25).
14. Wang, N.N., et al., High temperature thermoelectric properties of Nb-doped ZnO ceramics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2013, 74(12): p. 1811-1815.
15. Inoue, Y., Y. Okamoto, and J. Morimoto, Thermoelectric properties of porous zinc oxide ceramics doped with praseodymium. *Journal of Materials Science*, 2008, 43(1): p. 368-377.
16. Zhang, X.-H., et al., A simple route to fabricate high sensibility gas sensors based on erbium doped ZnO nanocrystals, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 384(1-3), p. 580-584.
17. Pham, Q.N., et al., Synthesis, Characterization and Thermoelectric Properties of Fine Grains Gd-doped ZnO. 9th European Conference on Thermoelectrics (Ect2011), 2012, 1449, p. 319-322.
18. Wang, B., et al., Synthesis and characteristics of Li-doped ZnO powders for p-type ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 503(2), p. 436-438.
19. Khosravi-Gandomani, S., et al., Optical and electrical properties of p-type Ag-doped ZnO nanostructures. *Ceramics International*, 2014, 40(6), p. 7957-7963.
20. Samanta, K., et al., Effect of oxygen partial pressure and annealing on nanocrystalline p-type ZnO:Sb thin films, *Current Applied Physics*, 2012, 12(5), p. 1381-1385.

21. Shirouzu, K., et al., Distribution and Solubility Limit of Al in Al₂O₃-Doped ZnO Sintered Body. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2007, 115(1340), p. 254-258.
22. Jood, P., et al., Al-Doped Zinc Oxide Nanocomposites with Enhanced Thermoelectric Properties. *Nano Letters*, 2011, 11(10), p. 4337-4342.
23. Nam, W.H., et al., High-temperature charge transport and thermoelectric properties of a degenerately Al-doped ZnO nanocomposite, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(29), p. 14633-14638.
24. Katsuyama, S., et al., Thermoelectric properties of (Zn_{1-y}Mg_y)_{1-x}Al_xO ceramics prepared by the polymerized complex method. *Journal of Applied Physics*, 2002. 92(3), p. 1391-1398.
25. Limpijumnong, S., et al., Doping by Large-Size-Mismatched Impurities: The Microscopic Origin of Arsenic or Antimony Doped p-Type Zinc Oxide, *Physical Review Letters*, 2004, 92(15), p. 155504.
26. Çolak, H. and O. Türkoğlu, Synthesis, Crystal Structural and Electrical Conductivity Properties of Fe-Doped Zinc Oxide Powders at High Temperatures, *Journal of Materials Science & Technology*, 2012. 28(3), p. 268-274.
27. Çolak, H. and O. Türkoğlu, Effect of Doping and High-Temperature Annealing on the Structural and Electrical Properties of Zn_{1-x}Ni_xO(0≤x≤0.15) Powders. *Journal of Materials Science & Technology*, 2011. 27(10): p. 944-950.
28. Wu, Z.-H., H.-Q. Xie, and Y.-B. Zhai, Preparation and Thermoelectric Properties of Co-Doped ZnO Synthesized by SolGel, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2015, 15(4), p. 3147-3150.
29. Kaga, H., et al., Orientation dependence of transport property and microstructural characterization of Al-doped ZnO ceramics. *Acta Materialia*, 2007. 55(14), p. 4753-4757.
30. Han, L., et al., The influence of alpha- and gamma-Al₂O₃ phases on the thermoelectric properties of Al-doped ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013. 555, p. 291-296.
31. Fujishiro, Y., et al., Effect of Microstructural Control on Thermoelectric Properties of Hot-Pressed Aluminum-Doped Zinc Oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86(12), p. 2063-2066.
32. Kinemuchi, Y., et al., Thermoelectricity of Al-doped ZnO at different carrier concentrations. *Journal of Materials Research*, 2007, 22(7), p. 1942-1946.
33. Kim, K.H., et al., Microstructural and Thermoelectric Characteristics of Zinc Oxide-Based Thermoelectric Materials Fabricated Using a Spark Plasma Sintering Process. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(3), p. 628-632.
34. Choi, S.M., et al., Effects of Process Variable Control on the Thermoelectric Properties of the Zn_{0.98}Ga(Al)_{0.02}O System. *Journal of Electronic Materials*, 2013. 42(7): p. 2056-2061.
35. Berardan, D., C. Bly, and N. Dragoë, Influence of the Preparation Conditions on the Thermoelectric Properties of Al-Doped ZnO. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010. 93(8), p. 2352-2358.
36. Guilmeau, E., A. Maignan, and C. Martin, Thermoelectric Oxides: Effect of Doping in Delafossites and Zinc Oxide, *Journal of Electronic Materials*, 2009, 38(7), p. 1104-1108.
37. Kinemuchi, Y., et al., Enhanced boundary-scattering of electrons and phonons in nanograined zinc oxide. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(5).
38. Ma, N., et al., Microstructure and thermoelectric properties of Zn_{1-x}Al_xO ceramics fabricated by spark plasma sintering. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, 71(9): p. 1344-1349.
39. Zhao, Y., et al., Thermal conductivity of self-assembled nano-structured ZnO bulk ceramics. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(3), p. 6.
40. Sondergaard, M., et al., Sintering and annealing effects on ZnO microstructure and thermoelectric properties. *Acta Materialia*, 2013. 61(9), p. 3314-3323.
41. Zhao, Y., et al., Nanoscale Self-assembled Oxide Bulk Thermoelectrics, in *Nanoscale Thermoelectrics*, Springer International Publishing. p. 327-361.

42. Hu, H., et al., Hydrothermal synthesis of ZnO nanowires and nanobelts on a large scale. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 106(1), p. 58-62.
43. Eriksson, M., et al., Transparent hydroxyapatite ceramics with nanograin structure prepared by high pressure spark plasma sintering at the minimized sintering temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31(9), p. 1533-1540.
44. Gao, P. and Z.L. Wang, Self-Assembled Nanowire–Nanoribbon Junction Arrays of ZnO. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(49): p. 12653-12658.
45. Gao, H. et al, Growth of novel ZnO nanohelices modified by SiO₂-sheathed ZnO discs. *Nanotechnology*, 2007, 18(6), p. 065601.
46. Saravanan, R., et al., Synthesis and characterization of ZnO and Ni doped ZnO nanorods by thermal decomposition method for spintronics application. *Materials Characterization*, 2012, 67, p. 10-16.
47. Shen, L.M., et al., Salt-assisted solid-state chemical reaction. Synthesis of ZnO nanocrystals. *Chemistry Letters*, 2003, 32(9), p. 826-827.
48. Liming Shen and Ningzhong Bao and Kazumichi Yanagisawa and Kazunari Domen and Arunava Gupta and Craig, A.G., Direct synthesis of ZnO nanoparticles by a solution-free mechanochemical reaction. *Nanotechnology*, 2006, 17(20), p. 5117.
49. Monge, M., et al., Room-Temperature Organometallic Synthesis of Soluble and Crystalline ZnO Nanoparticles of Controlled Size and Shape. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42(43) p. 5321-5324.
50. Alias, S.S., A.B. Ismail, and A.A. Mohamad, Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol–gel centrifugation, *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 499(2), p. 231-237.
51. Hausonne, J.-M., et al., *Céramiques et verres techniques*, Tome 16, 2005, Presses polytechnique et universitaires romandes, 114.
52. Chory, C., et al., Influence of liquid-phase synthesis parameters on particle sizes and structural properties of nanocrystalline ZnO powders, *physica status solidi (c)*, 2007, 4(9), p. 3260-3269.
53. Chen, K.J., et al., The crystallization and physical properties of Al-doped ZnO nanoparticles. *Applied Surface Science*, 2008, 254(18), p. 5791-5795.
54. Farhadi-Khouzani, M., et al., Different morphologies of ZnO nanostructures via polymeric complex sol-gel method: synthesis and characterization, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012, 64(1), p. 193-199.
55. Aneesh, P.M., K.A. Vanaja, and M.K. Jayaraj. Synthesis of ZnO nanoparticles by hydrothermal method - art. no. 66390J. in *Conference on Nanophotonic Materials IV*. 2007. San Diego, CA.
56. Zhang, Y., et al., Synthesis of ZnO nanospheres with uniform nanopores by a hydrothermal process, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2011, 72(12), p. 1548-1553.
57. Hu, Z., et al., The Influence of Anion on the Coarsening Kinetics of ZnO Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(14), p. 3124-3130.
58. Nistor, S.V., et al., Magnetic defects in crystalline Zn(OH)₂ and nanocrystalline ZnO resulting from its thermal decomposition,. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 548, p. 222-227.
59. Brayner, R., et al., ZnO Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Ecotoxicological Studies, *Langmuir*, 2010, 26(9), p. 6522-6528.
60. Poul, L., et al., Synthesis of Inorganic Compounds (Metal, Oxide and Hydroxide) in Polyol Medium: A Versatile Route Related to the Sol-Gel Process, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2003, 26(1-3), p. 261-265.
61. He, R. and T. Tsuzuki, Room temperature synthesis of ZnO quantum dots by polyol methods, in *State-of-the-art of quantum dot system fabrications*, A. Al-Ahmadi, Editor. 2012, InTech Publishing. p. 161.
62. Haussonne, J.M., et al., *Céramiques et Verres, Principe et techniques d'élaboration*, in *Traité des Matériaux*, P.P.e.U. Romandes, Editor. 2005.

63. Bernache Assolant, D. and L.P. Bonnet, Frittage: aspects physico-chimique, Partie I: frittage en phase solide, 2005, Technique de l'ingénieur.
64. Groza, J.R. and R.J. Dowding, Nanoparticulate materials densification, Nanostructured Materials, 1996, 7(7), p. 749-768.
65. Hannink, R.H.J. and A.J. Hill, Nanostructure Control of Materials, 2006.
66. Rahaman, N.M., Sintering and grain growth of ultrafine ceramic powder, 1996, Sintering technology, New-York, p. 93.
67. Chen, I.W. and X.H. Wang, Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth, Nature, 2000, 404(6774), p. 168-171.
68. Maglia, F., I.G. Tredici, and U. Anselmi-Tamburini, Densification and properties of bulk nanocrystalline functional ceramics with grain size below 50 nm, Journal of the European Ceramic Society, 2013. 33(6), p. 1045-1066.
69. Gogotsi, Y., Nanomaterials handbook, 2006: CRC Press.
70. Chaim, R., Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics, Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2007. 443(1-2), p. 25-32.
71. Chang, Y.-h., et al., Influence of plasma on the densification mechanism of SPS under multi-field effect, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2014, 21(9), p. 906-912.
72. Hulbert, D.M., et al., The absence of plasma in "spark plasma sintering", Journal of Applied Physics, 2008, 104(3): p. -.
73. Langer, J., Z.J. Hoffmann, and O. Guillon, Electric Field-Assisted Sintering and Hot Pressing of Semiconductive Zinc Oxide: A Comparative Study, Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(8), p. 2344-2353.
74. Langer, J., M.J. Hoffmann, and O. Guillon, Electric Field-Assisted Sintering in Comparison with the Hot Pressing of Yttria-Stabilized Zirconia, Journal of the American Ceramic Society, 2011. 94(1), p. 24-31.
75. Kinemuchi, Y., et al., Thermoelectric Properties of Nanograined ZnO. Journal of Electronic Materials, 2010, 39(9): p. 2059-2063.
76. Wang, J. and L. Gao, Photoluminescence Properties of Nanocrystalline ZnO Ceramics Prepared by Pressureless Sintering and Spark Plasma Sintering. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88(6), p. 1637-1639.
77. Chu, M.Y., et al., Effect of Heating Rate on Sintering and Coarsening, Journal of the American Ceramic Society, 1991, 74(6), p. 1217-1225.
78. Schwarz, S., et al., Low Temperature Sintering of Nanocrystalline Zinc Oxide: Effect of Heating Rate Achieved by Field Assisted Sintering/Spark Plasma Sintering, Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(8), p. 2451-2457.
79. Wang, H., C. Xie, and D. Zeng, Controlled growth of ZnO by adding H₂O. Journal of Crystal Growth, 2005, 277(1-4), p. 372-377.

Chapitre 3

Techniques expérimentales

SOMMAIRE DU CHAPITRE 3

III.1	Caractérisations structurales et chimiques	75
III.1.1	Diffraction des rayons X	75
III.1.2	Surface spécifique.....	76
III.1.3	Analyses chimiques.....	77
III.1.4	Analyse thermogravimétrique (ATG)	77
III.2	Spectroscopie	78
III.2.1	Infrarouge	78
III.2.2	La spectroscopie de photoélectron XPS	78
III.3	Microscopie	79
III.3.1	MEB-FEG	79
III.3.2	Microscopie électronique à transmission	80
III.3.2.1	MET haute résolution	80
III.3.2.2	STEM/EELS.....	81
III.3.3	Sonde tomographique	82
III.4	Mesures de transport.....	85
III.4.1	Effet Hall.....	85
III.4.2	Mesures de diffusivité thermique	86
III.4.3	Mesures de résistivité et coefficient Seebeck à basse température	87
	BIBLIOGRAPHIE	89

Les matériaux élaborés sont de tailles nanométriques. Cette spécificité nécessite la mise en œuvre de nombreuses techniques de caractérisation. Après densification des matériaux, les mesures de propriétés de transport sont aussi réalisées. Les synthèses et densifications des matériaux seront décrites dans les chapitres suivants.

III.1 CARACTERISATIONS STRUCTURALES ET CHIMIQUES

III.1.1 DIFFRACTION DES RAYONS X

La caractérisation par diffraction des rayons X est une étape cruciale pour déterminer la pureté et la cristallinité des matériaux après synthèse et densification. Pour nos études, nous avons utilisé deux diffractomètres Philips X'Pert, l'un spécialisé dans l'analyse de poudres, l'autre spécialisé dans l'analyse de couches minces mais qui permet aussi l'étude structurale de matériaux frittés en fonction de la température. Ces deux appareils possèdent des chambres haute température de chez Anton Parr pouvant fonctionner sous atmosphère contrôlée.

Le diffractomètre poudre (MRDPro) se présente sous une configuration Bragg-Brentano. Il possède une anticathode de cuivre. Un monochromateur incident au germanium (111) permet de séparer la raie $\text{K}\alpha_1$ de la $\text{K}\alpha_2$ du cuivre. Le générateur est utilisé avec une tension de 40V et une intensité de 30 mA. Les mesures sont généralement réalisées dans la gamme angulaire $2\theta=[20-70^\circ]$. Cet appareil possède un détecteur X'celerator qui permet de diminuer notablement le temps d'analyse. Le pas de mesure utilisé pour les matériaux nanométriques est typiquement de $0,03^\circ$ pour un temps de comptage de 140 s. Ces valeurs seront néanmoins adaptées en fonction de l'échantillon considéré. Ainsi, un échantillon ayant été fritté sera analysée avec un pas de $0,016^\circ$.

L'étude structurale des matériaux frittés est réalisée sur un diffractomètre X'Pert (MRD Pro) possédant un berceau d'Euler. Les mesures sont réalisées avec un pas de $0,016^\circ$ sur la gamme $20-70^\circ$. Le temps d'analyse est d'une heure.

Les diffractogrammes obtenus sont analysés par la méthode Rietveld [1] à l'aide du logiciel Fullprof [2, 3]. A partir de la position des pics et de leur élargissement, la forme et la taille des cristallites seront estimées. L'élargissement du pic a pour origine deux contributions : l'élargissement instrumental (i) et l'élargissement dû à l'échantillon (e). D'un point de vue mathématique, il faut déconvoluer les deux contributions. En faisant l'hypothèse que les deux pics caractéristiques des contributions i et e présentent un profil pseudo-voigtien, PV (combinaison linéaire de fonction lorentzienne et gaussienne de même largeur à mi-hauteur décrite par $PV = \eta \cdot L + (1-\eta) \cdot G$, η facteur de proportionnalité), il est possible d'extraire les composantes lorentzienne et gaussienne. Les largeurs à mi-hauteur de la composante lorentzienne (H_{Lo}) et gaussienne (H_{Lo}) du pic observé peuvent se décomposer comme :

$$H_{Lo} = H_{Li} + H_{Le} \text{ et } H_{Go} = H_{Gi} + H_{Ge} \quad \text{III. 1}$$

La contribution instrumentale est préalablement déterminée par l'analyse d'un échantillon référence de LaB₆. La contribution de l'échantillon est alors obtenue et se décrit comme la somme de la contribution due aux contraintes (H_{Gc} et H_{Lc}) dans l'échantillon et celle due à la taille de l'échantillon (H_{Gt} et H_{Lt}).

$$H_{Ge}^2 = \frac{I_g}{\cos^2 \theta} + U \tan^2 \theta \quad \text{III. 2}$$

$$\text{et } H_{Le} = Y / \cos \theta + X \tan \theta \quad \text{III. 3}$$

Avec U, X des paramètres liés aux contraintes et I et Y des paramètres liés à la taille

A partir de ces composantes, il est possible de calculer les profils dus à la taille et aux contraintes par la formule de Thomson cox Hastings. La largeur intégrale d'un pic (β), s'exprime en fonction de la largeur à mi-hauteur du pic (H) et du facteur de proportionnalité η caractéristique de la pseudovoigt considérée. A partir de la détermination de β , la taille apparente des cristallites peut être obtenue.

$$\text{Taille} = 1/\beta_{\text{Taille}}^* \text{ avec } \beta^* = \lambda / \cos \theta \sum_{lmp} a_{lmp} y_{lmp} (\theta_{lmp}^2 \Phi_{lmp}) \quad \text{III. 4}$$

$y_{lmp}(\theta_{lmp}^2 \Phi_{lmp})$ correspondent à des harmoniques sphériques dont les coefficients a_{lmp} , au nombre de 6 pour le groupe d'espace P₃mc, peuvent être affinés et permettre de simuler une forme moyenne de cristallite.

La contrainte quant à elle est estimée par

$$\text{contrainte} = \frac{1}{2} * \beta d_{hkl} \quad \text{III. 5}$$

III.1.2 SURFACE SPECIFIQUE

La surface totale d'une nanoparticule par unité de surface ou volume est appelé surface spécifique. Cette dernière est estimée à partir de la quantité de gaz (dans notre cas, l'azote) adsorbée pour former une monocouche en fonction de la pression, à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale. Les mesures sont réalisées sur un appareil BelsorpII.

Pour s'assurer d'une adsorption complète de l'azote, 100 mg d'échantillon sont dégazés sous vide à 120°C pendant 2 heures afin d'enlever toutes les espèces adsorbées. La cellule contenant l'échantillon est maintenue sous vide puis placée dans l'azote liquide. La cinétique d'adsorption de l'azote est alors suivie. Le réchauffement de l'échantillon permettra la désorption de l'azote. La surface spécifique est déterminée à partir de l'isotherme d'adsorption selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller [4]. Les isothermes sont communément classées suivant six types (classification IUPAC [5]) :

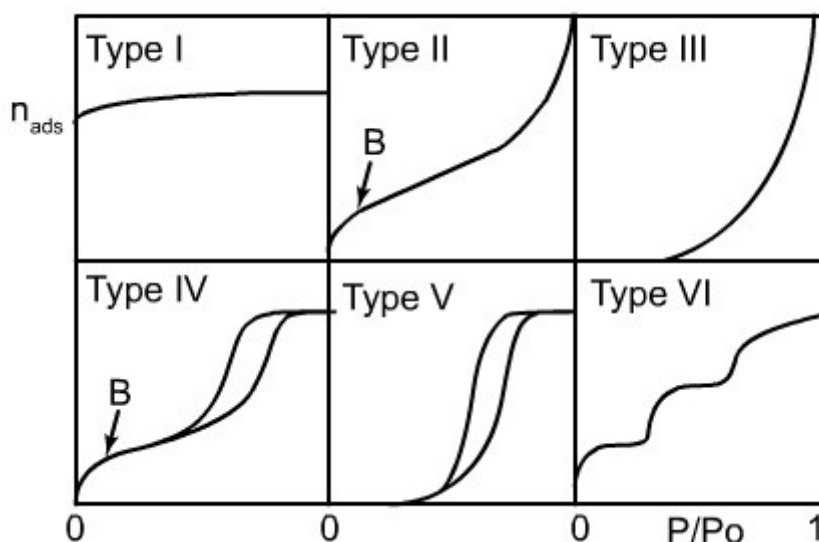


Figure III. 1 : Classification des isothermes d'adsorption issue des mesures BET

L'isotherme de type I est caractéristique d'une adsorption monomoléculaire. Le remplissage des micropores est réalisé dans une faible gamme de pression relative ($P/P_0 < 0,15$). Les isothermes de types II et III sont couramment rencontrées pour les composés macroporeux ou non poreux. Les deux types se différencient par des forces différentes d'interactions adsorbant/adsorbat. Les isothermes de types IV et V sont caractéristiques de composés mésoporeux. Pour les isothermes de type V, l'interaction adsorbant/adsorbat est plus faible que pour les types IV. L'allure de l'hystérèse des types IV définit la forme des pores rencontrés.

III.1.3 ANALYSES CHIMIQUES

La quantification de la teneur en carbone, soufre, silicium, aluminium et zinc est réalisée en partie au Service Central d'Analyse du CNRS (Vernaison) et à l'ICMPE à Thiais.

III.1.4 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

L'étude du comportement en température des poudres est réalisée sur une thermobalance Setaram LABSYS. La quantité de produit utilisée pour les analyses est de l'ordre de 40 mg. La thermobalance est équipée d'une canne en alumine. La température est contrôlée par un thermocouple Pt/Pt-Rh placé à proximité du creuset contenant la poudre à analyser. Les creusets utilisés pour les mesures sont en alumine. Les mesures sont réalisées avec des rampes allant de 0,5K/min à 5 K/min jusqu'à 1000°C suivies d'une descente en température ambiante à 5K/min.

III.2 SPECTROSCOPIES

III.2.1 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Les mesures infrarouges sont réalisées sur un appareil Perkin Elmer Spectrum 100, dans la gamme de fréquences 250 - 4000 cm⁻¹ en utilisant l'iodure de césium comme matrice.

III.2.2 LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS XPS

Principe

Sous l'effet d'un faisceau de photons X d'énergie $h\nu$, un atome peut émettre des électrons, appeler photoélectrons, dont les énergies de liaison sont inférieures à $h\nu$. Ces photoélectrons laisseront un état vacant qui pourra être compensé par émission d'un électron (transition Auger) ou émission par effet photoélectrique. La relation de conservation de l'énergie permet de déterminer l'énergie de liaison des électrons émis par la relation $E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}}$. L'analyse XPS permet à la fois de quantifier les éléments présents mais aussi de définir l'état chimique de chacun.

Quantification des éléments.

Les spectres des photoélectrons sont représentés directement en énergie de liaison (Figure III. 2). L'identification des éléments présents en surface du matériau est effectuée à partir des pics photoélectriques qui apparaissent sur le spectre.

L'intensité des pics est dépendante de différents facteurs : l'intensité incidente en photon, la concentration en atome, la section efficace de photoionisation σ (probabilité d'ionisation), la fonction de transmission du détecteur τ , la profondeur d'échappement de chaque électron (libre parcours moyen) λ

$$I_{\text{photoélectron}} = I_0 C \sigma \lambda \tau \quad \text{III. 6}$$

Il est alors possible de déterminer des rapports relatifs entre éléments.

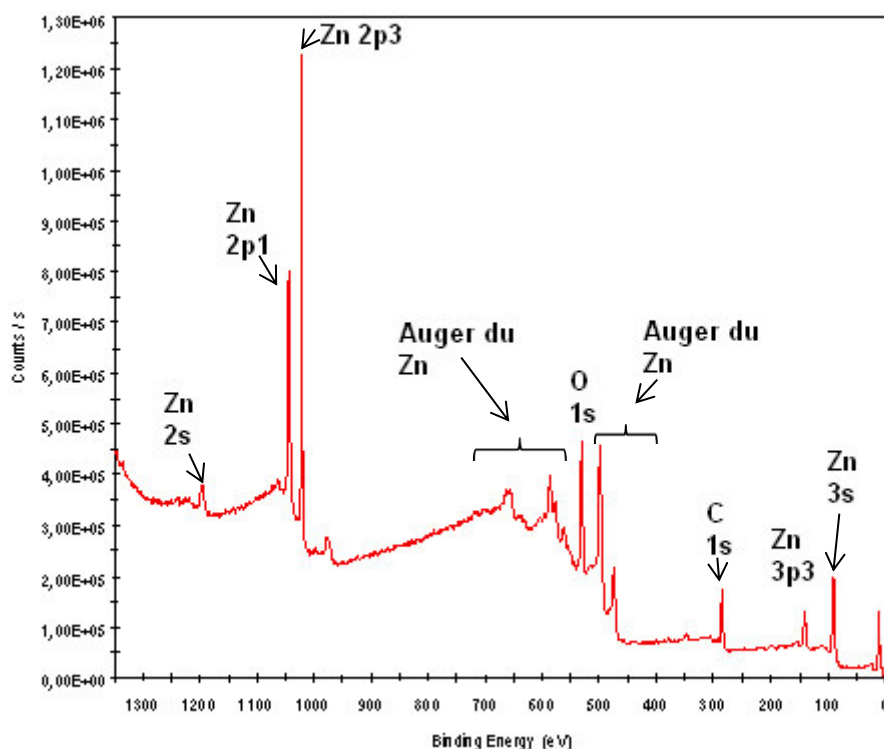


Figure III. 2 : Exemple d'analyse globale d'un échantillon d'oxyde de zinc par XPS

Définition de l'environnement chimique.

Les électrons de cœur sont sensibles à leur environnement chimique. Les énergies des photoélectrons dépendront donc des liaisons chimiques et entraîneront une variation dans les énergies de liaisons. Ces déplacements chimiques observés permettent de caractériser différentes informations telles que le degré d'oxydation, la valence, la charge... Afin de pouvoir accéder à ces informations, il est courant de devoir décomposer les pics

L'appareil que nous avons utilisé pour réaliser notre étude est un Kalpha ThermoFischer. Les poudres ont été préalablement pastillées pour simplifier l'analyse. Les pastilles après SPS ont été analysées après avoir subi un traitement thermique post SPS (Cf. chapitre 4).

III.3 MICROSCOPIE

Dans le cadre de cette thèse, plusieurs microscopes ont pu être utilisés.

III.3.1 MEB-FEG

La microscopie électronique à balayage est régulièrement utilisée en chimie du solide. Une source d'électrons produits par un filament de LaB₆ est focalisé à l'aide d'un jeu de lentille « condenseur » sur un diaphragme. Une lentille objectif refocalise le faisceau d'électrons sur l'échantillon. Des bobines de déflexion déplacent le faisceau et balayent ainsi l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons, différents phénomènes se produisent : rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident avec plus ou moins de perte d'énergie, émission d'électrons

secondaires de faible énergie, provenant des couches externes des atomes de l'échantillon - émission de rayons X ou d'électrons Auger; émission de photons UV-visible... Ces phénomènes peuvent alors être utilisés pour reconstituer l'image en fonction du détecteur utilisé.

Le MEB utilisé lors de cette thèse possède un canon à effet de champ. Ce dispositif permet d'obtenir des images de qualité pour des matériaux isolants sans étapes de métallisation. Les études sont réalisées soit sur des poudres déposées sur des pastilles de carbone soit sur des matériaux frittés fracturés. Les tailles de grains sont directement déterminées à l'aide du logiciel ImageJ [6].

III.3.2 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION

La microscopie électronique à transmission nous a permis d'obtenir des caractéristiques structurales des particules nanométriques ou des composés massifs. Nos études ont été réalisées sur un microscope haute résolution JEOL 2011 et sur un STEM couplé EELS, dans le cas de certains matériaux frittés, au LPS à Orsay.

III.3.2.1 MET haute résolution

Les nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisées ont été étudiées par microscopie haute résolution. Elles sont dans un premier temps dispersées sous ultrasons dans l'éthanol puis deux gouttes de la suspension obtenue sont disposées sur une grille de microscopie. La grille est placée sur le porte-échantillon puis entrée dans la colonne du microscope. Un faisceau parallèle monoénergétique est créé par un canon à électrons (LaB_6 , dans notre cas). Ces électrons sont accélérés dans la colonne placée sous vide poussé ($5 \cdot 10^{-5} \text{Pa}$). La tension d'accélération utilisée est de 200 kV. Les électrons sont focalisés à l'aide de lentilles magnétiques puis de la lentille objectif. L'ouverture du faisceau est définie par le choix du diaphragme condenseur et influera sur l'éclairage de l'objet. Le microscope est pourvu d'un troisième jeu de lentilles, les lentilles de projections. Ces dernières permettent de transférer l'image sur l'écran et d'effectuer des grossissements. En modifiant la focalisation de ces lentilles de projections, on obtient soit une image soit un cliché de diffraction.

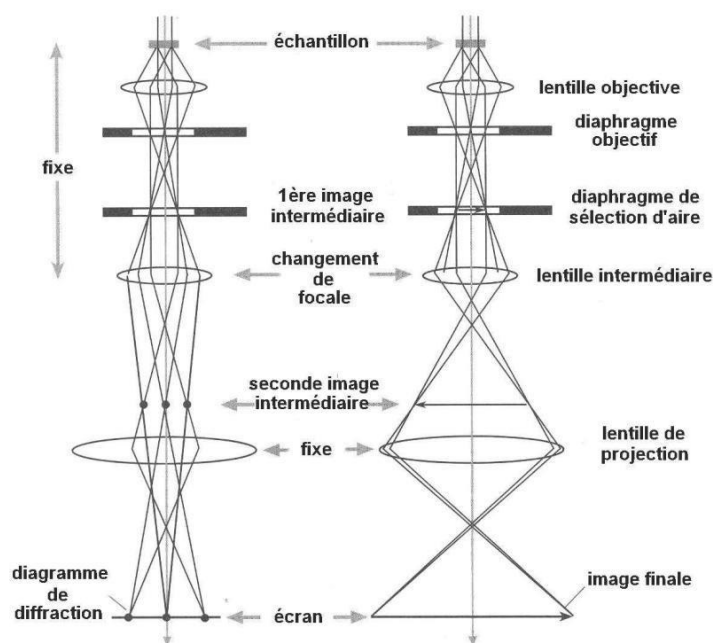


Figure III. 3: Mode diffraction - mode image

Les images peuvent être réalisées soit en champ clair soit en champ sombre. Dans le cas des images en champ clair, cas le plus courant, le diaphragme est centré sur le faisceau transmis (qui ne subit aucune interaction). Les images en champ sombre sont réalisées en centrant le diaphragme sur le faisceau diffracté hkl . Ce mode d'imagerie est plus particulièrement utilisé lors de l'étude de joints de grains, plans de glissement, dislocations...

Pour les images en haute résolution, les images sont formées par les interférences entre les différents faisceaux diffractés pour chaque plan (hkl). La résolution point à point du microscope utilisée dans cette étude est de $2\text{\AA}$.

Bien que les réglages du microscope soient réalisés sur l'écran du microscope, les images sont obtenues à l'aide d'une caméra CCD Gatan et du logiciel associé.

III.3.2.2 STEM/EELS

La microscopie STEM est une microscopie électronique à transmission non conventionnelle réalisée par balayage. C'est-à-dire que le faisceau d'électrons est focalisé sur l'échantillon et l'image est formée par balayage comme dans le cas d'un MEB (figure III.4).

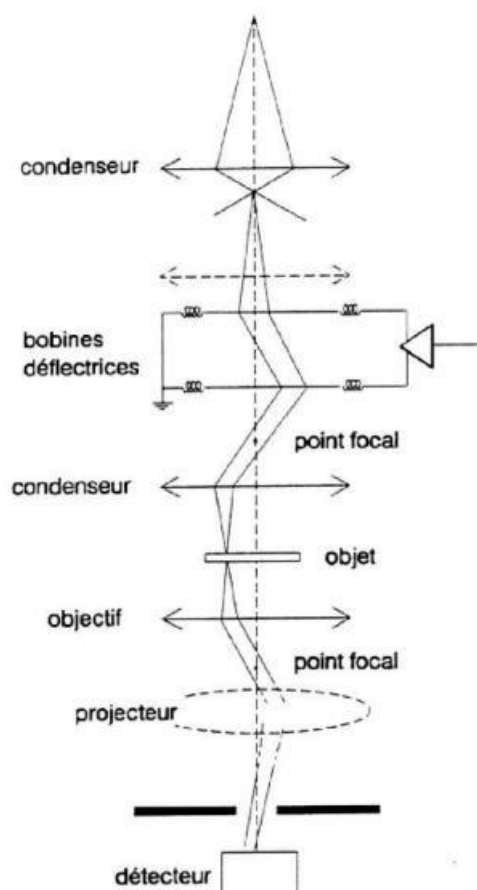


Figure III. 4: Principe du STEM

Le STEM utilisé pour notre étude est un STEM NION de résolution 1 Å et possédant un canon de type CFEG (cold field emission gun). Cet appareil est couplé à une analyse chimique EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy). La technique consiste à mesurer la perte en énergie subie par le faisceau incident après interaction avec l'échantillon. En effet, après interaction électron-matière, la diffusion des électrons peut être soit élastique (pas de perte énergétique) soit inélastique (une partie de l'énergie du faisceau sera transférée en interaction avec la matière). Un détecteur, placé après l'échantillon, mesure la déviation du faisceau et la vitesse des électrons sortants. Ces mesures permettent d'établir la perte en énergie du faisceau qui dépendra principalement des éléments constituant l'échantillon et de leurs degrés d'excitation.

Pour l'analyse, les échantillons massifs sont quant à eux amincis par FIB (Focused Ion Beam).

III.3.3 SONDE TOMOGRAPHIQUE

L'analyse par sonde tomographique a été réalisée par les Matthieu Gilbert et François Vurpillot du G.P.M à Rouen dans le cadre d'une collaboration ANR. La sonde tomographique est une technique de microscopie analytique quantitative tridimensionnelle. Elle permet d'observer la distribution spatiale des atomes.

Préparation des échantillons

Pour réaliser l'analyse, les échantillons sont préalablement découpés sous forme rectangulaire présentant une taille d'une centaine de microns. Le prélèvement est ensuite façonné sous forme de pointe par F.I.B (Figure III. 5)

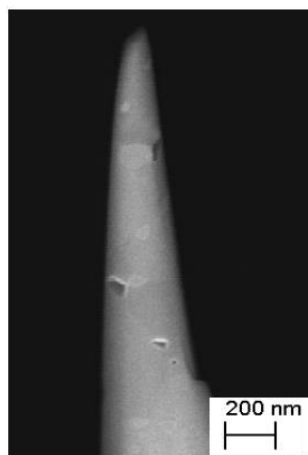


Figure III. 5: Exemple de pointe de ZnO façonné par F.I.B

Analyse des échantillons

La pointe est placée dans une enceinte sous vide poussé. Un potentiel connu positif de plusieurs kilovolts est appliqué sur la pointe. Ce champ électrique doit être suffisamment important pour ioniser les atomes à la surface de l'échantillon et les arracher. L'application du potentiel est réalisée par pulses. L'augmentation du potentiel appliqué permettra de « grignoter » la pointe. Les atomes évaporés sont détectés à l'aide d'un spectromètre de masse.

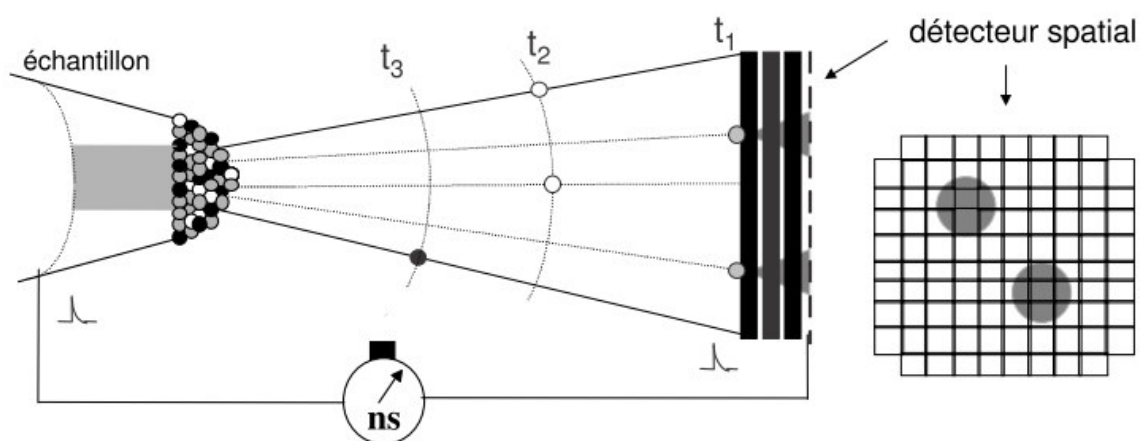


Figure III. 6: Schéma de principe de la sonde tomographique

Le temps de vol (temps entre l'impulsion électrique et la détection de l'ion) est directement relié à la masse et la charge de l'ion détecté :

$$\frac{m}{Z} = \frac{2eVt_v^2}{L^2} \quad \text{III. 7}$$

Avec m, la masse de l'ion, Z la charge de l'ion, e la charge élémentaire, t_v le temps de vol, V le potentiel appliqué, L la distance entre la pointe et le détecteur.

Tous les ions détectés peuvent être représentés par un spectre de masse. (figure III.7).

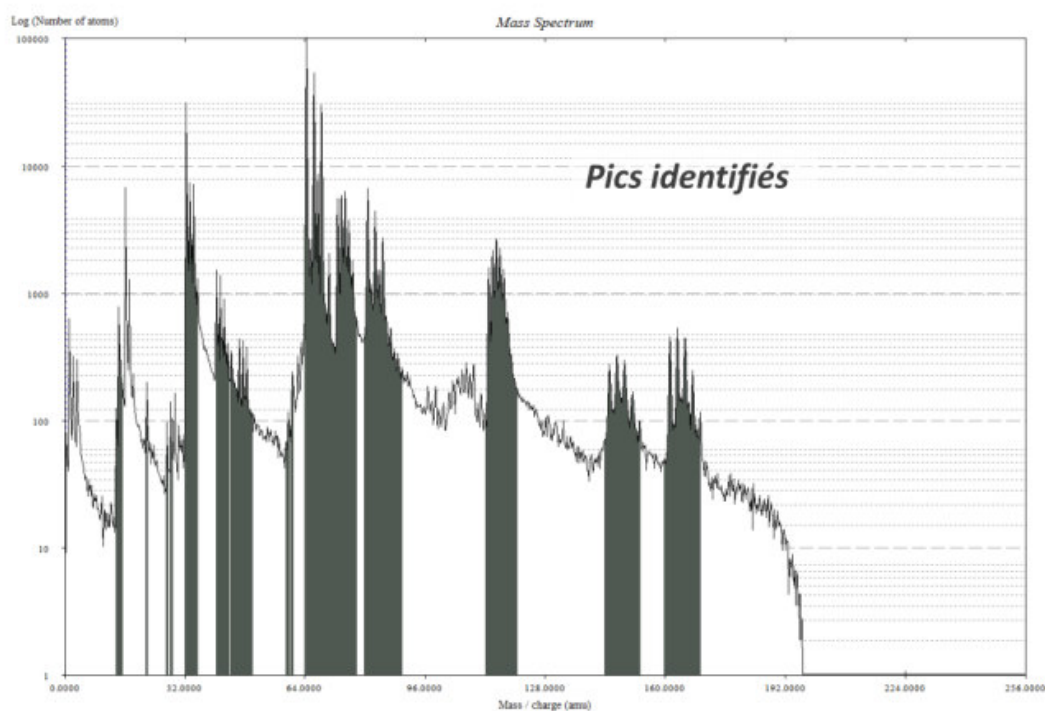


Figure III. 7 : Exemple de spectre de masse obtenu sur des oxydes de zinc dopé à l'aluminium

Grâce à un détecteur 2D supplémentaire qui est sensible aux positions, il est possible de reconstruire en 3D le volume évaporé

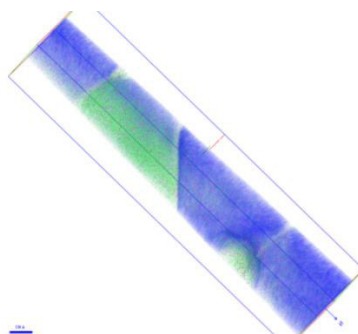


Figure III. 8 : Représentation 3D du volume évaporé d'une pointe d'oxyde de zinc dopé à 0,2% en Al

III.4 MESURES DE TRANSPORT

III.4.1 EFFET HALL

Les mesures d'effet Hall permettent de connaître la concentration de porteurs de charge présents dans l'échantillon. Le coefficient Seebeck et la résistivité sont très dépendants de cette concentration. Les mesures sont réalisées dans un PPMS (Physical Properties Measurement System, Quantum Design) soit sur des échantillons carrés de faible épaisseur soit sur des barreaux, découpés dans les pastilles frittées. Dans le cas des échantillons carrés, des fils de cuivre sont collés à l'aide d'indium aux quatre coins de l'échantillon. Les fils opposés forment une paire. La figure III.9 présente le principe de mesure de l'effet Hall sur les barreaux.

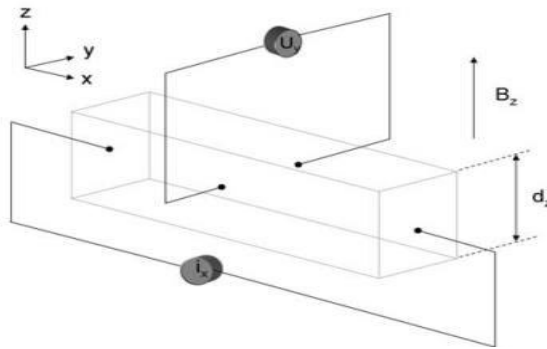


Figure III. 9 : Principe de mesure de l'effet Hall

L'échantillon est placé sur le porte-échantillon, lui-même dans le PPMS. Les mesures sont réalisées à l'aide d'une source de courant Keithley 6220 couplée à un nanovoltmètre Keithley 2182A entre 10 K et 300K

Les mesures sont réalisées sous un champ magnétique B de 9T. Lorsque le champ est appliqué perpendiculairement au sens de passage du courant, un champ électrique E_y est créé. Ce champ correspond à une tension U_y le long de la direction y , appelée tension de Hall.

Dans le cas où un seul type de porteurs est présent, U_y sera proportionnel à B et I suivant l'équation

$$U_y = \frac{BI_x}{n_{el}q} \quad \text{avec } q \text{ la charge et } n_{el} \text{ la densité de porteurs.} \quad \text{III. 8}$$

De cette équation, il est alors possible d'obtenir la résistance Hall, $R_H = \frac{U_y}{I_x}$, telle que

$$R_H = \frac{B}{n_{el}q} \quad \text{III. 9}$$

La mesure de cette résistance permet donc d'obtenir le signe et la densité des porteurs. Afin de limiter les erreurs de mesures provoquées par le mauvais alignement des fils de contact, les mesures sont réalisées en inversant le champ, c'est-à-dire de -9T à +9 T et le courant.

A partir des mesures de densité de porteurs et de résistivité précédemment décrites, il est possible de remonter à la mobilité de Hall suivant la formule

$$\mu_H = \frac{1}{\rho n q} \quad \text{avec } \rho \text{ la résistivité} \quad \text{III. 10}$$

III.4.2 MESURES DE DIFFUSIVITE THERMIQUE

La connaissance des propriétés de transport thermique des matériaux est essentielle pour l'étude de la nanostructuration sur les propriétés thermoélectriques. Les mesures de diffusivité thermique sont réalisées au laboratoire sur un laser flash LFA457 de marque Netzsch.

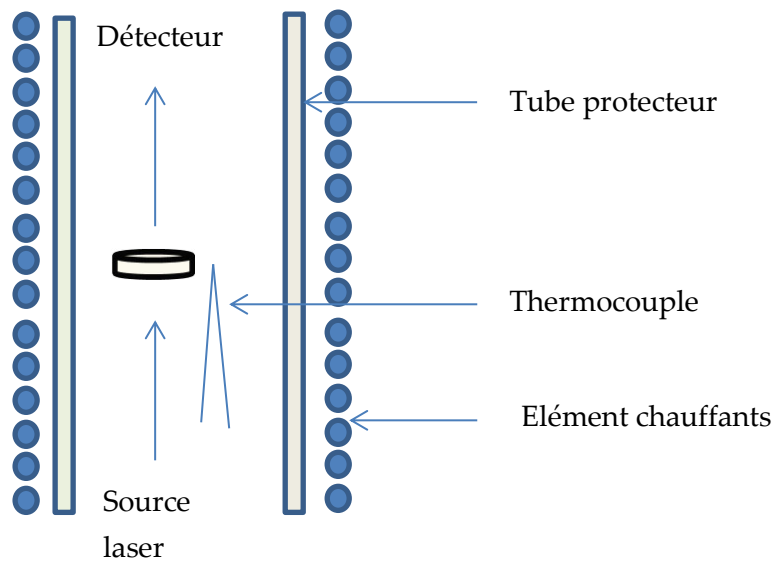


Figure III. 10 : Schéma de principe du laser flash

La face inférieure d'un échantillon aux faces parallèles, préalablement recouvert de trois couches de graphite, est chauffée par une impulsion brève d'un laser de longueur d'onde 1054 nm (figure III.10). La chaleur absorbée induite se propage à travers l'échantillon et entraîne une augmentation de la température de la face supérieure. Ce changement de température est mesuré par un détecteur infrarouge (InSb). La figure III.11 montre l'évolution classique de la courbe obtenue. Le temps d'augmentation en température est directement proportionnel à la diffusivité.

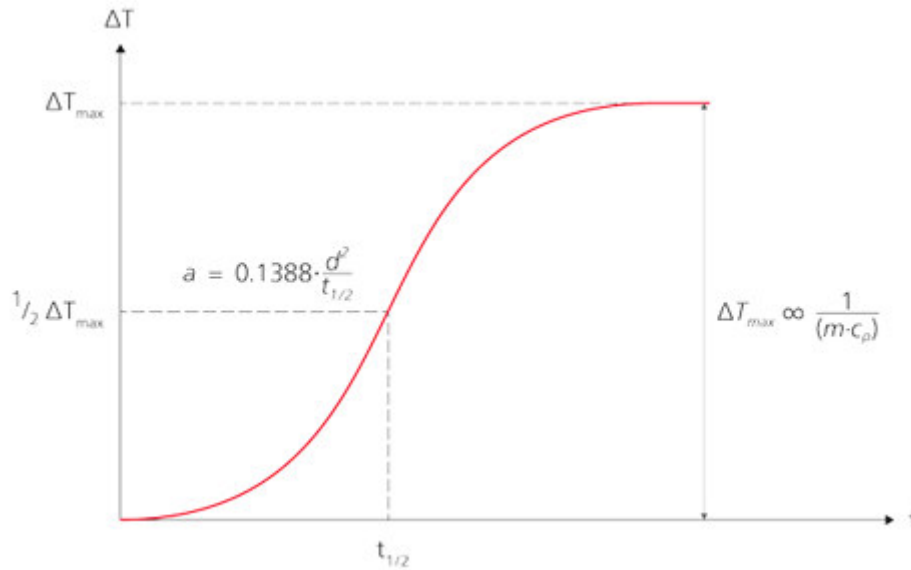


Figure III. 11 : Courbe de mesure typique avec les points importants pour l'évaluation de la courbe

La puissance laser utilisée dépendra de l'échantillon (diffusivité, épaisseur, C_p).

La chaleur spécifique (C_p) des solides peut être déterminée en utilisant la hauteur du signal ($\Delta T_{\max}$) comparée à la hauteur du signal d'un matériau de référence.

La diffusivité thermique peut être déterminée à partir de la mesure réalisée en tenant compte du temps moitié ($t_{1/2}$, valeur de temps à la mi-hauteur du signal) et l'épaisseur de l'échantillon (d), la diffusivité thermique (a).

$$D = 0,1388 \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad \text{III. 11}$$

Si la densité est connue, il est possible de calculer la conductivité thermique du composé étudié :

$$\kappa(T) = D(T)C_p\rho(T) \quad \text{III. 12}$$

III.4.3 MESURES DE RESISTIVITE ET COEFFICIENT SEEBECK A BASSE TEMPERATURE

Les mesures de résistivité et coefficient Seebeck à basse température sont réalisées en parallèle au laboratoire.

Préparation des échantillons

Les échantillons sont préalablement coupés après frittage sous forme de barreau aux faces parallèles. Les extrémités sont enduites de laque d'argent. Deux fils de cuivre sont collés sur le barreau avec cette même laque. La distance entre les deux fils est appelée l .

Principe de la mesure

Les mesures sont réalisées sous vide dynamique de 20 K à 300K. Un cryostat à l'hélium permet de descendre à cette température. Les mesures sont réalisées lors de la montée en température.

Le schéma de principe de la mesure est présenté figure III.12.

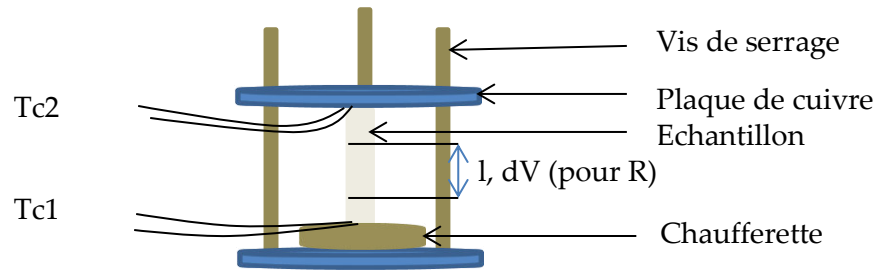


Figure III. 12 : Schéma de principe de la mesure basse température de coefficient Seebeck et de la résistivité

L'échantillon est placé entre une chaufferette et une plaque de cuivre. Deux thermocouples Tc1 et Tc2 en cuivre/constantan sont respectivement placés entre l'échantillon et la chaufferette ainsi que l'échantillon et la plaque de cuivre. La plaque de cuivre est fixée par des vis qui permettent de maintenir l'échantillon en position verticale et d'avoir un contact thermique optimum. Les deux fils centraux sont soudés à deux fils de cuivre présents sur le dispositif qui permettent de mesurer une différence de potentiel.

Les mesures de coefficient Seebeck sont réalisées suivant la méthode des gradients c'est à dire qu'un écart de température est créé à l'aide de la chaufferette sur la face en contact de l'échantillon. Le gradient thermique est contrôlé par un logiciel de mesure réalisé en LABVIEW. La différence de potentiel créée est alors mesurée par les fils de cuivre du thermocouple. Le coefficient Seebeck correspond à la pente de la courbe $dV = f(dT)$ corrigée par le coefficient Seebeck absolu des fils de cuivre. Les corrections en température dues à la variation des thermocouples sont incluses dans le logiciel. Aucune correction supplémentaire n'est nécessaire après récupération des données.

Les mesures de résistivité quant à elle sont réalisées par la méthode des quatre pointes. Un courant est appliqué par les thermocouples. Le dV sera mesuré entre les deux fils centraux. La résistance de l'échantillon correspond au rapport dV/I . La résistivité correspondra à $\rho = R \frac{S}{L}$ ou S la surface en contact avec les thermocouples et L la distance entre les deux fils.

BIBLIOGRAPHIE

1. Rietveld, H., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 1969, 2, p. 65-71.
2. Roisnel, T. and J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis. 2001, *Material Science Forum*, p. 118-123.
3. Rodríguez-Carvajal, J., Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter*, 1993, 192(1–2), p. 55-69.
4. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 60(2), p. 309-319.
5. Rouquerol, J., et al., Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report), in *Pure and Applied Chemistry*, 1994, p. 1739.
6. Schneider, C.A., W.S. Rasband, and K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nat Meth*, 2012, 9(7), p. 671-675.

Chapitre 4

Etude de l'oxyde de zinc

SOMMAIRE DU CHAPITRE 4

IV.1 Synthèse de l'oxyde de zinc.....	93
IV.1.1 Principe de l'étude réalisée	93
IV.1.2 Mode opératoire généralisé	95
IV.1.3 Synthèse d'oxyde de zinc en présence de SDS.....	96
IV.1.3.1 Adaptation de la synthèse issue de la publication.....	96
IV.1.3.2 Etude de l'influence du solvant	98
IV.1.3.3 Etude de l'influence de la température sur la taille des particules.....	99
IV.1.3.4 Dopage des nanoparticules	101
Etudes structurales	101
Analyses chimiques.....	102
Etude microscopique.....	103
IV.1.3.5 Etude de l'évolution en température des nanoparticules.....	104
IV.1.3.6 Surface spécifique des nanoparticules ZnO_SDS.....	108
IV.1.3.7 Bilan de la synthèse utilisant le SDS	109
IV.1.4 Synthèse d'oxyde de zinc en présence d'acide carboxylique.....	109
IV.1.4.1 Mode opératoire.....	109
IV.1.4.2 Morphologie et tailles des particules obtenues	109
IV.1.4.3 Etude de la formation des sphères en présence d'ABA	112
IV.1.4.4 Comportement en température	116
IV.1.4.5 Surface spécifique des nanoparticules ZnO_ABA et ZnO_AB.....	117
IV.1.4.6 Bilan des synthèses en présence d'acide carboxylique.....	119
 IV.2 Etude de la densification par SPS des poudres de ZnO	 119
IV.2.1 Conditions opératoires générales	119
IV.2.2 Effet de la température de frittage.....	120
IV.2.3 Effet de la pression sur la densification	123
IV.2.4 Effet de la rampe de température	124
IV.2.5 Effet du moment d'application de la pression.....	126
IV.2.6 Influence de la méthode de synthèse	128
IV.2.7 Bilan sur le frittage SPS	130
 IV.3 Conclusions.....	 131
BIBLIOGRAPHIE	132

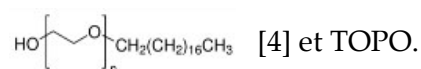
Afin d'étudier les propriétés thermoélectriques de l'oxyde de zinc nanostructuré, il faut initialement synthétiser des nanoparticules puis les densifier. En référence au chapitre 1, la taille des grains du « massif » nanostructuré dense devra nécessairement être la plus petite possible, proche de la taille des cristallites après synthèse. Obtenir ces nanoparticules est donc le point de départ de cette étude.

Dans la première partie de ce chapitre, je décrirai principalement une étude sur la synthèse des nanoparticules par voie « polyol ». L'influence de différents paramètres de synthèse tels que l'utilisation ou non de surfactants, leurs concentrations, leurs natures, le taux d'hydrolyse ou encore la température de synthèse sera étudiée. Dans une seconde partie, je m'attacherai à décrire l'étude de la densification de ces matériaux par Spark Plasma Sintering (SPS) et particulièrement l'évolution de la taille des grains en fonction des paramètres de densification utilisés.

IV.1 SYNTHÈSE DE L'OXYDE DE ZINC

Le chapitre 2 nous a permis d'établir les caractéristiques des synthèses les plus courantes utilisées pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc. La méthode sol gel et celles qui en sont dérivées (Pechini, Polyol) permettent de produire en grandes quantités des nanoparticules, dopées (ou non) cristallisées. La synthèse polyol permet par ailleurs d'aboutir à des nanoparticules de tailles inférieures à 20 nm. En partant de cette constatation, nous avons cherché à optimiser les synthèses décrites dans la littérature afin d'obtenir des particules de tailles inférieures à 10 nm.

De nombreuses synthèses polyol d'oxydes de zinc sont décrites dans la littérature [1-3] avec des variantes en terme de solvant, température, surfactants ou encore précurseurs utilisés. Pour notre étude, nous nous sommes basés sur les publications de R. Brayner & al [2, 4] issues du laboratoire ayant développé ce procédé de synthèse. Ces auteurs ont synthétisé les nanoparticules d'oxyde de zinc dans le 2-(2-Hydroxyethoxy)ethan-1-ol (ou diéthylèneglycol, DEG). Cette équipe a montré qu'il est possible d'obtenir des nanoparticules sphériques de 2 nm en utilisant le surfactant oxyde tri-n-octylphosphine (TOPO) pour un taux d'hydrolyse de 2 [2, 4]. Pour des taux d'hydrolyse proches de 10, les particules présentent des tailles comprises entre 10 et 15 nm pour les surfactants sodium dodecylsulfate (SDS) [2], Brij™-76



IV.1.1 PRINCIPE DE L'ETUDE REALISEE

L'étude qui suit consiste à obtenir des nanoparticules d'oxyde de zinc inférieures à 10 nm. Pour cela, l'utilisation de surfactant est indispensable. Ces tensioactifs peuvent modifier les propriétés de transport du composé synthétisé. En conséquence, les composés dans cette étude devront subir un traitement adapté permettant d'enlever ces espèces. Le surfactant sera d'autant plus difficile à supprimer de la surface que la liaison entre celui-ci et la nanoparticule sera forte. Le surfactant TOPO, permettant d'obtenir des nanoparticules de 2

nm, est un surfactant anionique qui formera une liaison forte avec le zinc de la nanoparticule. Il sera alors difficilement envisageable de l'enlever.

Une étude approfondie sur l'influence des paramètres de synthèse (solvant, température, surfactant, taux d'hydrolyse) a donc été nécessaire afin d'obtenir des nanoparticules de taille inférieure à 10 nm. Les réactifs et solvants décrits ci-dessous seront utilisés pour réaliser cette étude :

- Le solvant

Le solvant le plus couramment utilisé dans la littérature est le DEG³. Nous avons élargi l'étude de l'influence du solvant au 1,2-ethanediol (ou éthylèneglycol, EG)⁴ et 2-[2-(2-hydroxyéthoxy)éthoxy]éthanol (ou triéthylèneglycol, TEG)⁵. Ces solvants sont régulièrement utilisés dans ce type de synthèse. Ils présentent des constantes diélectriques différentes de celle du DEG. Plus la constante diélectrique est élevée plus le solvant favorisera la séparation des charges. De plus, le triéthylène glycol est connu pour présenter une affinité plus faible que les autres solvants pour la surface de l'oxyde de zinc ce qui peut être un avantage pour nettoyer les nanoparticules.

Les caractéristiques des différents solvants sont présentées dans le tableau suivant.

Solvant	Formule chimique	Représentation	Point d'ébullition (°C)	ϵ	Densité g.cm ³
EG	C ₂ H ₆ O ₂	HO—CH ₂ —CH ₂ —OH	198	37	1,11
DEG	C ₄ H ₁₀ O ₃	HO—CH ₂ —CH ₂ —O—CH ₂ —CH ₂ —OH	244	31,7	1,12
TEG	C ₆ H ₁₄ O ₄	HO—CH ₂ —CH ₂ —O—CH ₂ —CH ₂ —O—CH ₂ —CH ₂ —OH	285	23	1,13

Tableau IV. 1 : Caractéristiques des solvants étudiés

Les températures utilisées pour cette étude seront comprises entre 140°C et 180°C.

- Les précurseurs métalliques

Les précurseurs métalliques utilisés lors des synthèses sont l'acétate de zinc dihydrate⁶ et le nitrate d'aluminium nonahydrate⁷ dans le cas des composés dopés. Le précurseur de zinc est identique à celui décrit dans la publication de référence. Le précurseur d'aluminium quant à lui est utilisé dans les synthèses d'alumine par voie polyol [5].

³ Alfa, 99%, A14728

⁴ Alfa, 99%, A11591

⁵ Alfa, 99%, A10772

⁶ Alfa Aesar, 98-101%, ref 11559

⁷ Aldrich, 99,997%, ref 229415

- Les surfactants

Le choix du surfactant s'est porté dans un premier temps sur le SDS⁸, surfactant étudié par Brayner & al [4]. Ce choix peut paraître surprenant étant donné que cette molécule, à l'identique du TOPO, est un surfactant anionique qui formera une liaison forte avec le zinc de la nanoparticule. Néanmoins, Yuan & al [6] ont montré la possibilité d'enlever par extraction Soxhlet cette macromolécule de la surface des nanoparticules d'oxyhydroxyde de fer. Comme nous l'avons indiqué précédemment, cette étape est nécessaire pour de potentielles applications thermoélectriques. Dans un second temps, nous avons complété cette étude par la synthèse d'oxyde de zinc en présence d'acide para-aminobenzoïque (ABA)⁹ ou d'acide benzoïque (AB)¹⁰. Le choix de l'ABA n'est pas anodin. Cette molécule présente une fonction acide et une fonction amine pouvant toutes deux se greffer en surface de la particule. De plus, nous avons envisagé au cours de la thèse de greffer à l'aide de la fonction amine de la polyaniline sur nos nanoparticules. Des essais ont été réalisés mais n'ont pas abouti. L'acide benzoïque (molécule proche de l'ABA mais ne possédant que la fonction acide) servira de référence dans notre étude pour appréhender le rôle de chaque fonction sur la morphologie des particules obtenues. Dans les synthèses réalisées en présence d'ABA, l'influence du taux d'hydrolyse $H = [H_2O/Zn]$ et de la concentration en surfactant (C_s) a été étudiée.

Les composés synthétisés en présence d'ABA seront notés ZnO_ABA, ceux en présence d'acide benzoïque et SDS seront respectivement identifiés ZnO_AB et ZnO_SDS.

IV.1.2 MODE OPERATOIRE GENERALISE

Les sels métalliques ($C_{Métal} = 0,32M$), l'eau $H = 2-70$, le diol (80 mL) et le surfactant ($C_s = 0 - 0,32 M$) sont placés puis mélangés à froid dans un ballon tricol de 100 ml surmonté d'un réfrigérant, sous agitation magnétique. Le mélange est chauffé en une heure jusqu'à une température de consigne comprise entre 140 et 180°C. La solution est maintenue sous agitation à la température de synthèse pendant 1 heure. Un précipité apparaît dès le début de maintien en température. La couleur du précipité est dépendante du surfactant utilisé. Le précipité est récolté par centrifugation (8000 tr/min pendant 5 minutes) puis lavé 4 fois à l'éthanol absolu dans le cas de l'utilisation d'ABA et d'AB. Dans le cas du surfactant SDS, le surfactant est enlevé par lavage successif à l'éthanol absolu par Soxhlet pendant 48h. La poudre est séchée par lyophilisation.

⁸ Alfa Aesar, 99%, ref A11183, 

⁹ Alfa Aesar, 99%, ref A12673, 

¹⁰ Alfa Aesar, 99%, ref A 14062, 

IV.1.3 SYNTHÈSE D'OXYDE DE ZINC EN PRÉSENCE DE SDS

IV.1.3.1 Adaptation de la synthèse issue de la publication

La publication de référence [2] ne décrit pas les conditions exactes du point de vue de la température de synthèse dans le cas des synthèses réalisées en présence de SDS. Nous avons dans ce cas utilisé les conditions de synthèse décrites par les mêmes auteurs pour une étude ultérieure, similaire, réalisée avec les surfactants TOPO et BrijTM-76 [4]. La synthèse de référence est réalisée dans le DEG en utilisant un taux d'hydrolyse $H = 10$. Les particules obtenues par les auteurs sont anisotropes et de forme mal définie. La taille de leurs particules est estimée à 22 nm pour un diamètre de 5 nm. Ces auteurs ont montré une croissance certaine de la taille des cristallites avec le taux d'hydrolyse. Nous avons en conséquence fait le choix d'utiliser un taux d'hydrolyse faible. Nous avons réalisé cette synthèse dans le DEG à 180°C en utilisant un taux d'hydrolyse $H = 2$. La concentration en surfactant ($\text{SDS}/\text{Zn} = 2$) est identique à la publication.

Une étape complémentaire de lavage de nanoparticules par Soxhlet a été réalisée afin d'éliminer le surfactant.

L'oxyde de zinc ainsi obtenu a une structure wurtzite (figure IV.1) et ne présente pas de phase secondaire.

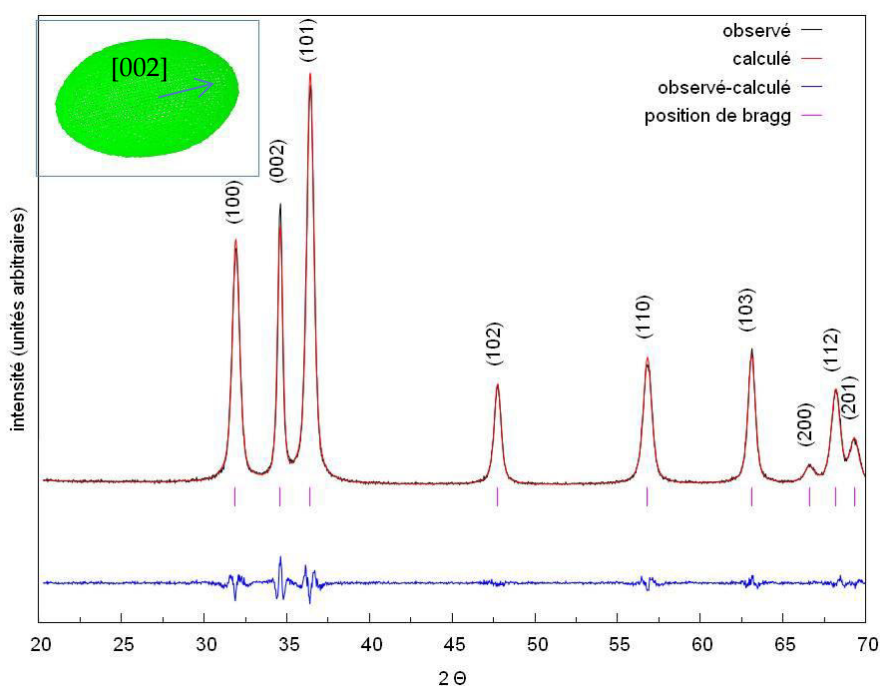


Figure IV. 1: Diffractogramme de l'oxyde de zinc synthétisé dans le DEG en présence de SDS à 180°C ; forme de la particule simulée après affinement Rietveld (inset)

La forme des cristallites obtenue par affinement Rietveld (cf. chapitre III) est oblongue. Cette forme est similaire à celle des particules observées en MET (figure IV.2-a). Le pic à 34,8° plus

fin indique une anisotropie et une orientation préférentielle de croissance suivant l'axe (002). Les particules anisotropes présentent des tailles estimées par microscopie d'environ 33 nm de large sur 55 nm de longueur. Le taux d'hydrolyse joue un rôle important à la fois sur la forme et la taille des particules. Il est possible d'attribuer l'écart de forme observée avec celle obtenue dans la publication de référence à la fois par le taux d'hydrolyse choisi plus faible mais à la température de synthèse utilisée ou encore au temps de montée en température (données non précisées dans la publication). Ces paramètres influencent la cinétique de réaction. Dans la structure wurtzite, la vitesse de croissance de chaque plan cristallin est différente. Lorsque le processus de croissance est relativement lent, la croissance cristalline a lieu principalement suivant la direction correspondant aux plans dont l'énergie de surface sera minimisée le plus rapidement possible soit (001). Les particules obtenues auront tendance à être plutôt anisotropes et de forme bâtonnet. Dans la synthèse que nous avons réalisé le facteur de forme ($f = \text{longueur} / \text{largeur de la particule}$) des particules obtenues ($f=1,66$) est plus faible que celui de la publication de référence ($f=4,4$). La cinétique de croissance de nos particules semble être plus rapide.

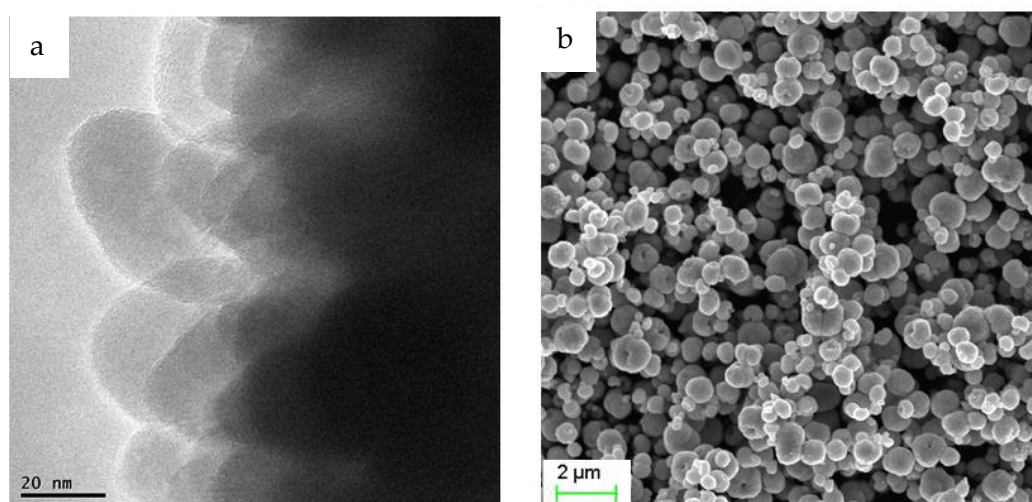


Figure IV. 2: Images METHR (a) et MEB (b) de l'oxyde de zinc synthétisé dans le DEG en présence de SDS

Les particules s'aggrègent sous forme de sphères (b). Ce phénomène a plusieurs fois été observé par d'autres équipes [7, 8] réalisant des synthèses par la méthode polyol. Dans la publication de référence, cette agglomération n'est pas présente. Elle est seulement obtenue dans le cas de la synthèse sans surfactant.

IV.1.3.2 Etude de l'influence du solvant

Afin de déterminer le milieu réactionnel optimum pour la synthèse, cette dernière a été réalisée dans trois solvants : l'éthylène glycol, le diéthylène glycol et le triéthylène glycol. La température (180°C), la concentration en surfactant SDS ($C_s=0,1M$), le taux d'hydrolyse ($H=2$) sont utilisés pour réaliser cette étude.

Les poudres obtenues ne présentent pas la même pureté (figure IV.3). En effet, dans le cas des particules synthétisées dans le DEG et le TEG, des impuretés non identifiées sont détectées sur le diffractogramme. Ces espèces pourraient correspondre à des intermédiaires de synthèse ce qui indiquerait que la réaction n'est pas complète.

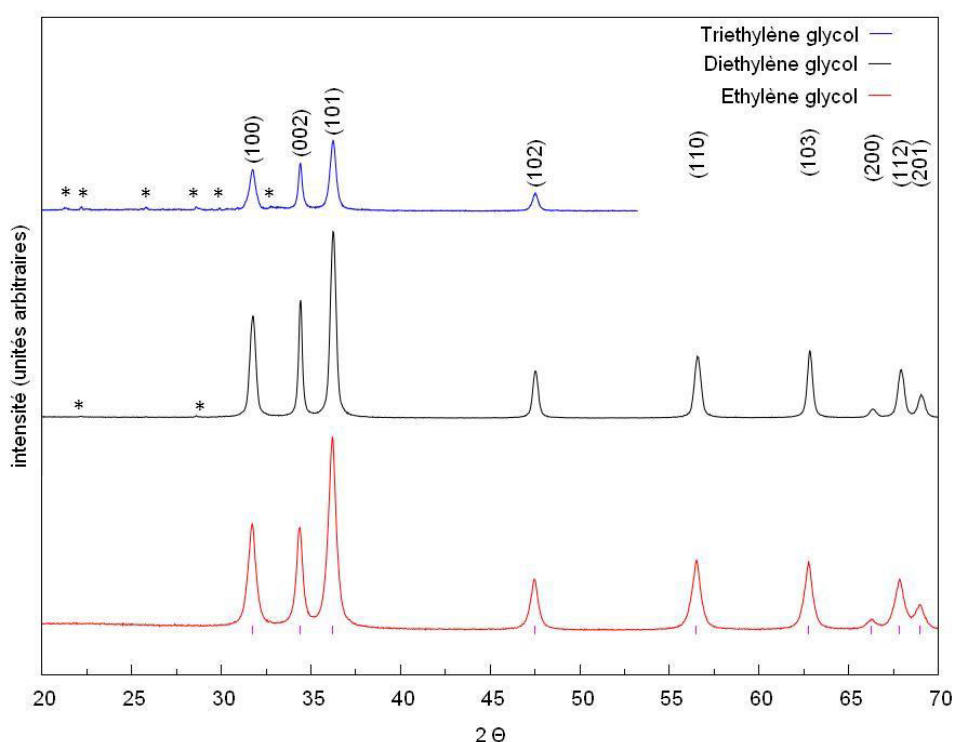


Figure IV. 3: Diffractogrammes des nanoparticules synthétisées à 180°C avec un taux d'hydrolyse de 2 respectivement dans l'éthylène glycol, le diéthylène glycol et le triéthylène glycol. (* indique les impuretés)

La taille des cristallites obtenues par affinement Rietveld, pour les trois solvants, sont respectivement de 7 nm (EG), 22 nm (DEG) et 19 nm (TEG).

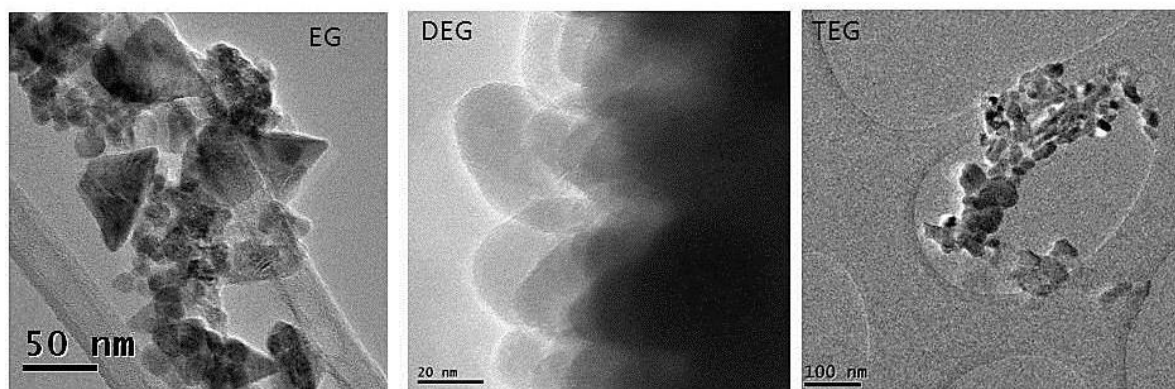


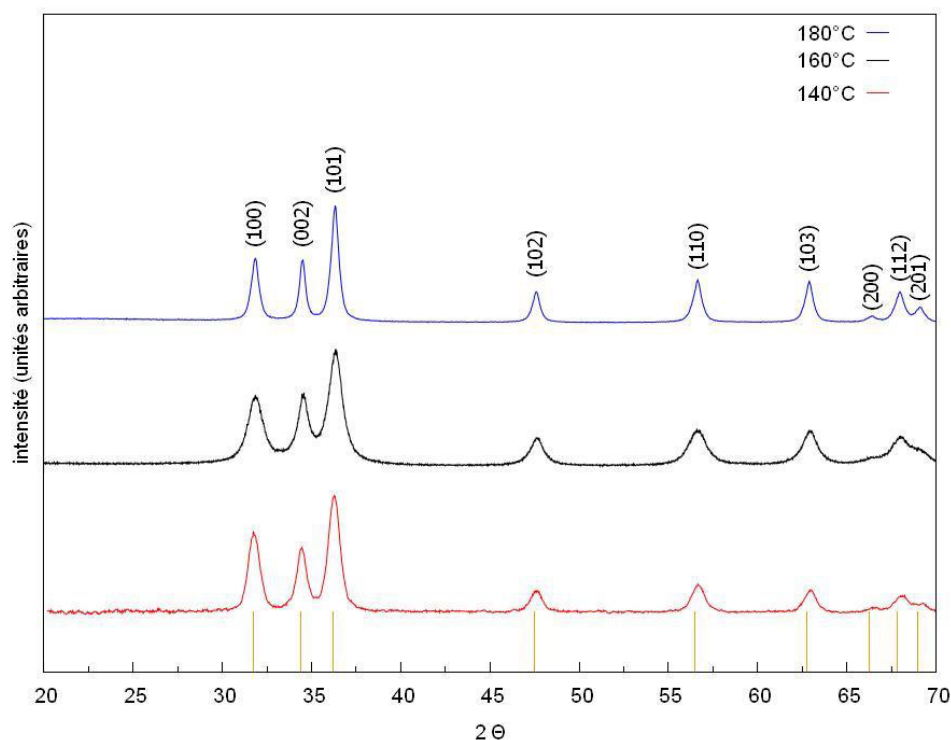
Figure IV. 4: morphologies des particules synthétisées à 180°C avec un taux d'hydrolyse de 2 respectivement dans l'éthylène glycol, le diéthylène glycol et le triéthylèneglycol

Les particules synthétisées dans le DEG présentent des morphologies bien définies. A l'opposé, les poudres synthétisées dans l'EG et le TEG possèdent des morphologies multiples. Les particules synthétisées dans l'éthylène glycol sont majoritairement sphériques bien que certaines d'entre elles, les plus grosses, présentent des morphologies triangulaires. Les tailles des particules obtenues sont comprises entre 10 et 50 nm. L'utilisation du DEG comme solvant semble permettre d'obtenir des morphologies plus homogènes plutôt oblongues. Néanmoins, ces composés sont très agglomérés et de taille environ 30x55 nm. Les tailles obtenues par diffraction des rayons X diffèrent de celles observées par METHR. Cette différence s'explique par le mode de détermination de la taille utilisé par les deux méthodes d'analyse. En effet, l'affinement Rietveld nous informe sur une taille et forme moyennée des cristallites. Au regard de la microscopie, la morphologie et la taille des nanoparticules ne sont pas homogènes. La microscopie permet d'obtenir une taille moyenne sur une petite gamme d'échantillon mais tient compte de la morphologie réelle de l'échantillon.

Bien que les morphologies soient légèrement hétérogènes, la présence d'impuretés dans le cas des synthèses dans le DEG et le TEG impose l'éthylène glycol comme solvant pour la suite de l'étude.

IV.1.3.3 Etude de l'influence de la température sur la taille des particules

Afin d'étudier l'influence de la température sur la taille des nanoparticules, nous avons réalisé trois synthèses dans l'EG aux températures suivantes : 140, 160 et 180°C. Les poudres obtenues sont de couleur blanche et pulvérulentes. L'augmentation de la température entraîne une amélioration du rendement de synthèse de 44% (140°C), 85% (160°C) à 93% (180°C). Les particules obtenues ne présentent pas d'impuretés détectables par diffraction des rayons X (figure IV.5).



Température	a (Å)	c (Å)	c/a	Taille des cristallites
140°C	3,253(6)	5,214(3)	1,603	9 nm
160°C	3,255(6)	5,211(3)	1,601	7 nm
180°C	3,255(6)	5,215(3)	1,603	15 nm

Figure IV. 5: paramètres de maille et taille des cristallites estimées par diffraction des rayons X obtenues pour les nanoparticules en présence de SDS dans l'éthylène glycol respectivement à 140°C ; 160°C et 180°C.

La taille des cristallites évaluée par affinement des diffractogrammes obtenus est semblable à 140°C et 160°C. A 180°C, la taille des particules est beaucoup plus importante. La taille des cristallites par diffraction est légèrement plus faible que celle observée en microscopie (figure IV.6). Les poudres synthétisées à 140°C présentent des formes moins bien définies mais de tailles plus homogènes qu'à 160°C ou 180°C. Le temps de synthèse d'une heure pour la température de 140°C n'est donc pas suffisant pour obtenir des nanoparticules uniformes en taille et un bon rendement. Le faible rendement de la synthèse à 140°C peut s'expliquer par l'écart important entre la température de synthèse et la température d'ébullition. En effet, plus la température du solvant est proche de sa température d'ébullition plus son pouvoir réducteur sera important. Pour obtenir un meilleur rendement à cette température, il serait nécessaire d'augmenter le temps de synthèse. Nous n'avons pas réalisé cette synthèse considérant que cela n'était pas nécessaire pour la suite de notre étude. A 160°C, les particules semblent de tailles assez homogènes.

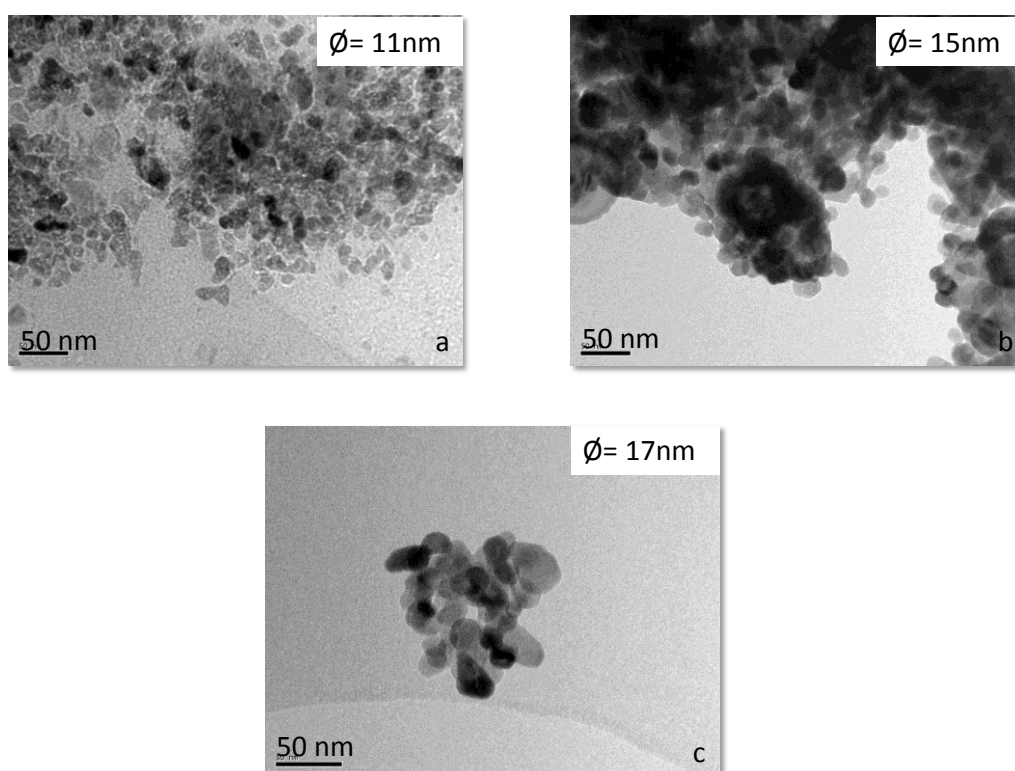


Figure IV. 6 : Images de microscopie des nanoparticules obtenues à 140°C (a), 160°C (b), 180°C (c).

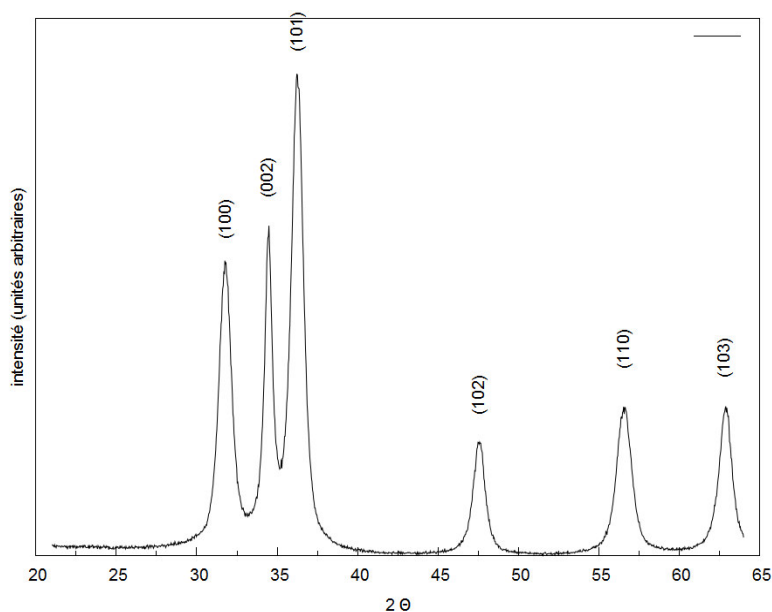
Le critère de taille étant important dans cette étude, la température de synthèse de 180°C ne sera pas choisie. Pour un temps de synthèse identique, la synthèse à 160°C permet d'obtenir un rendement plus élevé. Par la suite, les synthèses seront donc réalisées à 160°C dans l'éthylène glycol. Les composés synthétisés issus de ces synthèses sont notés ZnO_SDS.

IV.1.3.4 Dopage des nanoparticules

Les propriétés thermoélectriques de l'oxyde de zinc sont intéressantes dans le cas de composés dopés (cf. chapitre 2). Le dopage par l'aluminium des nanoparticules de ZnO, à l'aide d'un sel de nitrate d'aluminium nonahydrate, a été réalisé en présence de SDS. Le taux de dopage visé s'étend de 2‰ à 4‰. La synthèse est effectuée suivant le mode opératoire décrit précédemment. La quantité d'eau à ajouter est adaptée afin de conserver un taux d'hydrolyse $H=2$.

Etudes structurales

Des études par diffraction des rayons X ont été réalisées afin d'étudier la qualité des matériaux et l'évolution des paramètres structuraux en fonction du taux de dopage.



Taux de dopage (%)	a (Å)	c (Å)	c/a	Taille estimée
0	3,253(6)	5,210(3)	1,602	8 ,8 nm
0,002	3,252(6)	5,204(3)	1,600	7,8 nm
0,005	3,253(6)	5,204(3)	1,600	8 nm
0,01	3,251(6)	5,200(3)	1,599	7,7 nm
0,02	3,252(6)	5,204(3)	1,600	7,8 nm
0,03	3,253(6)	5,204(3)	1,600	8 nm
0,04	3,252(6)	5,203(3)	1,600	8 nm

Figure IV. 7 : Diffractogramme de l'oxyde de zinc dopé à 4% en aluminium et évolution des paramètres de mailles et de la taille des particules en fonction du taux de dopage.

Le dopage des nanoparticules n'a pas d'influence sur les paramètres de maille des composés. Des phases secondaires ne sont pas détectées par diffraction des rayons X. La taille des particules déterminées par diffraction des rayons X ne semble pas évoluer avec le dopage.

Analyses chimiques

Le taux de dopage a été validé par analyses ICP (tableau IV.2).

Taux de dopage visé	Taux de dopage réel
0,002	0,0015 ± 0,0003
0,005	0,0030 ± 0,0003
0,01	0,0100 ± 0,0003
0,02	0,0130 ± 0,0003
0,03	0,0350 ± 0,0003
0,04	0,0370 ± 0,0003

Tableau IV. 2 : analyses ICP des poudres dopées par l'aluminium

Le taux de dopage est assez proche pour chaque échantillon par rapport à celui visé.

Etude microscopique

Certains composés dopés (0,2%, 1%, 2% et 4%) ont été observés par STEM (figure IV.8) et analysés par EELS (figure IV.9) afin de réaliser une étude plus fine de nos poudres.

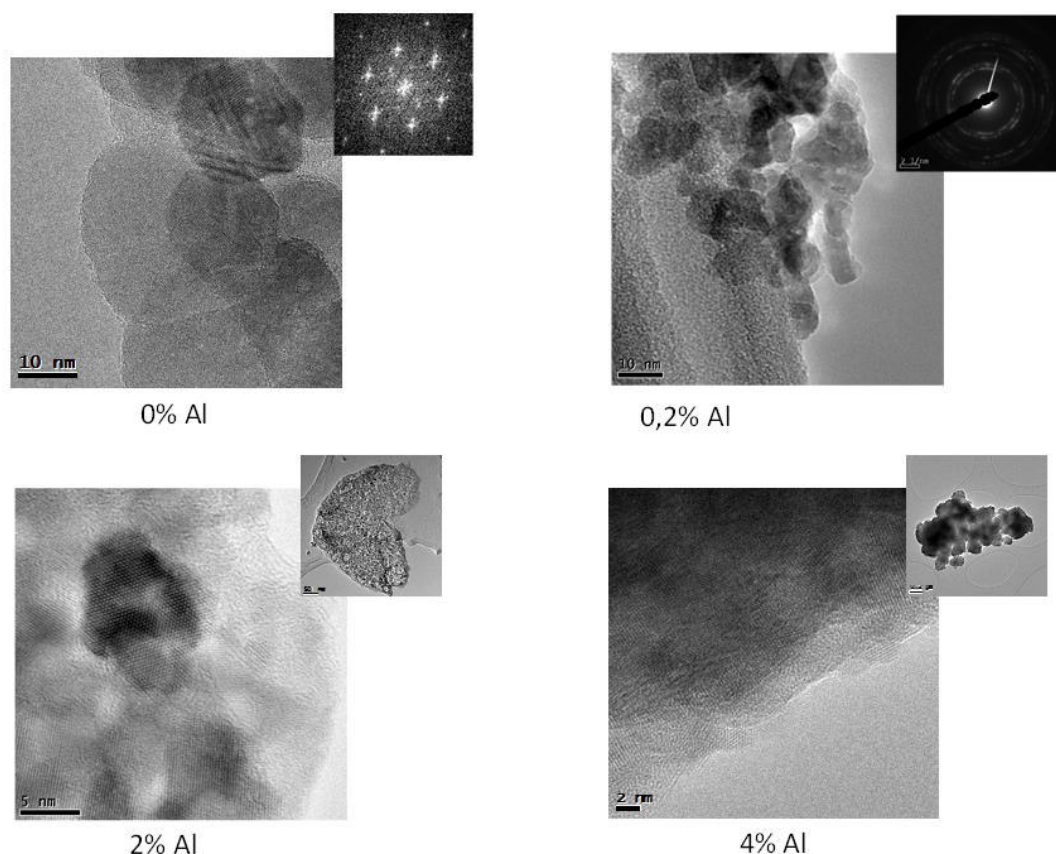


Figure IV. 8 : Evolution de la morphologie des nanoparticules d'oxyde de zinc en fonction du dopage en aluminium (pour 0% et 0,2% en aluminium, l'inset correspond au cliché de diffraction associé à l'image correspondante ; pour 2 et 4% en aluminium l'inset correspond à une vue d'ensemble des nanoparticules).

En fonction du taux de dopage, la forme, la taille et la cristallinité des particules diffèrent. La méthode de synthèse polyol permet d'obtenir en présence de SDS des nanoparticules non dopées qui présentent des structures bien définies et de bonne cristallinité. L'ajout d'un dopant tel que l'aluminium entraîne une diminution de cette cristallinité. De plus, la morphologie des nanoparticules n'est pas régulière. Pour un taux de dopage de 4%, les particules se présentent sous la forme de feuillets. Dans tous les cas, une phase amorphe est présente dans l'échantillon. La quantité de phase amorphe croît lorsque le taux de dopage en aluminium augmente jusqu'à « englober » les nanoparticules.

Les analyses EELS ne permettent pas de détecter l'aluminium en deçà de 1%. Seuls les échantillons à 2 et 4% ont été analysés.

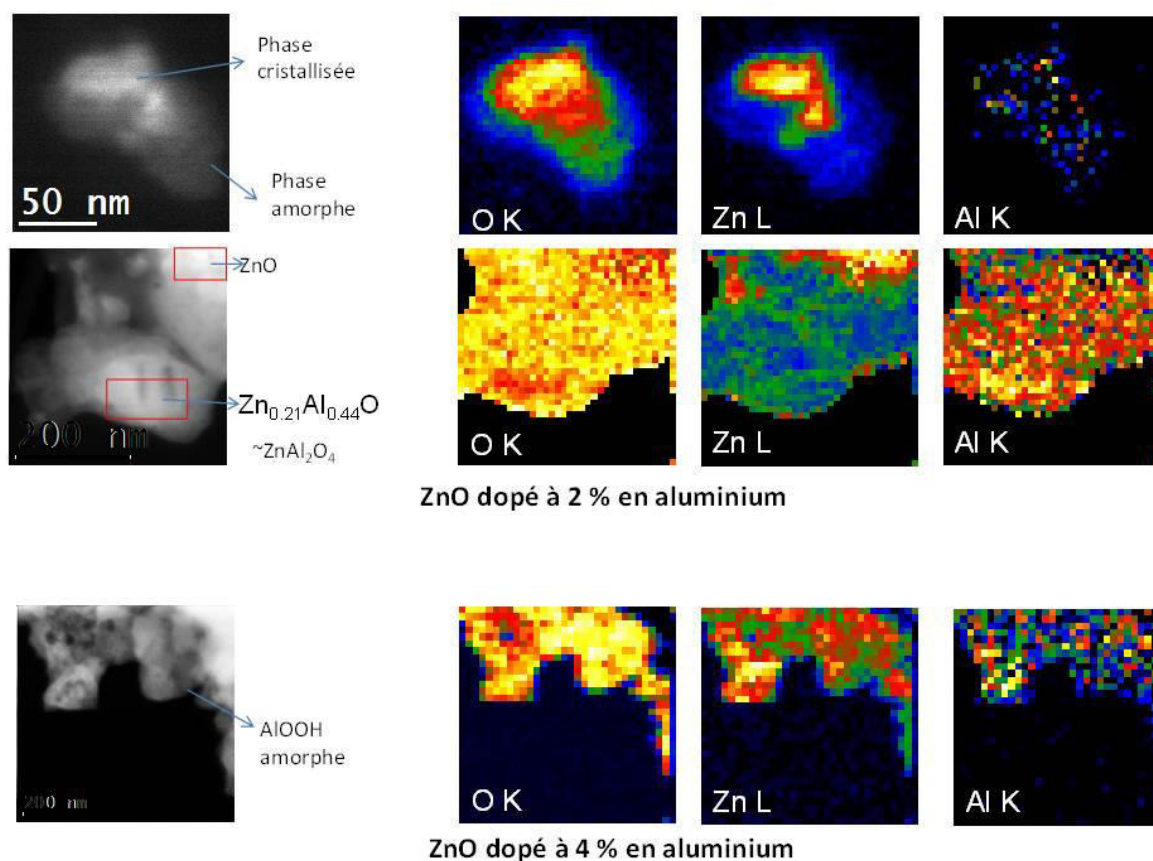


Figure IV. 9 : Distribution chimique des éléments O, Zn et Al obtenue par analyse EELS en relation avec l'image STEM dans ZnO dopé à 2 et 4% en aluminium

La distribution chimique des éléments dans les particules d'oxyde de zinc est inhomogène quel que soit le taux de dopage présenté ici. Bien que non détectée par diffraction des rayons, l'EELS montre la présence d'une phase secondaire de composition chimique proche de la phase spinelle ZnAl_2O_4 . L'obtention de cette phase pour des taux de dopage supérieurs à 3% est courante dans la littérature dans les composés massifs [9-11]. La phase amorphe, présente en grande quantité dans nos échantillons, est une phase dont la composition chimique fait penser à la boehmite. Cette phase est formée par hydrolyse-condensation du précurseur $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

IV.1.3.5 Etude de l'évolution en température des nanoparticules

L'étude des propriétés thermoélectriques nécessitant des composés denses, les poudres synthétisées subiront une étape de frittage. Une étude du comportement en température de ces composés a été réalisée par thermogravimétrie. Les mesures de thermogravimétrie (figure IV.10) indiquent une perte en masse relativement monotone avec la température.

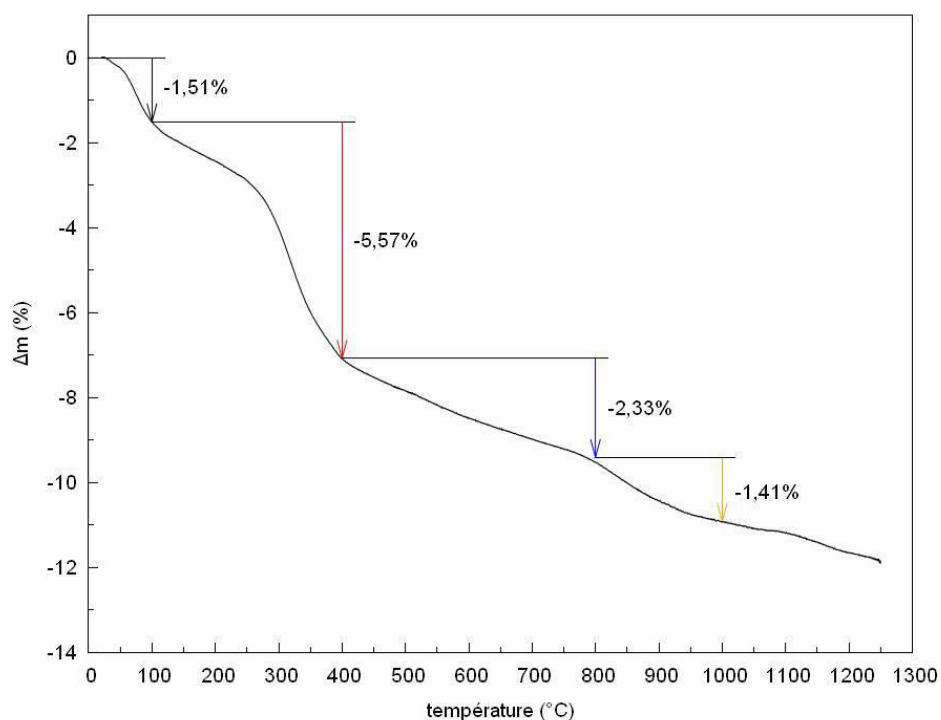
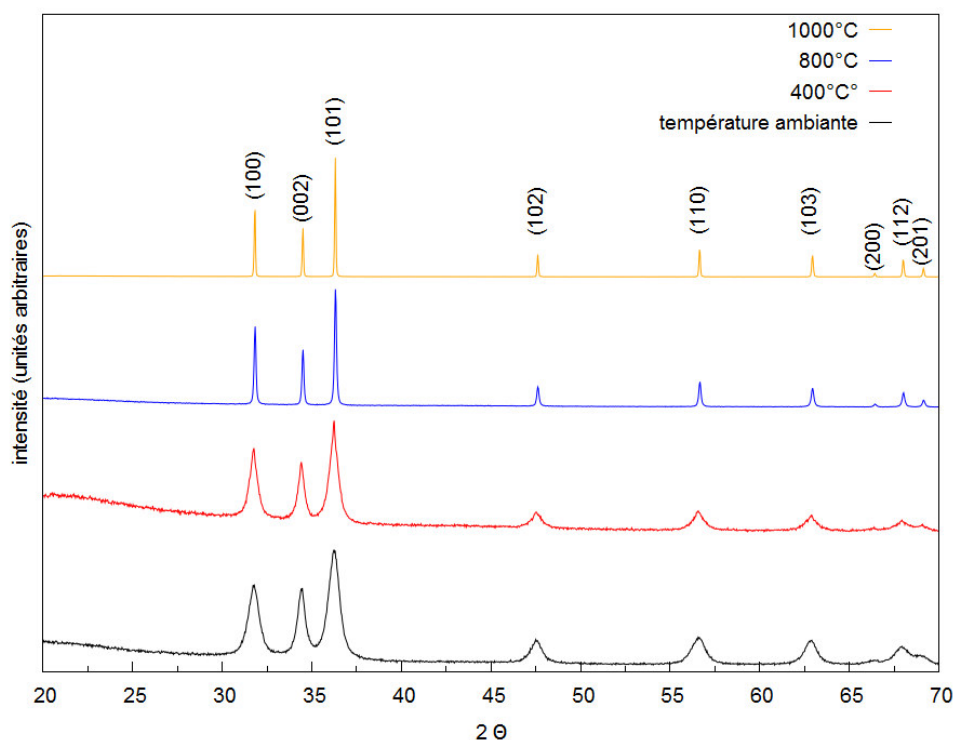


Figure IV. 10 : Etude thermogravimétrique du composé ZnO_SDS sous oxygène à 300°C/h

Quatre étapes de perte en masse sont visibles sur cette mesure. La première, dans la gamme de température de 30 à 200°C, correspond à la déshydratation de l'eau. Cette étape est suivie par une perte en masse entre 200°C et 400°C attribuée à la décomposition du surfactant [12]. Aucune analyse précédente n'a permis d'identifier la présence du surfactant. Il semblerait que le lavage par Soxhlet ne soit pas suffisant pour supprimer le surfactant. Nous pouvons observer la continuité de la perte en masse au-delà de 400°C. Cette perte en masse est attribuée notamment dans la littérature [12, 13] à la fin de décomposition du surfactant. Au-delà de 1100°C, la perte en masse observée peut être attribuée à la volatilisation du zinc.

Afin d'étudier le composé aux températures clés de la décomposition (400°C, 800°C et 1000°C), la poudre est placée dans un four afin de subir un traitement thermique pendant cinq heures sous oxygène à la température désirée. La rampe de température utilisée lors du traitement est de 300°C/h. Les poudres initialement blanches présentent, après traitement thermique à 400°C sous oxygène, une couleur jaune dont la teinte s'éclaircit lorsque la température augmente.

Pour chaque température, les pics de diffractions peuvent être indexés avec la structure hexagonale Wurtzite (figure IV.11).



Température	a (Å)	c (Å)	c/a	Taille des cristallites
20°C	3,255(5)	5,211(7)	1,603	7 nm
400°C	3,249(5)	5,203(7)	1,601	13 nm
800°C	3,249(5)	5,202(7)	1,601	65 nm
1000°C	3,249(5)	5,202(7)	1,601	122 nm

Figure IV. 11 : Etude structurale des poudres ZnO_SDS après 5 heures de traitements thermiques sous oxygène à différentes températures.

Les composés, après chaque traitement thermique, ne présentent pas de phases secondaires. La taille des particules augmente, classiquement, avec la température du traitement. Les paramètres de maille quant à eux n'évoluent pas.

Afin d'évaluer la potentielle présence de SDS, des analyses par spectroscopie infrarouges sur le composé ont été réalisées (figure IV.12).

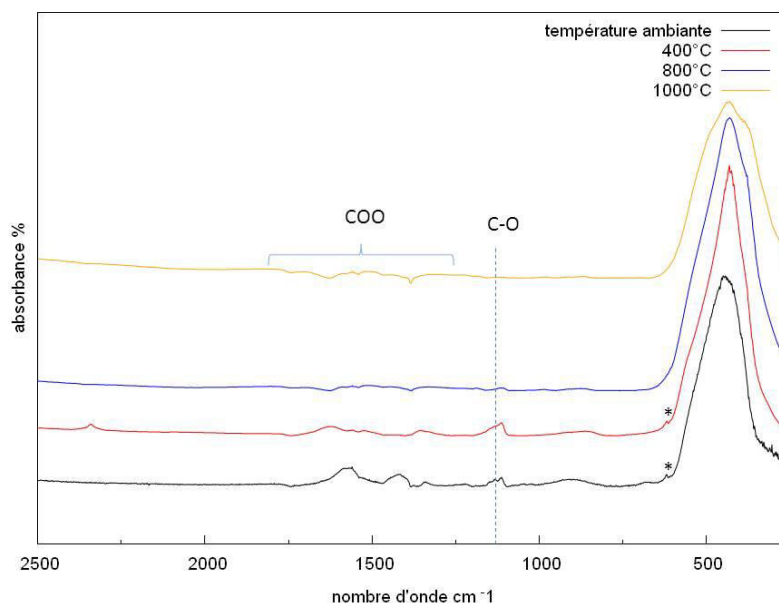


Figure IV. 12 : Spectres infrarouge de ZnO_ABA après traitement thermique à différentes températures

La bande caractéristique de ZnO se trouve entre 300-500 cm^{-1} . Nous pouvons observer une modification du pic avec la température, ce qui indique des modifications des modes de vibration de la molécule pouvant notamment s'expliquer par une modification de l'état de surface et par conséquent de l'environnement des atomes de Zn. Sur le spectre du composé initial apparaît un pic (*) à 622 nm pouvant correspondre à ZnS [14]. Les bandes entre 1100 et 1200 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations C-O. Les pics à 1400 et 1600 cm^{-1} correspondent aux vibrations symétriques et antisymétriques de COO. Après une calcination à 800°C, l'intensité de ces pics semblent avoir nettement diminuée d'intensité et certains ont disparu.

Les analyses chimiques (tableau IV.3), au même stade de décomposition, indiquent qu'il n'y a pas d'évolution de la quantité de soufre jusqu'à 400°C. Lorsque le traitement thermique est réalisé à 800°C ou à 1000°C, la quantité de soufre, s'il en reste, est inférieure à la limite de détection de la méthode d'analyse.

Température	%S	%C
20°C	0,26	1,81
400°C	0,24	0,30
800°C	< 0,10	< 0,10
1000°C	< 0,10	< 0,10

Tableau IV. 3: Analyses chimiques des poudres ZnO_SDS après 5 heures de traitement thermique sous oxygène à différentes températures

La molécule de SDS présente un rapport massique $m_s/m_c = 0,22$. En considérant la quantité de soufre analysée, il est possible d'attribuer 1,17% du carbone présent dans le composé au

surfactant. L'oxyde de zinc est très sensible à l'atmosphère environnante, de nombreuses espèces, notamment des carbonates, sont physisorbées. L'écart observé entre le pourcentage de carbone attribué au surfactant et le pourcentage de carbone présent après synthèse peut s'expliquer par la présence de ces espèces. La conservation de la quantité de soufre ainsi que la diminution de la quantité de carbone après traitement thermique à 400°C semble indiquer que jusqu'à cette température, les chaînes carbonées du surfactant se décomposent. Ce résultat est confirmé par les spectres infrarouges. Après 5 heures de traitement thermique à 800°C, le soufre n'est plus détecté ; néanmoins la couleur jaune ainsi que la perte en masse entre 800°C et 1000°C semble indiquer la présence de soufre résiduel. En conséquence, nous pouvons envisager que l'échange du soufre en surface de notre composé par l'oxygène débute avant 800°C et se termine aux alentours de 1000°C.

Au regard de ces résultats, le lavage par soxhlet de 48h n'est pas efficace pour enlever le surfactant de la surface.

IV.1.3.6 Surface spécifique des nanoparticules ZnO_SDS

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous allons décrire l'étude de la densification des nanoparticules préalablement synthétisées. Cette étape est largement influencée par la surface. Il est nécessaire de caractériser la surface disponible entrant en jeu lors des processus de densification qui seront étudiés dans la partie suivante. Pour ce faire, des mesures de surface spécifique ont été effectuées.

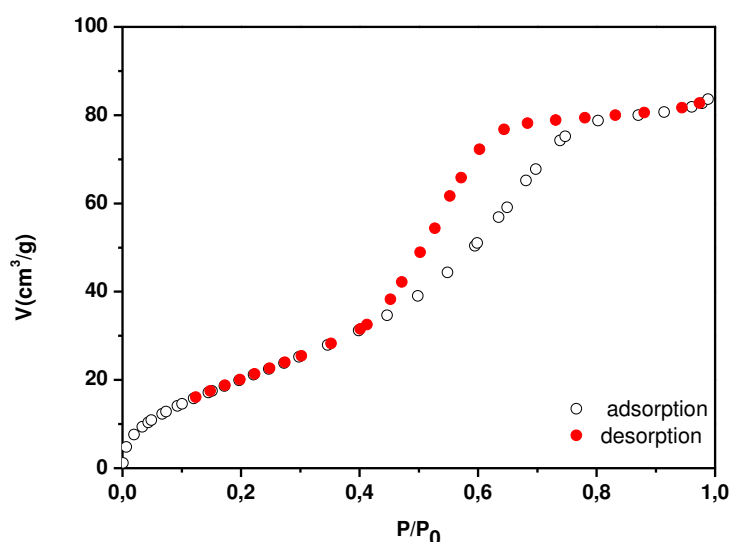


Figure IV. 13 : Isotherme d'adsorption et desorption de la mesure de surface spécifique du composé ZnO_SDS

Les poudres synthétisées en présence de SDS présentent des surfaces spécifiques importantes (90m²/g) en adéquation avec la taille des cristallites. Néanmoins, la boucle d'hystérèse d'adsorption/désorption (figure IV.13) est large ce qui est caractéristique d'un composé poreux.

IV.1.3.7 Bilan de la synthèse utilisant le SDS

Dans cette première étude, nous avons pu établir les paramètres essentiels de la synthèse d'oxyde de zinc de taille proche de 7 nm par voie polyol en présence de SDS. Afin d'obtenir ces composés, la synthèse devra être réalisée dans l'éthylène glycol à 160°C pour respectivement un taux d'hydrolyse de 2 et un rapport SDS/Zn=2. Bien que cette synthèse permette d'obtenir des particules de tailles contrôlées, non agglomérées et de bonne cristallinité, il n'est pas possible d'enlever totalement le surfactant en surface. Un traitement thermique à 400°C permettra seulement de décomposer les chaînes carbonées. Un composé assimilé à un composé cœur-coquille ZnO@ZnS pourrait ainsi être obtenu. Le dopage par cette voie de synthèse semble possible. Pour le plus fort taux de dopage, des phases secondaires (spinelle et boehmite amorphe) apparaissent.

IV.1.4 SYNTHÈSE D'OXYDE DE ZINC EN PRÉSENCE D'ACIDE CARBOXYLIQUE

Nous avons observé, dans la première partie, la présence de soufre malgré un nettoyage par extraction Soxhlet de 48h. Il n'est pas possible de chauffer l'échantillon au-delà de 400°C sans avoir de croissance cristalline importante. De plus, la pyrolyse du surfactant en deçà de cette température ne permet pas d'éliminer le soufre en surface. En conséquence, l'utilisation d'un surfactant pouvant complètement être décomposé à assez basse température pourrait être une alternative à ce problème. Nous avons dans un premier temps choisi d'utiliser l'ABA comme surfactant. Suite aux caractérisations des matériaux obtenus comme détaillés plus loin, nous nous sommes finalement tournés vers l'acide benzoïque (AB).

IV.1.4.1 Mode opératoire.

La synthèse suit le mode opératoire généralisé (IV.1.2). Le taux de surfactant ABA/Zn varie de 0 à 1 par pas de 0,2. Le taux d'hydrolyse quant à lui prend les valeurs 2, 4, 10, 30 et 70. La synthèse est réalisée dans l'éthylène glycol. Bien que la consigne de température soit de 160°C, la température réelle de synthèse sera limitée par le taux d'hydrolyse. La température observée du milieu est comprise entre 120°C et 160°C. Dans le cas où les particules ne sont pas récupérables par centrifugation, un mélange 2/1 d'hexane/propanol est ajouté à la suspension pour les faire précipiter. Les composés sont ensuite centrifugés puis séchés à l'étuve.

IV.1.4.2 Morphologie et taille des particules obtenues

Les poudres obtenues ont été caractérisées par microscopie électronique à transmission et diffraction des rayons X. Les figures IV.14 et IV.15 présentent respectivement l'influence du taux d'hydrolyse et de la quantité de surfactant sur la morphologie et la taille des particules.

ABA/Zn = 0

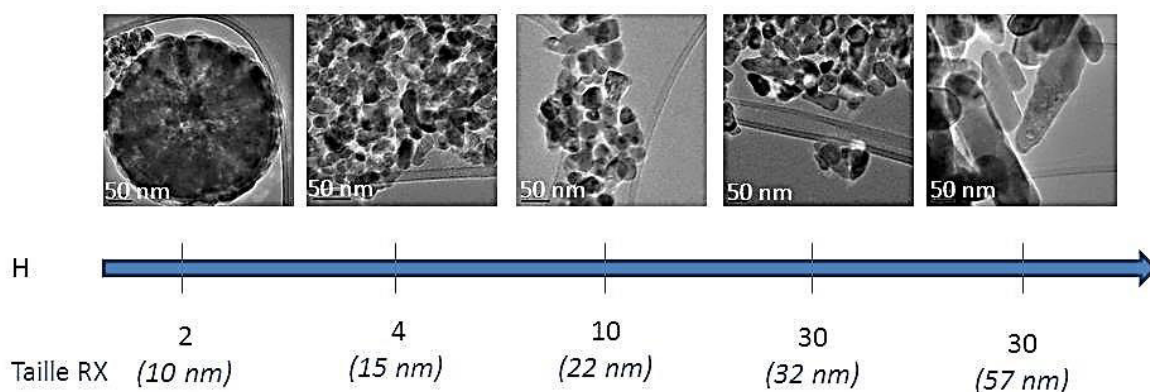


Figure IV. 14 : Influence du taux d'hydrolyse sur la morphologie et la taille des particules

Pour un taux d'hydrolyse faible ($h=2$ et $h=4$), les nanoparticules s'agglomèrent sous forme de sphères. L'augmentation du taux d'hydrolyse limite l'agglomération mais augmente la taille des particules. Pour un faible taux d'hydrolyse, la morphologie est difficile à observer au grossissement choisi. Lorsque ce taux augmente, la forme des particules tend à être des bâtonnets.

H = 2

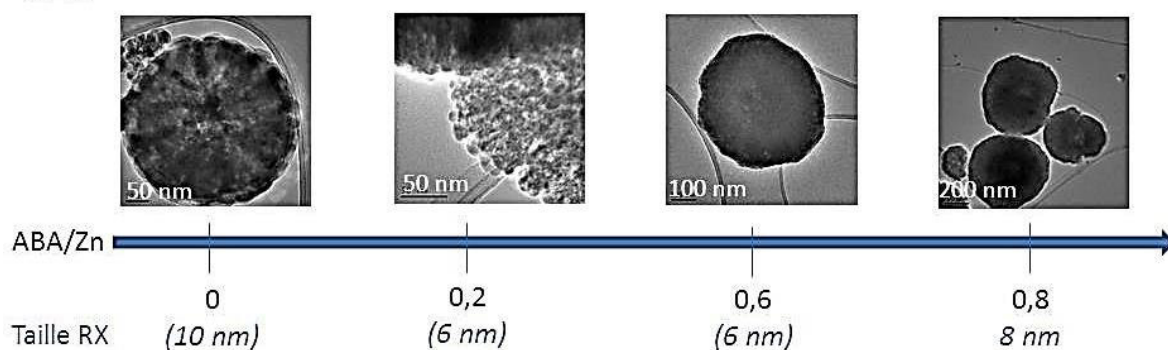


Figure IV. 15 : Influence de la quantité d'ABA sur la morphologie et la taille des particules

La quantité en surfactant aura quant à elle une influence majeure sur la taille de la sphère agglomérée. La taille des nanoparticules sera du même ordre de grandeur. Sans surfactant, la taille des nanoparticules semble être de l'ordre de 10 nm. L'agglomération dans ce cas-là peut être attribuée au solvant qui joue alors le rôle de surfactant.

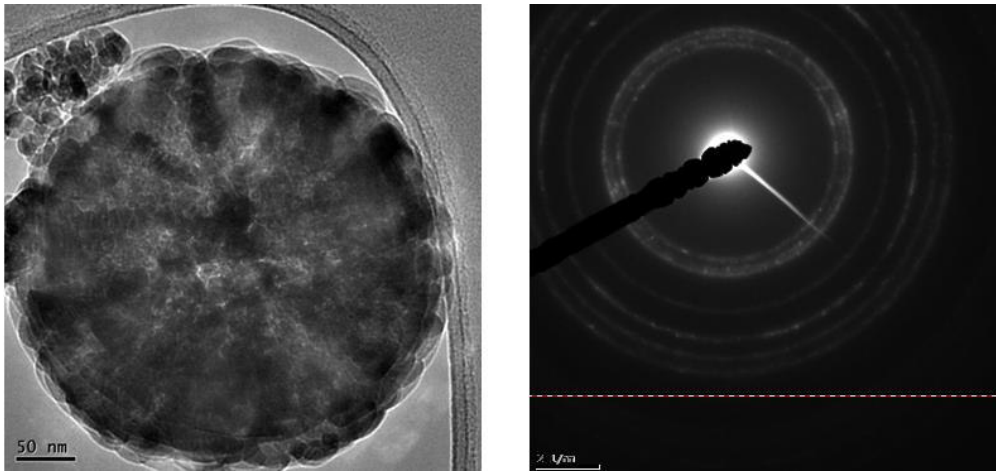


Figure IV. 16 : Image de microscopie et diffraction associée de la sphère de nanoparticules obtenue par synthèse polyol en absence de surfactant

La diffraction réalisée sur la sphère (figure IV.16) ne montre pas d'orientation cristalline particulière. Les nanoparticules formées s'agglomèrent aléatoirement.

Si nous analysons un amas unique formé en présence d'ABA (figure IV.17), les particules dans la mésosphère ont tendance à être organisées suivant deux familles d'orientation $\{101\}$ et $\{001\}$ qui donnent l'hexagone. Le composé est bien cristallisé.

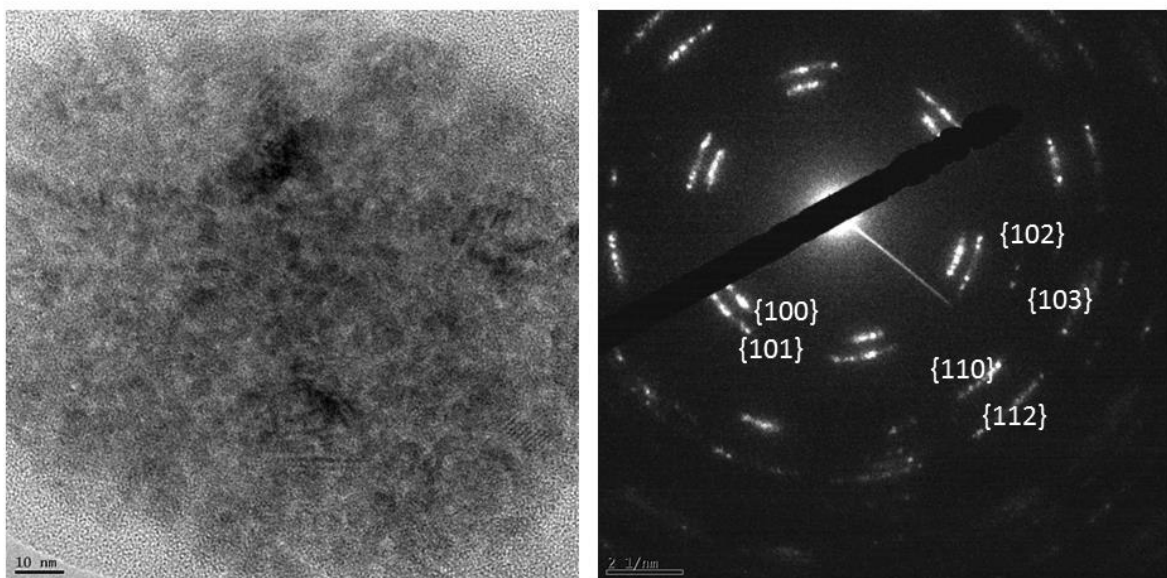


Figure IV. 17 : Image METHR et diffraction de la sphère de nanoparticules de ZnO obtenue par synthèse polyol en présence d'ABA

En augmentant la résolution, nous observons des cristallites triangulaires spécifiques de la maille hexagonale (figure IV.18).

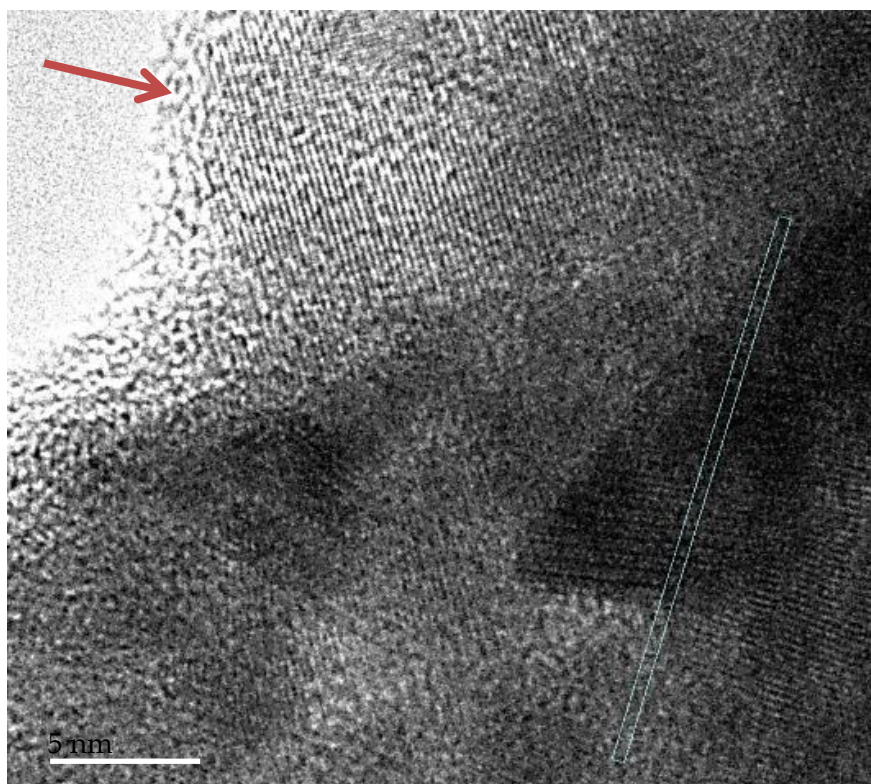


Figure IV. 18 : Détermination de la taille et forme des particules d'oxydes de zinc dans la sphère par METHR

Leur dimension approximative est de 5 nm ce qui est de l'ordre de grandeur de celle obtenue par diffraction des rayons X. La phase amorphe présente en surface (flèche rouge) croît avec le temps de contact sous le faisceau ; le faisceau semble altérer l'échantillon.

IV.1.4.3 Etude de la formation des sphères en présence d'ABA

Dans la littérature, ces sphères sont décrites comme des agglomérats de nanoparticules qui se formeraient lors du séchage [7]. Néanmoins, dans notre cas, l'organisation de ces sphères permet de nous interroger sur la validité de cette affirmation. Des prélèvements successifs en cours de synthèse ont été effectués afin de mieux comprendre la formation de ces mésosphères.

Le début de précipitation des nanoparticules (présence d'un léger trouble de la suspension) de la solution est observé vers 155°C. Un prélèvement de la suspension à cette température est réalisé, ainsi qu'au début de palier à 160°C et après une heure de palier. Les particules sont immédiatement placées sur une grille de microscopie pour être observées (figure IV.19).

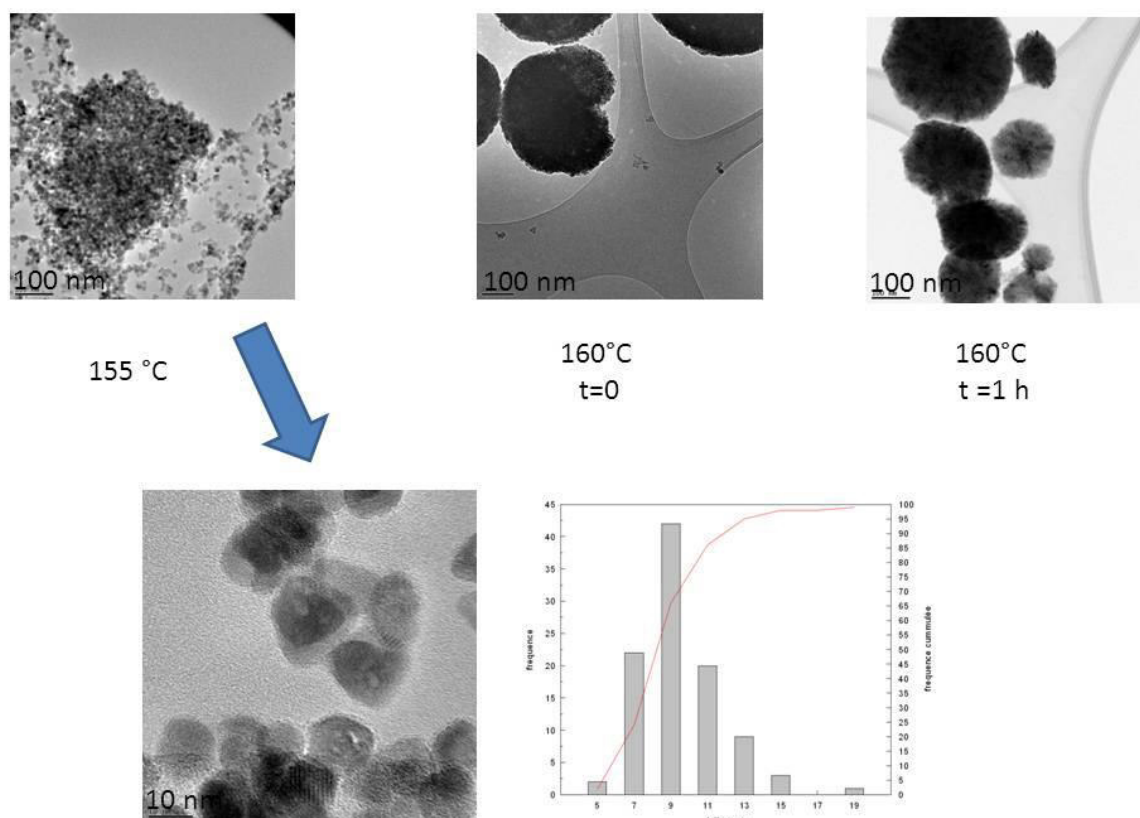


Figure IV. 19 : Etapes de formation de la sphère en début de précipitation visible (155°C) au début du plateau à 160°C et en fin de plateau

Lorsque le début de la précipitation est visible, les particules commencent à se regrouper. De nombreuses particules restent néanmoins isolées. La taille moyenne de ces particules est similaire à la taille des cristallites obtenues par diffraction des rayons X en fin de synthèse. La distribution en taille de ces particules est relativement étroite. Bien que certaines d'entre elles aient déjà une morphologie triangulaire, la plupart des particules présente une forme sphérique. En début de palier à 160°C, les sphères semblent déjà formées malgré la présence de quelques particules isolées.

Il semble que le séchage ne soit pas à l'origine de l'agglomération des sphères. Nous avons en conséquence étudié l'influence des conditions opératoires sur la formation de ces sphères.

Dans cette synthèse, nous utilisons un surfactant dont le rôle principal est de limiter la croissance cristalline. Ce composé est constitué de deux fonctions : une fonction acide et une fonction amine. Ces deux fonctions sont connues pour se greffer facilement en surface de nanoparticules.

Afin d'appréhender le rôle de ces fonctions, nous avons cherché à annihiler l'effet de la fonction amine, soit en évitant la formation du cation NH_2^+ par l'augmentation du pH, soit en enlevant la fonction de la molécule. Pour cela, nous avons dans un premier temps, réalisé

une hydrolyse basique (substitution de l'eau ajoutée en début de synthèse par NaOH 0,077 M). Dans un second temps, nous avons remplacé l'acide para-aminobenzoïque par l'acide benzoïque.

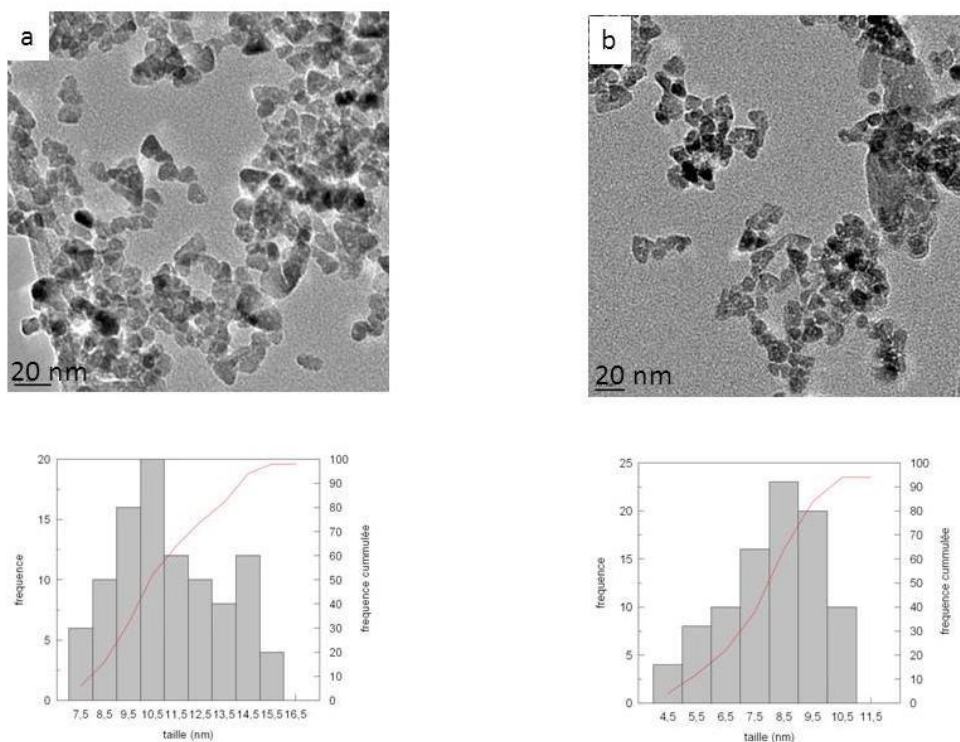


Figure IV. 20 : Nanoparticules obtenues par hydrolyse basique en présence d'ABA (a), ou par hydrolyse "neutre" en présence d'AB (b)

Les deux synthèses conduisent à des composés de forme triangulaire non agglomérées (figure IV.20). La formation de sphère n'est pas visible. Seules 60% des particules présentent des tailles inférieures à 10 nm dans le cas de l'hydrolyse basique contre 90% pour la synthèse réalisée en présence d'acide benzoïque. La distribution en taille est plus large dans le cas de l'hydrolyse basique.

Des études spectroscopiques en infrarouge ont été réalisées sur les composés synthétisés dans les trois situations, c'est-à-dire en présence d'AB, ABA ou ABA avec hydrolyse basique (figure IV.21).

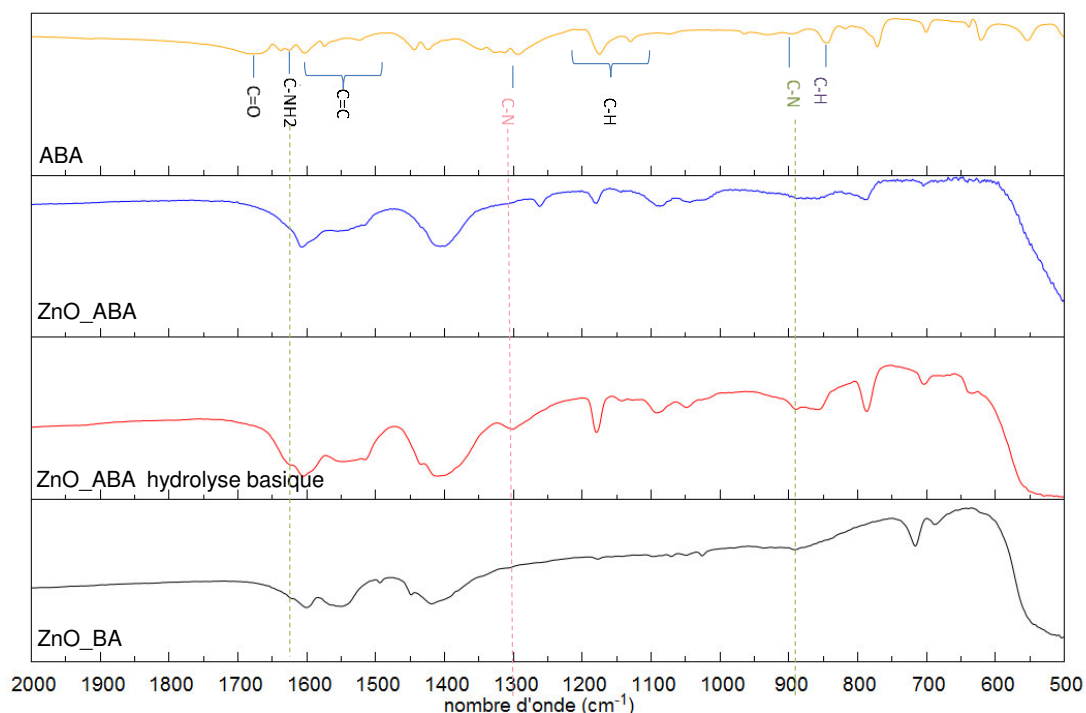


Figure IV. 21 : Spectres infrarouges des nanoparticules synthétisées en présence d'ABA en milieu neutre ou basique et d'AB en comparaison à l'acide benzoïque.

Sur le spectre infrarouge d'ABA, la bande caractéristique des liaisons C=O des groupes carboxyles est observée à 1661 cm^{-1} [15]. Les bandes d'absorption situées à 1600 , 1573 et 1524 cm^{-1} correspondent aux liaisons C=C du cycle aromatique. Les vibrations à 1310 cm^{-1} caractérisent quant à elles la liaison C-N du groupe amine directement lié au cycle benzénique. Enfin, les bandes des liaisons N-H de la fonction amine apparaissent à 1625 cm^{-1} et 890 cm^{-1} . Les bandes associées aux liaisons C-H présentes sur le cycle benzénique apparaissent à 1173 , 1131 , 844 cm^{-1} .

Nous pouvons noter que la bande caractéristique des liaisons C=O dans l'ABA est absente dans les composés synthétisés. De nouvelles bandes larges à 1606 , 1539 et 1439 , 1404 cm^{-1} pour ZnO_ABA, 1599 , 1542 et 1432 , 1418 cm^{-1} pour ZnO_ABA ayant subi une hydrolyse basique et 1606 , 1553 et 1450 , 1418 cm^{-1} pour ZnO_AB correspondent respectivement aux vibrations symétriques et antisymétriques de COO^- [16]. L'écart $\nu_{\text{As}}(\text{COO}) - \nu_{\text{s}}(\text{COO})$ est compris entre 145 cm^{-1} et 185 cm^{-1} quelles que soient les conditions de synthèses utilisées. Cette valeur suggère une coordination bidente avec la surface de ZnO [17]. Les bandes de l'amine primaire C-NH₂ (1625 cm^{-1}) ne sont pas présentes dans le composé synthétisé à partir d'AB. Nous retrouvons la bande à 1310 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-N}}$) dans le cas de la synthèse utilisant l'hydrolyse basique. Cette bande est décalée vers 1250 cm^{-1} dans le cas de la synthèse classique permettant d'obtenir des sphères. Ce décalage laisse présumer une modification de la force de la liaison C-N [18]. La liaison semble plus forte lors de la synthèse dans la soude.

L'orientation cristalline spécifique des particules dans la sphère ainsi que la modification de la force de la liaison observée associée à la disparition des sphères lors de la synthèse en hydrolyse basique, semblent indiquer que la croissance de la sphère est orientée par la molécule ABA. Cette superstructure constituée de nanoparticules séparées par des molécules organiques est appelée mésocristal [19]. L'étude de l'influence de la position des fonctions (en ortho, méta ou para) sur la formation et la forme de la superstructure aurait été intéressante à suivre.

IV.1.4.4 Comportement en température

Afin d'éliminer l'acide benzoïque présent en surface des nanoparticules, une étude en température par DRX et ATG a été réalisée sur les composés ZnO_AB (figure IV.22). Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées en utilisant trois vitesses de rampe de montée en température : 0,5K/min, 2,5 K/min et 10K/min. Cette étude a été associée à l'estimation par diffraction des rayons X de l'évolution en température de la taille des cristallites. La vitesse de montée en température n'a pu être contrôlée lors de l'analyse par DRX.

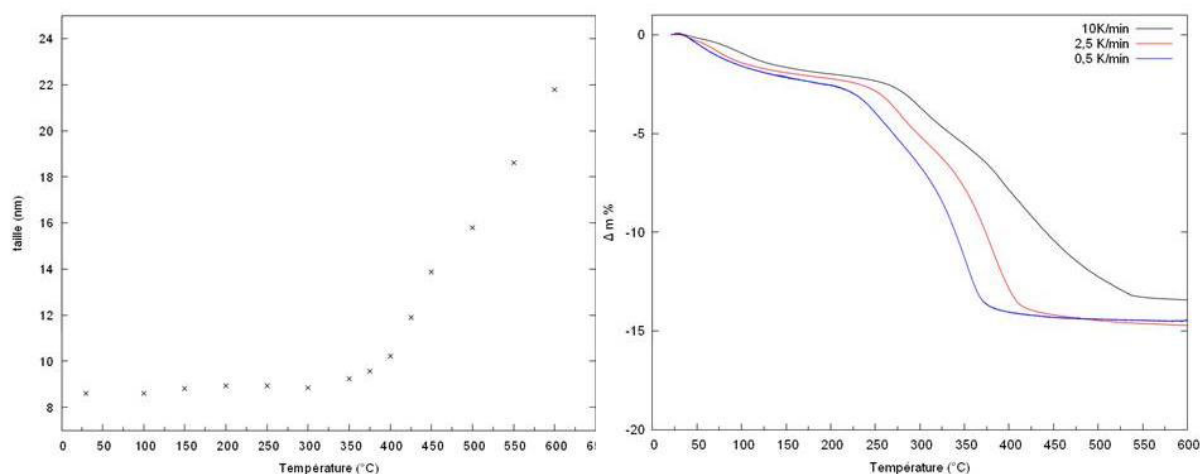


Figure IV. 22 : Evolution de l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la température – études thermogravimétrique du composé ZnO_AB

En considérant les erreurs liées aux calculs de tailles des cristallites, la taille des cristallites est stable jusqu'à environ 350°C. Entre 350°C et 400°C, la croissance cristalline est faible. Au-delà, la taille des particules augmente. La température de décomposition de l'acide benzoïque quant à elle augmente lorsque la vitesse de montée en température croît. Afin de limiter la croissance cristalline avant le frittage, nous effectuerons pour la suite de l'étude, les décompositions sous oxygène à 410°C, en utilisant une rampe en température de 0,5°C/min et un plateau de 30 min à cette température.

Les analyses chimiques indiquent un taux de carbone inférieur à la limite de détection de l'appareil après décomposition.

L'analyse XPS permet d'évaluer l'origine du carbone dans les particules. Avant le traitement thermique à 410°C (figure IV.23_a), le spectre XPS présente un pic de carbone qui peut se décomposer en 4 pics distincts : le premier pic à 291 eV est caractéristique de la transition $\pi\pi^*$ et correspond au cycle benzénique du surfactant AB. Les pics à 289 et 287,03 eV (C-O) sont caractéristiques respectivement des liaisons (C=O) et (C-O). Ils peuvent à la fois correspondre à la fonction acide liée à la surface et aux carbonates adsorbés en surface. Le pic majoritaire (285,47 eV) est significatif du carbone de pollution que nous pouvons retrouver quel que soit l'échantillon analysé.

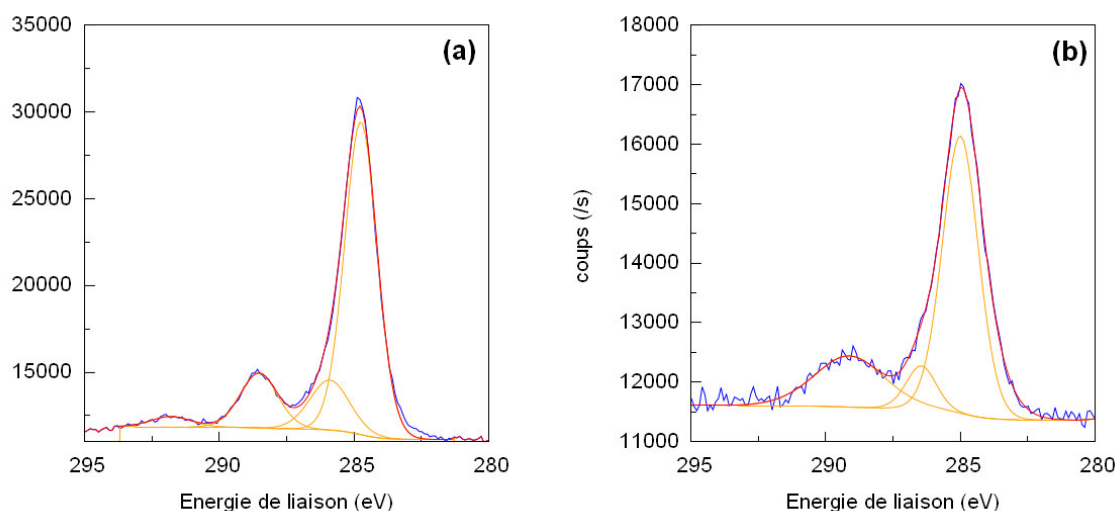


Figure IV. 23 : Spectre XPS du carbone présent dans le composé ZnO_AB avant (a) et après traitement (b) à 410°C sous oxygène

La disparition après traitement thermique du pic à 291 eV (figure IV.23_b) caractéristique du cycle benzénique semble confirmer l'efficacité du traitement thermique sur la décomposition du surfactant.

La taille des cristallites après traitement thermique a été évaluée par diffraction des rayons X à 14 nm.

IV.1.4.5 Surface spécifique des nanoparticules ZnO_ABA et ZnO_AB

La surface spécifique a été déterminée sur les poudres de ZnO_ABA et ZnO_AB synthétisées avec un taux d'hydrolyse H=2 (tableau IV.4, figure IV.24 et figure IV.25).

Echantillon	S _{BET} m ² /g
ZnO_AB	67
ZnO_ABA	8

Tableau IV. 4 : Surface spécifique des poudres synthétisées par voie polyol en présence d'AB, ABA et SDS avant densification

La poudre synthétisée en présence d'ABA présente une surface spécifique faible. La boucle d'hystérèse adsorption/désorption est étroite pour cette poudre ce qui indique que ce composé est non poreux.

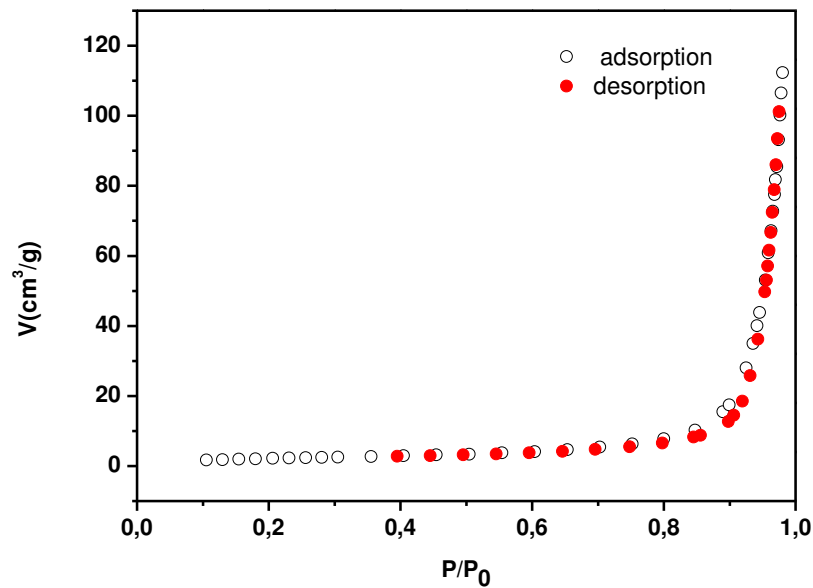


Figure IV. 24 : Cycle d'hystérèse du composé ZnO_ABA

A l'opposé, les poudres synthétisées en présence d'AB (figure IV. 25) présentent des surfaces spécifiques importantes en adéquation avec la taille des cristallites. Néanmoins, la boucle d'hystérèse d'adsorption/désorption est large, caractéristique d'une porosité de surface des nanoparticules.

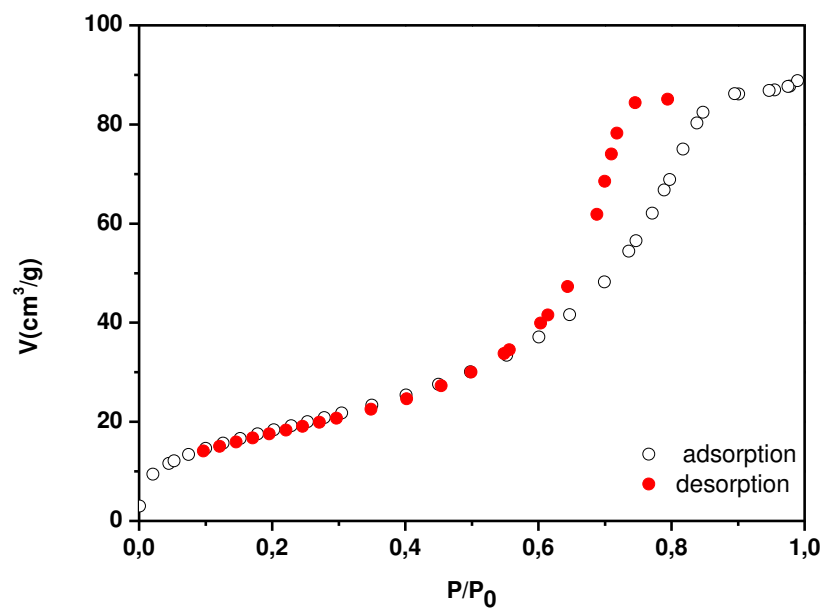


Figure IV. 25 : Cycle d'hystérèse du composé ZnO_AB

IV.1.4.6 Bilan des synthèses en présence d'acide carboxylique

Nous venons de présenter les résultats obtenus pour un oxyde de zinc synthétisé en présence d'acide carboxylique. En présence d'ABA, les cristallites sont bien cristallisés, de forme majoritairement triangulaire et de taille proche de 8 nm. Pour un faible taux d'hydrolyse, ces particules forment une superstructure organisée cristallographiquement sous forme de sphères. La quantité de surfactant joue un rôle important sur la taille de la sphère. Le taux d'hydrolyse a quant à lui un impact important sur la taille et la forme des particules. Afin d'obtenir des particules bien dispersées, une hydrolyse basique ou l'utilisation de surfactant tel que l'acide benzoïque (ne présentant qu'une seule fonction) est nécessaire. Après décomposition à 410°C (rampe de 0,5°C/min et plateau de 30 minutes) sous oxygène, le surfactant semble totalement éliminé. Les particules présentent alors des tailles proches de 12 nm.

IV.2 ETUDE DE LA DENSIFICATION PAR SPS DES POUDRES DE ZNO

Dans la première partie de ce chapitre, je me suis focalisée sur la description des synthèses d'oxyde de zinc. La seconde étape importante dans l'élaboration de matériaux nanostructurés pour la thermoélectricité est la densification. Dans cette partie, nous nous sommes concentrés sur l'étude de l'influence des paramètres de frittage (rampe, température, pression...) sur la microstructure obtenue.

IV.2.1 CONDITIONS OPERATOIRES GENERALES

Le frittage des échantillons a été réalisé sur un appareil SPS Syntex (Dr Sinter Lab) à ICMPE (Thiais). Cet équipement d'atteindre des pressions maximales d'application de 50 kN et d'utiliser des pulses de courant de l'ordre de 1000 à 1500 A. Afin d'obtenir une pastille finale de 3 mm d'épaisseur (pour un composé 100% dense) et d'assurer une homogénéité thermique lors du frittage, environ 1,2 grammes de poudre sont placés dans un moule de diamètre 10 mm préalablement chemisé par une feuille d'argent doublée d'une feuille de papier carbone (papyex). Le double chemisage est utilisé pour limiter la pollution au carbone dans notre oxyde. Le moule employé est soit un moule en graphite soit un moule en carbure de tungstène pour les pressions supérieures à 120 MPa. Le moule est placé dans le SPS. Le frittage est réalisé sous vide dynamique. La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple de type S placé dans un trou au centre du moule. La température lue est proche des bords de l'échantillon. Les matériaux sont frittés à une température T_{plateau} définie et variant de 400°C à 900°C. Pour les températures supérieures à 850°C, la feuille d'argent est enlevée afin d'éviter la fusion du métal. La vitesse de rampe (montée) en température ($R_{\text{montée}}$) couramment utilisée est de 100°C/min mais peut atteindre 200°C/min et 400°C/min dans certains cas. Pour chaque expérience, le plateau à la température de frittage est de 5 minutes. La pression est appliquée de deux manières : soit conjointement à la montée en température (notée P_m) soit au début du plateau de frittage (noté P_p). Dans ce dernier cas, la pression sera appliquée en 1 minute. La pression est relâchée lors de la descente en

température. Dans tous les cas, la descente en température sera réalisée à 100°C/min. Lorsque la température observée s'éloigne excessivement de la température de consigne, un flux d'argon est introduit dans l'enceinte afin d'accélérer le refroidissement.

L'étude des courbes dilatométriques sera réalisée. Ces courbes n'ont pas été corrigées par la dilatation du matériel utilisé (matrice, papyex et feuille d'argent). Les courbes dilatométriques caractérisant le frittage des matériaux ne seront qu'indicatives du comportement du matériau.

Les échantillons après frittage SPS sont polis afin d'enlever la feuille d'argent et de Papyex. La taille des grains est déterminée par MEB-FEG sur des échantillons fracturés après mesure d'une centaine de grains. La densité obtenue est une densité géométrique. Cette densité peut sembler inappropriée lors d'une étude de densification néanmoins dans le cadre de l'étude de composés thermoélectriques, la densité géométrique permet de prendre en compte la totalité des porosités (fermées et ouvertes) qui joueront un rôle important sur les valeurs de résistivité mais aussi sur la tenue mécanique des matériaux.

Les échantillons sont par la suite identifiés en utilisant la nomenclature suivante ZnO_Surfactant_Tplateau_Rmontée_Px.

IV.2.2 EFFET DE LA TEMPERATURE DE FRITTAGE

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons mis en évidence qu'au-delà de 400°C les poudres subissent une croissance cristalline importante. Réduire la température de frittage par l'application d'une pression semble donc nécessaire pour obtenir un matériau fritté nanostructuré (cf. chapitre 2). L'étude de la densification en fonction de la température et de la pression a été réalisée sur les matériaux ZnO_ABA.

Lors de cette étude, la pression est appliquée immédiatement au début du plateau (figure IV.26). La rampe de température choisie est de 100°C/ min. Seules la pression et la température varient dans ce cas. La descente en pression quant à elle est réalisée en cinq minutes. Un exemple de suivi de frittage, réalisé sous une pression de 100 MPa à 900°C, est présenté sur la figure ci-dessous.

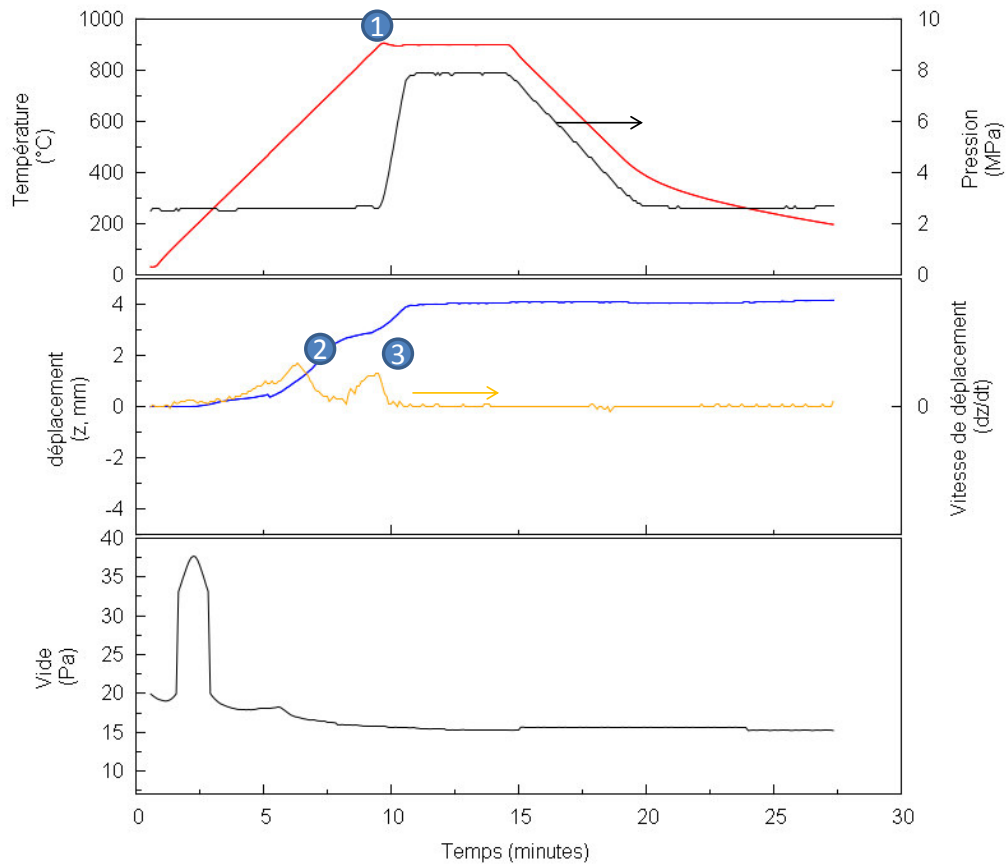


Figure IV. 26: Profil de frittage de ZnO_ABA_900_100_P_p

En fin de montée en température, la température mesurée dépasse la température de consigne (1) jusqu'à retrouver un équilibre. La vitesse de déplacement du piston présente deux pics de frittage observés (2) et (3). Le frittage principal est réalisé lors de la montée en température puis est complété par l'application de la pression. La pression dans l'enceinte du SPS fluctue entre 100 et 300°C ce qui indique un dégagement gazeux probablement d'espèces adsorbées en surface. L'oxyde de zinc est en effet connu pour être sensible à la chimisorption et à la physisorption d'espèces à température ambiante. Il est notamment sensible à l'eau et au dioxyde de carbone [20]. Cette modification de pression semble être accompagnée d'une modification de vitesse de retrait. Un zoom de la courbe de vitesse de densification sur le premier pic de densification est présenté figure IV.27. Nous pouvons observer trois pics de retrait vers 250°C, 550 °C et vers 650°C ce qui est similaire à la littérature [21].

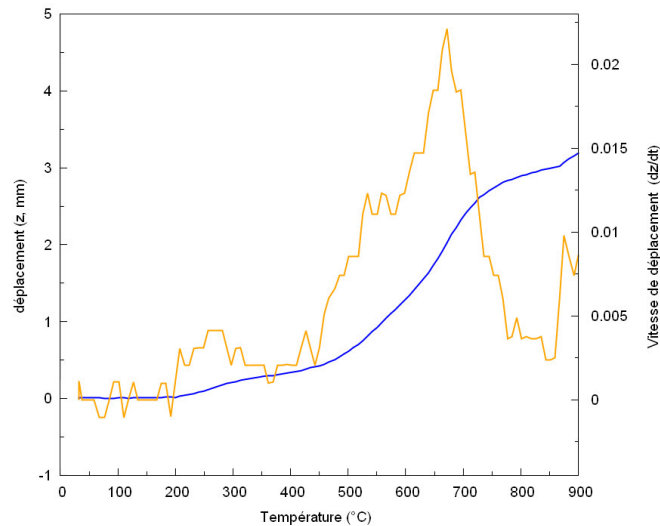


Figure IV. 27 : Comportement dilatométrique de ZnO_ABA_900_100_Pp

Le pic à 250°C a été décrit comme caractéristique de la déformation plastique des nanoparticules, étape essentielle de la densification. Le pic à 550°C présente une pente plus douce que celui à 650 °C. La cinétique de retrait est donc plus lente pour le pic à 550°C. La densification débute vers 300°C. Sur la figure IV.28, nous présentons l'évolution de la microstructure en fonction de la température de frittage.

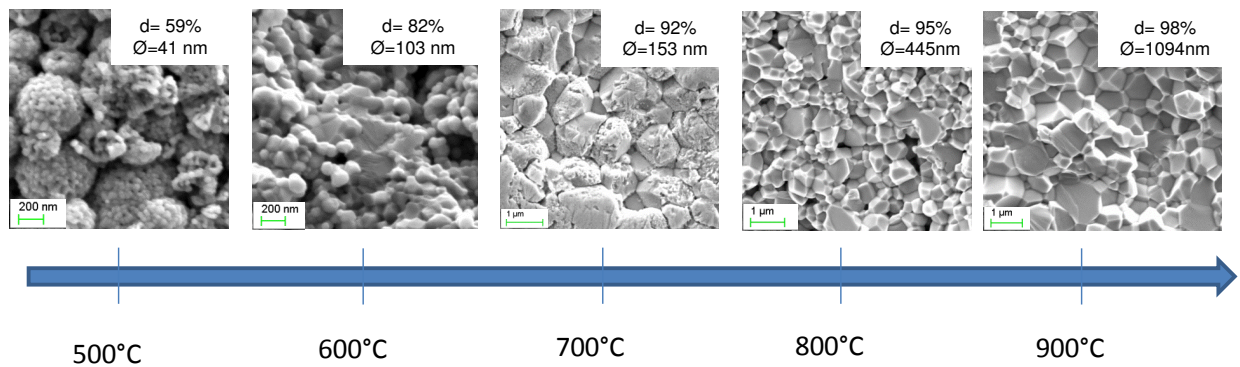


Figure IV 28 : Evolution de la microstructure en fonction de la température de frittage à 100 MPa

A 500°C, les sphères, forme agglomérée de la poudre initiale, sont toujours visibles. Les particules ont grossi pour atteindre des tailles de l'ordre de 40 nm. L'évolution de la vitesse de densification entre 300°C et 500°C peut être majoritairement attribuée à l'élimination de la porosité dans la sphère par des mécanismes de diffusion entre les grains. A 600 °C, les sphères ont disparu. Des grains de tailles évaluées à 60 nm sont majoritairement présents. Quelques grains de taille de l'ordre de 200 nm sont néanmoins visibles. Il semble qu'entre 500°C et 600°C, le début du frittage inter-sphères ait lieu. Bien que la taille des grains évolue avec la température, cette dispersion bimodale reste visible jusqu'à 800 °C. Des porosités en surface des grains sont visibles à 700 °C mais n'apparaissent plus au-delà de cette

température. La taille des grains semble homogène à 900°C. Il semble que l'augmentation de la température permet de finaliser la dernière étape par l'élimination des pores et ainsi d'obtenir une microstructure homogène et de densité élevée.

IV.2.3 EFFET DE LA PRESSION SUR LA DENSIFICATION

Dans la littérature, les études sur la densification par SPS de l'oxyde de zinc utilisent des pressions variées allant de 30 MPa à 500 MPa [21-25]. La pression optimale dans le cadre de notre étude sera celle qui permettra d'obtenir des composés denses (> 90%) et de taille de grains la plus faible possible. Afin de déterminer cette valeur, nous avons réalisé l'étude de l'influence du couple pression-température sur nos composés. Les résultats obtenus sont présentés figure IV.29.

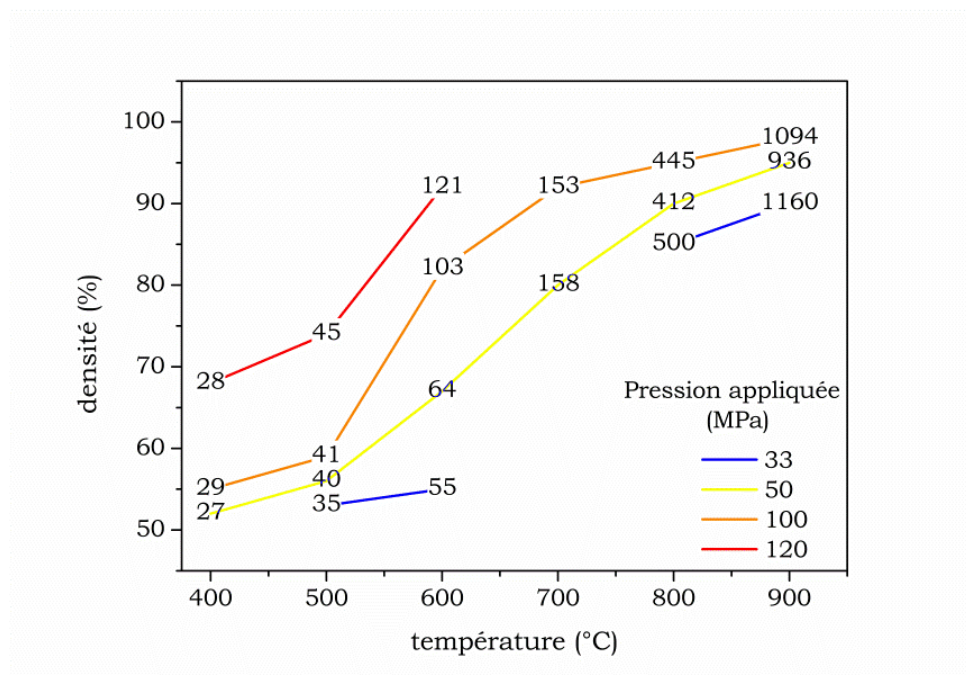


Figure IV.29 : Etude de la densification de ZnO_ABA en fonction de la température et de la pression

Nous observons des tendances classiques. La taille des grains augmente avec la température. A densité constante, l'augmentation de pression entraîne une diminution de la température de frittage et par conséquent de la taille des grains. Il est possible d'atteindre une densité supérieure à 90% à 600°C lorsqu'une pression de 120 MPa est appliquée. La taille des grains proche de 100 nm reste néanmoins importante pour l'étude des propriétés thermoélectriques.

Afin de diminuer encore la température de frittage et ainsi limiter la croissance cristalline, nous avons réalisé plusieurs frittages en appliquant une pression de 500 MPa. Dans la littérature, cette méthode a permis d'obtenir des matériaux denses présentant des tailles de grains similaires à la poudre de départ (20 nm) [21]. Nous nous sommes placés dans les mêmes conditions que celles présentées dans la littérature. Les pastilles se sont cassées

uniformément au démoulage perpendiculairement à l'application de la pression. Des essais successifs en modifiant différents paramètres (la température d'application de la pression, la vitesse de rampe, la température de plateau....) n'ont pas permis d'obtenir des pastilles intactes. La caractérisation de ces matériaux n'a pu être réalisée. Le dégagement gazeux observé à basse température (figure IV.26) ou encore les contraintes importantes sur l'échantillon provoquées par la pression élevée appliquée peuvent être à l'origine de ce clivage.

IV.2.4 EFFET DE LA RAMPE DE TEMPERATURE

Dans la littérature, les études montrent des désaccords concernant l'impact de la vitesse de montée en température sur la densification [26-29]. C'est pourquoi nous avons étudié la cinétique de densification de nos poudres en utilisant trois vitesses de rampe : 100°C/min, 200°C/min et 400°C/min. La température de plateau atteinte est de 800°C. La pression de 100 MPa est appliquée au début du plateau. Pour les trois vitesses utilisées, le retrait du matériau se termine à 800°C (figure IV.30).

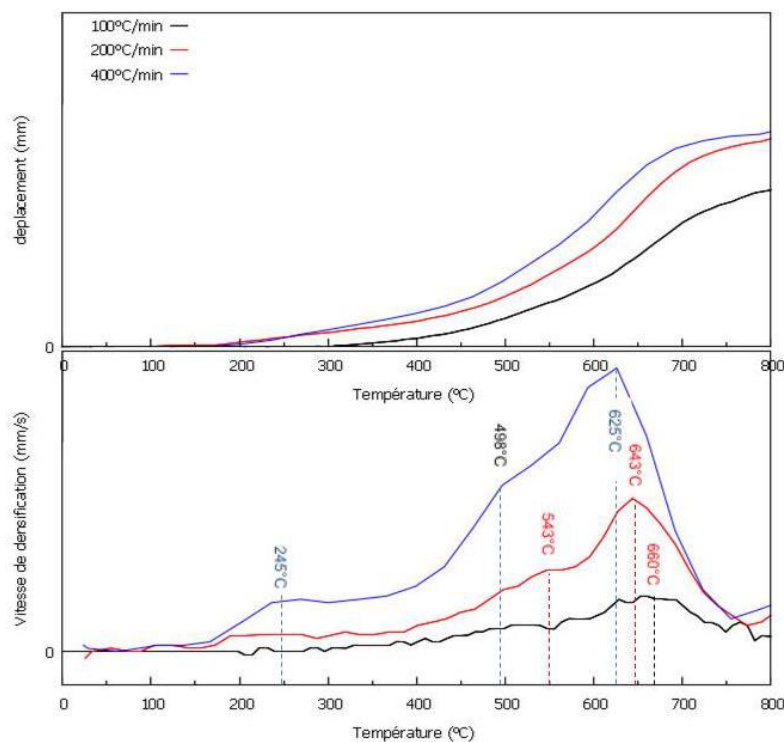


Figure IV.30 : Profils de densification par SPS des composés ZnO_ABA utilisant une pression de 100 MPa appliquée sur le plateau à 800°C pour trois vitesses de chauffage

Quelles que soient les vitesses de rampes appliquées, trois pics de frittage sont observés. Les températures maximales pour chaque pic de densification décroissent lorsque la rampe appliquée augmente. Cette observation est similaire à ce qui est obtenu dans le cas de la densification par SPS de niobates de sodium agglomérés [29]. L'écart de température entre les deuxième et troisième pics de frittage ($T_{600}-T_{550}$) augmente lorsque la vitesse de montée en

température est croissante. La vitesse de densification à 550°C croît lorsque la vitesse appliquée augmente. Ces résultats suggèrent que l'accroissement de la vitesse de rampe en température accélère la densification dans la sphère. La figure suivante présente la dispersion en taille de grains en fonction de la vitesse de montée en température appliquée.

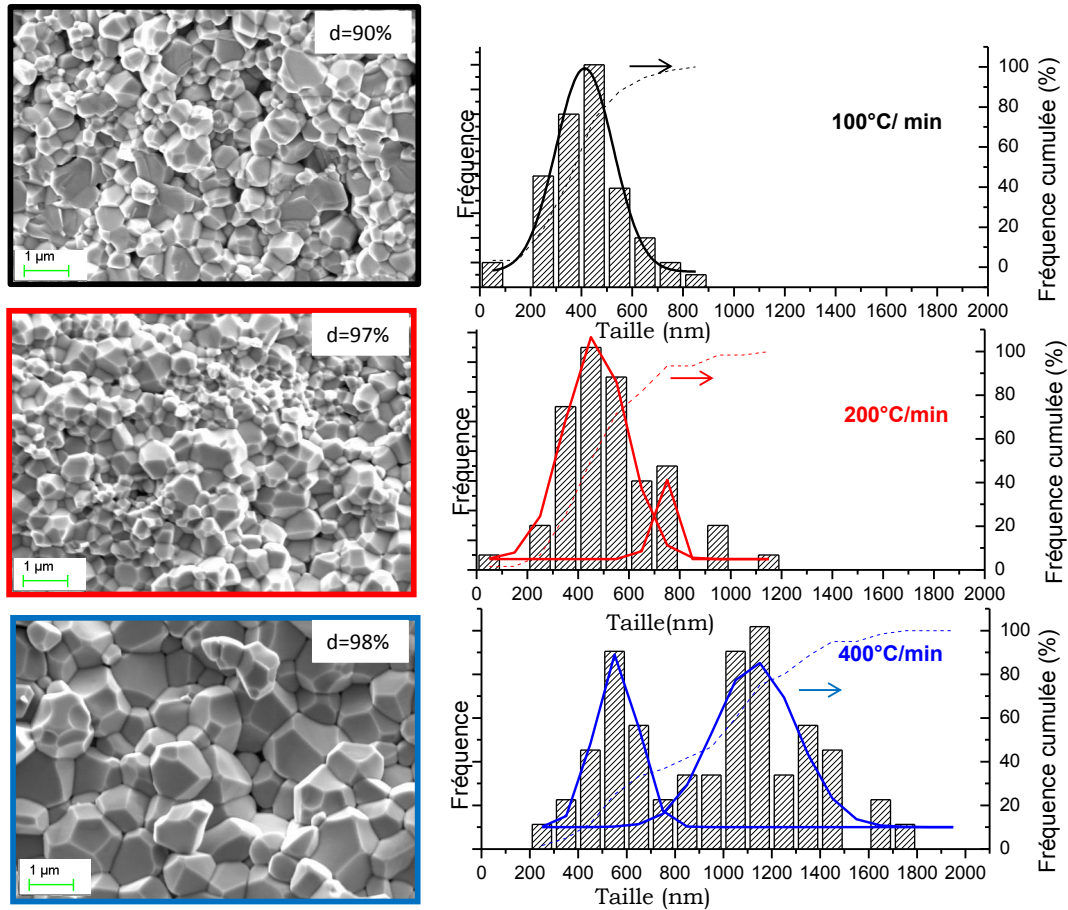


Figure IV.31 : Microstructure des composés ZnO_AB_800_100_100, ZnO_AB_800_100_200 et ZnO_AB_800_100_400

L'application d'une vitesse de rampe de 200 °C/min ou 400 °C/min permet d'obtenir des matériaux plus denses qu'à 100°C/min. (figure IV.31). La dispersion en taille est plus importante pour les montées en température les plus rapides. Une distribution bimodale apparaît pour des rampes en température supérieures ou égales à 200 °C/minute.

Ces résultats semblent indiquer une mise en compétition de deux processus de frittage lorsque la rampe de température augmente : le frittage intra- et inter-sphères.

IV.2.5 EFFET DU MOMENT D'APPLICATION DE LA PRESSION

L'importance de la vitesse de rampe de température appliquée ainsi que celle de la pression sur la densification vient d'être démontrée. Au-delà de la valeur de la pression appliquée, plusieurs auteurs ont montré l'intérêt du moment de la mise sous pression sur la densité obtenue et la microstructure [30-32]. Ainsi, il est courant de trouver des études dont la mise sous pression est réalisée en deux ou trois étapes, ce qui, d'après ces auteurs, permettrait d'obtenir des densités relatives identiques mais des microstructures plus homogènes avec de meilleures propriétés mécaniques [33].

Afin de définir le rôle de la mise en pression, nous nous sommes placés dans deux conditions :

- la mise sous pression sur le plateau
- montée en pression simultanément avec la température.

Les densifications sont réalisées à une température de plateau de 700°C, pour une pression appliquée de 50 MPa et une rampe de température de 100°C/min. Le temps de plateau reste de 5 minutes. A basse température, seule la pression permettant le maintien des pistons sur la matrice est appliquée, soit dans notre cas 33 MPa.

La figure IV.32 présente le profil de densification obtenu dans les conditions expérimentales testées.

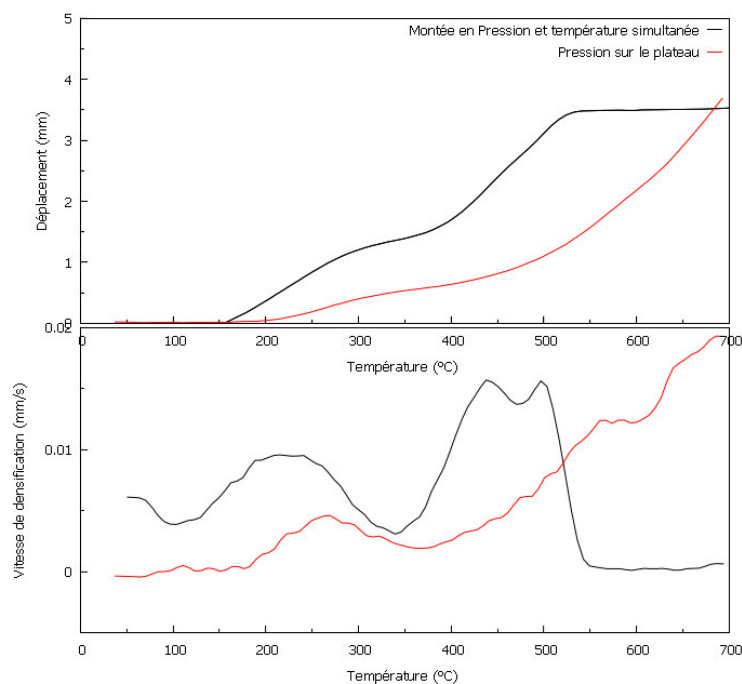


Figure IV.32 : Profil de densification de ZnO_ABA à 700°C en appliquant la pression 50 MPa sur le plateau ou simultanément à la rampe en température

La courbe représentant la vitesse de retrait en fonction de la température pour la mise sous pression sur le plateau suit la tendance décrite précédemment dans la partie IV.2.3. En effet, nous observons les deux premiers pics de densification à 250°C et 550°C. Le dernier pic de densification à 650°C n'est pas complet en raison de la température de plateau choisie. La vitesse de retrait observée dans le cas de l'application de pression simultanément à la température présente trois pics de frittage respectivement vers 200°C, 425°C et 500°C. Pour chaque pic de densification, la vitesse de retrait maximale a lieu à des températures plus faibles lorsque la pression est appliquée sur le plateau.

Lorsque la pression est appliquée sur le plateau, la température de plateau choisie n'est pas suffisamment élevée pour que le frittage soit complet. Ainsi la densité relative obtenue dans ces conditions n'est que de 82% (figure IV.33). A l'opposé, lorsque la montée en pression suit la montée en température, le retrait est optimum à 500°C. La densité relative du composé final est de l'ordre de 95%.

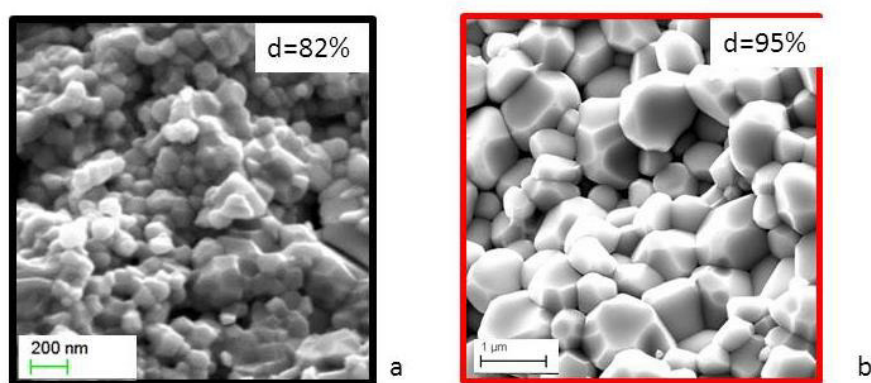


Figure IV. 33 : Effet du moment d'application de la pression sur la microstructure.

La microstructure du composé dense à 95% présente une hétérogénéité dans la taille des grains. Ces grains sont bien facettés, signe d'une croissance cristalline importante. Quelques porosités sont visibles. Un palier plus long permettrait d'obtenir des tailles de grains plus homogènes mais de tailles plus importantes, ce que nous souhaitons éviter.

Il semble donc possible de diminuer la température de frittage afin de limiter la croissance cristalline, en modifiant la mise sous pression. De plus, nous avons observé dans la partie 4.2.2 que l'augmentation de la pression permettait de limiter la température de frittage. Nous avons en conséquence réalisé des études complémentaires pour des températures de plateau inférieures, c'est-à-dire 500°C et 600°C, en appliquant une pression de 120 MPa simultanément à la montée en température (figure IV.34).

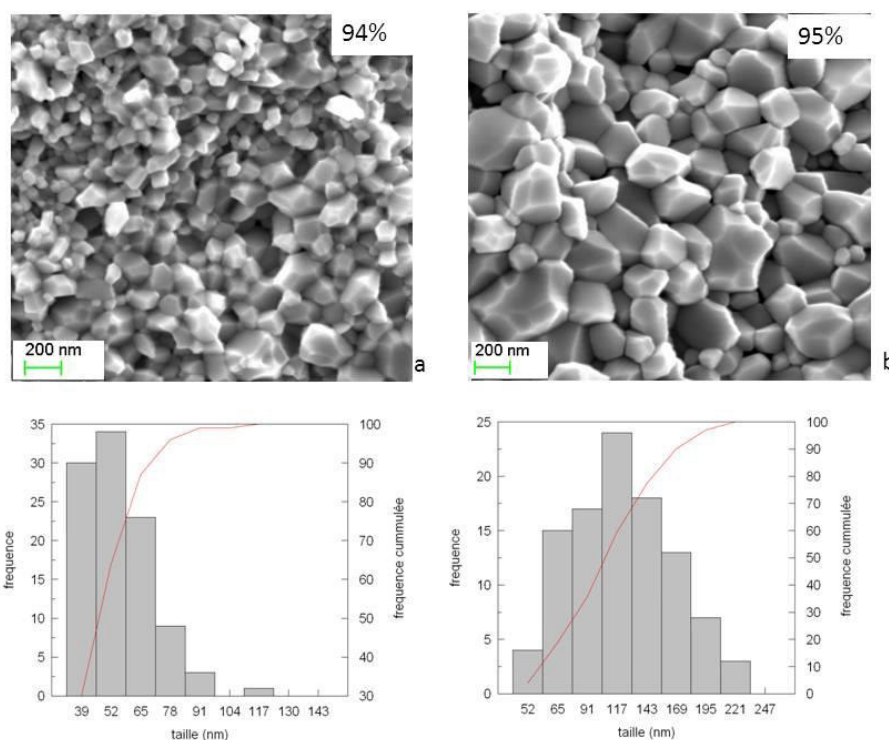


Figure IV. 34 : Microstructure des composés ZnO_ABA obtenus après frittage SPS à 500°C (a) et 600°C (b) après montée en pression à 120 MPa parallèlement à la montée en température.

Les densités relatives obtenues sont semblables pour les deux températures considérées.

La taille des grains des matériaux obtenus à 500°C est largement plus faible qu'à 600°C. En effet, 90% des grains présentent des tailles inférieures à 80 nm contre 150 nm pour une température de plateau de 600°C.

IV.2.6 INFLUENCE DE LA METHODE DE SYNTHESE

Dans la littérature, il est courant d'observer des conditions de densification disparates pour une même famille de composés. Sondergaard et al [25] ont montré la dépendance de la densification et de l'orientation cristalline avec l'origine des poudres de départ. La nature des nanoparticules peut influencer la cinétique des processus mis en jeu dans la densification (diffusion atomique, plasticité, croissance cristalline). De plus, ces processus sont très dépendants des tailles des particules initiales [34]. Dans la première partie de ce chapitre, nous avons décrit une méthode de synthèse utilisant différents surfactants permettant d'obtenir des particules de tailles et formes similaires. L'étude de l'influence de la méthode de synthèse sur la densification a été réalisée sur des particules agglomérées sous forme de sphère (ZnO_ABA) et des particules non agglomérées ZnO_SDS et ZnO_AB.

Plusieurs températures de plateau de 600°C à 900°C par pas de 100°C ont été étudiées. La pression de 100 MPa a été appliquée pour cette étude sur le plateau.

Le profil de densification (figure IV.35) montre des tendances similaires entre les poudres pour les composés ZnO_ABA et ZnO_BA. La gamme de température dans laquelle a lieu la

densification est plus étroite dans le cas de ZnO_ABA. Dans les trois cas, seuls deux pics de densification sont visibles.

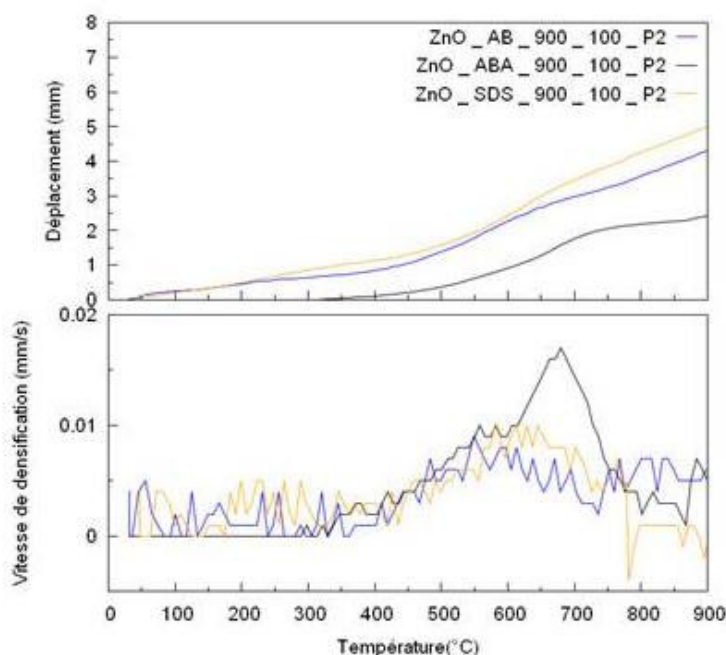


Figure IV. 35 : Profils de frittage des composés ZnO_ABA_900_100_PP, ZnO_SDS_900_100_PP et ZnO_AB_900_100_PP.

Ces pics ne sont pas présents aux mêmes températures. Ainsi, le frittage pour ZnO_SDS aura lieu en premier lieu vers 230°C puis vers 600°C. Les densités des deux échantillons sont similaires (figure IV.36 et IV.37). Les vitesses de densification sont plus faibles pour le cas de ZnO_AB. Il est probable que cette différence soit liée à deux facteurs concomitants :

- la présence de porosité de surface du composé ZnO_AB contrairement au composé ZnO_ABA ,
- l'agglomération sous forme de sphères du composé ZnO_ABA qui favorise le contact entre les particules et améliore la densification de ces dernières.

Il n'est ainsi pas possible d'atteindre une densité de 90% après 5 minutes de plateau à 900°C pour les composés synthétisés en présence d'acide benzoïque. Afin d'atteindre des densités supérieures à 90%, il sera nécessaire d'utiliser des températures de plateau plus élevées ou des pressions d'application plus importantes. Le composé ZnO_ABA est le composé qui présente une densité supérieure à 90% à la plus basse température. Le composé synthétisé en présence de SDS se densifie en deux étapes. Le deuxième pic de frittage est terminé avant la température de plateau. Ce composé présente la surface spécifique la plus grande. De plus, nous avons montré qu'après un traitement thermique à 400°C, du soufre restait présent dans le composé. Le sulfure de zinc se densifie par SPS à plus basse température que l'oxyde de zinc pour une pression de 100 MPa [35]. Il est donc probable que la présence du soufre accélère la densification de l'oxyde de zinc.

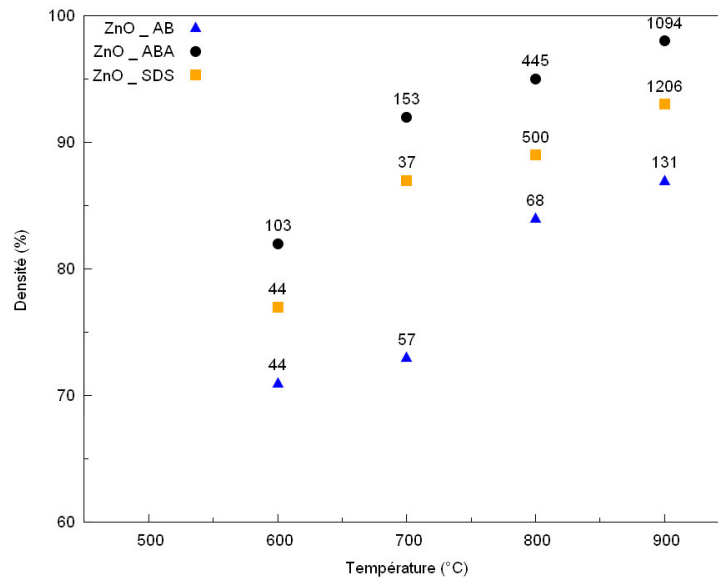


Figure IV. 36: Evolution de la densité et de la taille des grains en fonction de la température de densification des composés ZnO_AB, ZnO_ABA et ZnO_SDS

Au-delà de 90% de densité, deux phénomènes sont en concurrence : la diminution du volume des pores et le grossissement des grains. Il semble difficile d'obtenir des densités très supérieures à 90% dans le cas du composé ZnO_SDS sans un grossissement des grains important. Pour une même densité, ce composé présentera une taille de grains plus élevée que le composé ZnO_ABA.

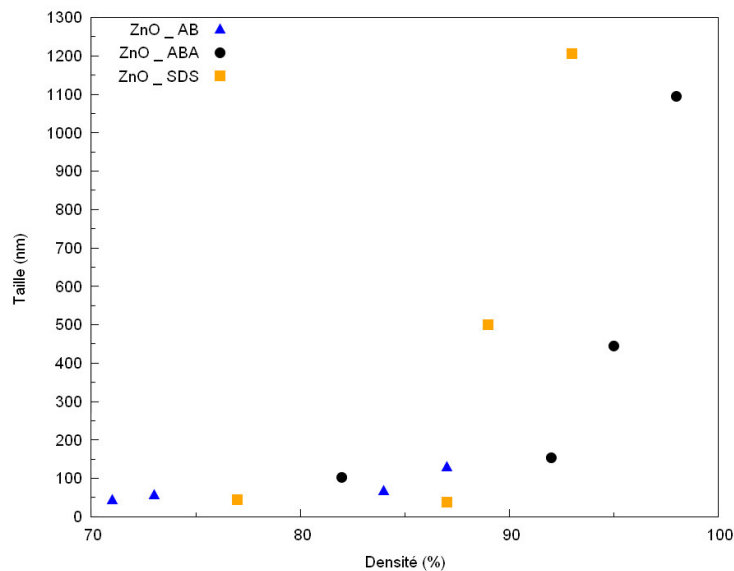


Figure IV. 37 : Evolution de la taille des grains en fonction de la densité après densification par SPS des composés ZnO_AB, ZnO_ABA et ZnO_SDS

Nous pouvons donc supposer que le processus privilégié au-delà de 90% de densité dans le cas du composé ZnO_SDS est le grossissement des grains. A l'opposé la dernière étape de densification du composé ZnO_ABA sera favorisée par la diminution du volume poreux.

IV.2.7 BILAN SUR LE FRITAGE SPS

Dans cette seconde partie, nous venons de décrire l'étude du frittage par SPS des poudres d'oxyde de zinc synthétisées dans la première partie de ce chapitre. Nous avons pu mettre en évidence l'effet de la poudre utilisée. En effet, il sera difficile de comparer des résultats de densification de composés synthétisés par des voies de synthèse différentes mais présentant des tailles similaires. Lorsque la poudre se présente sous la forme d'une superstructure organisée cristallographiquement, la cinétique de densification est rapide.

L'optimisation par SPS de la densification a été réalisée sur un seul type de composé. Nous avons confirmé l'importance de la pression appliquée. L'augmentation de la pression diminue la température de frittage. Une augmentation excessive de pression peut néanmoins entraîner une fragilité de la pastille. Ce phénomène a été observé lors de l'utilisation de pression de 500 MPa. Le choix de la vitesse de chauffage est lui aussi crucial pour aboutir à la microstructure désirée. Enfin, l'application de la pression sur le plateau ne semble pas optimum pour aboutir à une densité élevée et une taille de grains maîtrisée.

Bien que cette étude ait permis de dégager les paramètres de frittage SPS importants pour réaliser la densification de nos composés, il nous a été impossible d'obtenir des composés de taille inférieure à 75 nm pour des densités supérieures à 90%.

IV.3 CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence des paramètres de synthèse sur la production de poudres d'oxyde de zinc par voie polyol en quantité suffisante possédant des tailles de cristallites inférieures à 10 nm. L'étude de l'influence de l'utilisation d'acide carboxylique comme surfactant a été réalisée. En présence d'acide aminobenzoïque, les cristallites sont bien cristallisées et de forme majoritairement triangulaire. Ces particules de taille moyenne 8 nm, se regroupent sous forme de sphères organisées de taille variable en fonction de la quantité de surfactant utilisée. Le taux d'hydrolyse a quant à lui un impact important sur la taille et la forme des particules. La formation des sphères peut être évitée en réalisant une hydrolyse ou en utilisant l'acide benzoïque comme surfactant. Afin de réaliser une densification sur des particules ne possédant pas de carbone, un traitement thermique à 410°C (rampe de 0,5°C/min et plateau de 30 minutes) sous oxygène, est nécessaire.

Dans la seconde partie, nous avons décrit l'étude du frittage de ces poudres par SPS. L'importance de la connaissance et la maîtrise de l'origine de la poudre utilisée ont été démontrées. Nous avons mis en évidence l'importance de la pression appliquée, du choix de la rampe et du moment d'application de la pression sur la cinétique de frittage. Malgré tout, il nous a été impossible d'obtenir des composés de tailles inférieures à 75 nm pour des densités supérieures à 90%. La possibilité d'obtenir des composés de tailles de cristallites inférieures en réalisant des composites semble prometteuse. En outre, au regard de l'influence de la méthode de synthèse sur la densification, une optimisation du frittage par SPS devra de nouveau être réalisée.

BIBLIOGRAPHIE

1. Mezni, A., et al., Facile synthesis of ZnO nanocrystals in polyol, *Materials Letters*, 2012, 86, p. 153-156.
2. Brayner, R., et al., Toxicological Impact Studies Based on Escherichia coli Bacteria in Ultrafine ZnO Nanoparticles Colloidal Medium, *Nano Letters*, 2006, 6(4), p. 866-870.
3. Dakhlaoui, A., et al., Synthesis, characterization and optical properties of ZnO nanoparticles with controlled size and morphology, *Journal of Crystal Growth*, 2009, 311(16), p. 3989-3996.
4. Brayner, R., et al., ZnO Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Ecotoxicological Studies, *Langmuir*, 2010, 26(9), p. 6522-6528.
5. Gonzalez F., et al., Synthesis and annealing effects on the structure of alumina by polyol mediated process, Vol. 691, 2011, Stafa-Zurich, SUISSE: Trans Tech, 5.
6. Yuan, Z.-Y., T.-Z. Ren, and B.-L. Su, Surfactant mediated nanoparticle assembly of catalytic mesoporous crystalline iron oxide materials, *Catalysis Today*, 2004, 93-95(0), p. 743-750.
7. Jézéquel, D., et al., Submicrometer zinc oxide particles: Elaboration in polyol medium and morphological characteristics, *Journal of Materials Research*, 1995, 10(01), p. 77-83
8. Zhang, Q., et al., Polydisperse Aggregates of ZnO Nanocrystallites: A Method for Energy-Conversion-Efficiency Enhancement in Dye-Sensitized Solar Cells, *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(11), p. 1654-1660.
9. Berardan, D., C. Byl, and N. Dragoe, Influence of the Preparation Conditions on the Thermoelectric Properties of Al-Doped ZnO, *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(8), p. 2352-2358.
10. Han, J., P.Q. Mantas, and A.M.R. Senos, Densification and grain growth of Al-doped ZnO. *Journal of Materials Research*, 2001. 16(02), p. 459-468
11. Jood, P., et al., Al-Doped Zinc Oxide Nanocomposites with Enhanced Thermoelectric Properties, *Nano Letters*, 2011, 11(10), p. 4337-4342.
12. Ramimoghadam, D., M.Z. Bin Hussein, and Y.H. Taufiq-Yap, The Effect of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) and Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) on the Properties of ZnO Synthesized by Hydrothermal Method, *International Journal of Molecular Sciences*, 2012, 13(10), p. 13275-13293.
13. Samaele, N., P. Amornpitoksuk, and S. Suwanboon, Effect of pH on the morphology and optical properties of modified ZnO particles by SDS via a precipitation method, *Powder Technology*, 2010, 203(2), p. 243-247.
14. Mote, V.D., Y. Purushotham, and B.N. Dole, Structural, morphological and optical properties of Mn doped ZnS nanocrystals, *Cerâmica*, 2013, 59, p. 614-619.
15. Samsonowicz, M., et al., Experimental and theoretical IR, Raman, NMR spectra of 2-, 3- and 4-aminobenzoic acids, *Journal of Molecular Structure*, 2005, 744-747(0), p. 345-352.
16. Rahal, R., et al., Synthesis of para-Amino Benzoic Acid-TiO₂ Hybrid Nanostructures of Controlled Functionality by an Aqueous One-Step Process. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, 2008(6), p. 980-987.
17. Nickolov, Z., et al., Raman and IR study of cobalt acetate dihydrate, *Journal of Molecular Structure*, 1995, 354(2), p. 119-125.
18. Mohan, J., *Organic Spectroscopy: Principles and Applications*, ed. C. Press. 2004, CRC Press.

19. Niederberger, M. and H. Colfen, Oriented attachment and mesocrystals: Non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, 8(28), p. 3271-3287.
20. Ali, M. and M. Winterer, ZnO Nanocrystals: Surprisingly 'Alive', *Chemistry of Materials*, 2009, 22(1), p. 85-91.
21. Kinemuchi, Y., et al., Thermoelectric Properties of Nanograined ZnO, *Journal of Electronic Materials*, 2010, 39(9), p. 2059-2063.
22. Kinemuchi, Y., et al., Influence of Grain-Boundary on Textured Al-Zno, *Developments in Strategic Materials*, 2009, 29(10), p. 63-68.
23. Kinemuchi, Y., et al., Enhanced boundary-scattering of electrons and phonons in nanograined zinc oxide, *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(5).
24. Han, L., et al., Effects of morphology on the thermoelectric properties of Al-doped ZnO, *RSC Advances*, 2014, 4(24), p. 12353-12361.
25. Søndergaard, M., et al., Sintering and annealing effects on ZnO microstructure and thermoelectric properties, *Acta Materialia*, 2013, 61(9), p. 3314-3323.
26. Chu, M.Y., et al., Effect of Heating Rate on Sintering and Coarsening, *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, 74(6), p. 1217-1225.
27. Schwarz, S., et al., Low Temperature Sintering of Nanocrystalline Zinc Oxide: Effect of Heating Rate Achieved by Field Assisted Sintering/Spark Plasma Sintering, *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 95(8), p. 2451-2457.
28. Zhou, Y., et al., Effects of heating rate and particle size on pulse electric current sintering of alumina, *Scripta Materialia*, 2003, 48(12), p. 1631-1636.
29. Leite, E.R., et al., The effect of heating rate on the sintering of agglomerated NaNbO₃ powders. *Journal of Materials Science*, 1998, 33(19), p. 4791-4795.
30. Li, B.R., et al., Preparation of nano-crystalline BaTiO₃ by two-stage sintering method, *Rare Metal Materials and Engineering*, 2003, 32, p. 481-483.
31. Li, B.R., et al., Two-step sintering assisted consolidation of bulk titania nano-ceramics by spark plasma sintering, *Ceramics International*, 2012, 38(5), p. 3693-3699.
32. Mazaheri, M., A.M. Zahedi, and S.K. Sadrnezhaad, Two-Step Sintering of Nanocrystalline ZnO Compacts: Effect of Temperature on Densification and Grain Growth, *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(1), p. 56-63.
33. Madhav Reddy, K., N. Kumar, and B. Basu, Inhibition of grain growth during the final stage of multi-stage spark plasma sintering of oxide ceramics. *Scripta Materialia*, 2010, 63(6), p. 585-588.
34. Groza, J.R. and R.J. Dowding, Nanoparticulate materials densification. *Nanostructured Materials*, 1996, 7(7), p. 749-768.
35. Chlique, C., et al., A comparative study of ZnS powders sintering by Hot Uniaxial Pressing (HUP) and Spark Plasma Sintering (SPS), *Optical Materials*, 2011, 33(5), p. 706-712.

Chapitre 5

Etude des composites ZnO/SiO₂

SOMMAIRE DU CHAPITRE 5

V.1	Elaborations des composites	137
V.1.1	Modification de surface des nanoparticules	137
V.1.1.1	Recouvrement des particules par procédé Stöber	137
V.1.1.2	Mode opératoire	137
V.1.1.3	Caractérisation des nanoparticules recouvertes.....	138
V.1.1.4	Bilan sur la modification de surface par voie Stöber	139
V.1.2	Synthèse par Atomic Layer Déposition (ALD)	139
V.1.2.1	Principe	140
V.1.2.2	Mode opératoire	140
V.1.2.3	Caractérisation des nanoparticules recouvertes.....	141
V.1.2.4	Comportement en température	142
V.1.2.5	Bilan sur le dépôt ALD	144
V.2	Densification par SPS des composites	145
V.2.1	Densification à haute température.....	145
V.2.2	Densification en deux étapes.	148
V.2.3	Densification à haute pression (500MPa)	155
V.2.4	Conclusion sur la densification par SPS des composites.	157
V.3	Caractérisations structurales et chimiques	158
V.3.1	Etude par diffractions des rayons X.....	158
V.3.2	Caractérisation par XPS	160
V.3.3	Caractérisation par STEM-EELS.....	161
V.3.4	Description chimique du matériau dense par la Sonde tomographique	163
V.3.4.1	Etude d'un joint de grains	164
V.3.4.2	Etude des zones enrichies en silicium	165
V.3.4.3	Etude des zones enrichies en aluminium	166
V.3.5	Etudes des propriétés de transports	167
V.3.5.1	Mesures de résistivité.....	167
V.3.5.2	Mesures du coefficient Seebeck.	169
V.3.5.3	Mesures des porteurs de charges.	170
V.3.5.4	Etude de la diffusivité thermique en température	171
V.4	Conclusions.....	172
BIBLIOGRAPHIE		173

Nous avons défini, dans le chapitre 4, qu'il était difficile d'obtenir des matériaux denses de taille de grains inférieure à 80 nm. L'ajout d'une phase secondaire, non miscible, dans la matrice est une méthode connue pour réaliser l'ancrage des joints de grains. Bi₂O₃ [1], Sb₂O₃ [2] ou encore SiO₂ [3, 4] ont montré leur capacité à diminuer la croissance cristalline lors de la densification de l'oxyde de zinc. L'étude qui suit consiste à recouvrir nos nanoparticules de ZnO précédemment étudiées par de la silice et d'étudier l'impact de cette modification de surface sur la densification et les propriétés thermoélectriques.

V.1 ELABORATIONS DES COMPOSITES

De nombreuses études ont montré que l'oxyde de zinc présente de meilleures propriétés thermoélectriques lorsque celui-ci est dopé (Cf. chapitre 2). Au-delà de 0,3%, l'aluminium n'est plus miscible dans la matrice d'oxyde de zinc [5]. Une phase secondaire, spinelle ZnAl₂O₄, se forme alors et entraîne une diminution de la croissance cristalline lors de la densification. Pour se placer en deçà de cette limite de solubilité, nous avons travaillé avec un composé dopé à 0,2%. Nous pouvons ainsi étudier l'impact réel de la silice sur la densification et les propriétés thermoélectriques.

V.1.1 MODIFICATION DE SURFACE DES NANOPARTICULES

Deux méthodes sont employées pour modifier la surface des particules : plus classiquement la méthode dite « Stöber » et la méthode ALD.

V.1.1.1 Recouvrement des particules par procédé Stöber

Découvert en 1968, le procédé Stöber [6] est une méthode chimique qui permet de synthétiser des particules de silice monodisperses. Cette méthode consiste à réaliser une hydrolyse basique (à l'aide d'ammoniaque), d'un alcoxyde de silicium (généralement tétraéthylorthosilicate, TEOS) dans un solvant de faible masse molaire (par exemple l'éthanol). L'objectif ici sera de déposer une couche de silice, la plus fine possible, en surface de nos particules. Pour cela, nous avons adapté les concentrations des précurseurs de sorte que la couche obtenue soit respectivement d'environ 5 Å, 10 Å et 15 Å. La quantité de précurseur de silice est estimée en considérant la particule d'oxyde de zinc sphérique de taille moyenne 14 nm. En considérant une distance moyenne Si-O égale à 1,6 Å et un angle moyen SiOSi de 150° dans les composés amorphes, il est possible d'estimer l'épaisseur d'une monocouche (MC) à 3 Å. Les épaisseurs choisies correspondront respectivement à 1,6 ; 3,3 et 5 MC.

V.1.1.2 Mode opératoire

Dans cette synthèse, nous utilisons l'oxyde de zinc ZnAl_{0.2}AB ayant subi le traitement thermique décrit dans le chapitre 4, l'éthanol comme solvant, l'ammoniaque 30%w comme base et l'eau distillée pour réaliser l'hydrolyse du TEOS. 1,25 g d'oxyde de zinc sont utilisés dans cette synthèse. La quantité (en moles) d'ammoniaque et d'eau correspond à dix fois le rapport

n_{Si}/n_{Zn} . Le volume d'éthanol (V_{EtOH}) est équivalent au volume nécessaire pour atteindre un volume total de 225 mL.

Dans un ballon tricol de 250 mL sont placés les quantités nécessaires d'eau (V_{H_2O}), d'ammoniaque (V_{NH_4OH}) et 160 mL d'éthanol. Le mélange est porté à 40 °C, à reflux, sous agitation puis maintenu à cette température pendant trente minutes. Une suspension d'oxyde de zinc dans l'éthanol est alors ajoutée. Cette suspension est composée d'1,25 g de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnAl_AB) et d'éthanol ($V = V_{EtOH} - 160\text{mL}$). Le tout est préalablement traité aux ultrasons (fréquence 20Hz) pendant 30 minutes. Le TEOS est alors ajouté rapidement. Après une heure à 40 °C sous agitation, la suspension refroidie naturellement est récupérée puis centrifugée pendant 15 min à 8000 tr/min. La poudre récoltée est lavée avec 250 mL d'éthanol puis 500 mL d'eau. La poudre est récupérée et séchée à l'étuve à 80 °C pendant 24 h. La centrifugation entraîne une perte de produit. La masse récupérée après synthèse est d'environ 1,1g.

Les échantillons synthétisés sont appelés ZnAl_S_x Å avec x l'épaisseur visée.

V.1.1.3 Caractérisation des nanoparticules recouvertes

La caractérisation par microscopie électronique est la plus adaptée pour vérifier la présence d'une couche en surface. La figure V.I présente l'image obtenue pour l'échantillon ZnOAl_S_5 Å.

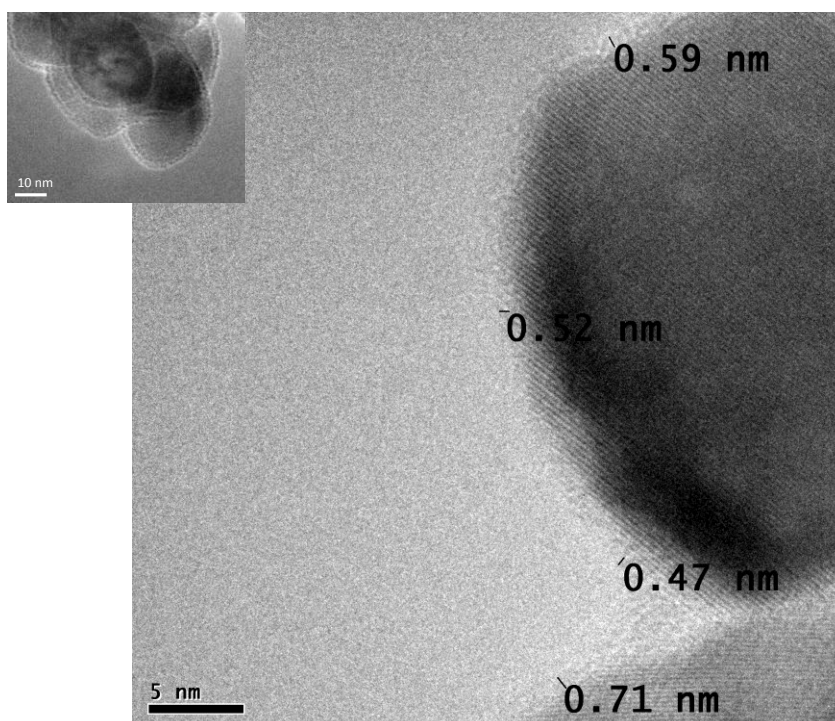


Figure V. 1 Image de microscopie haute résolution du composé ZnAl_S_5A

Les images de microscopie montrent des particules bien cristallisées présentant en surface une couche amorphe d'épaisseur globalement homogène d'environ $5,0 \text{ \AA} \pm 1 \text{ \AA}$. La microscopie sur les échantillons $10 \text{ \AA}$ et $15 \text{ \AA}$ a également permis d'évaluer l'épaisseur de la couche amorphe à $11 \text{ \AA} \pm 2 \text{ \AA}$ et $16 \text{ \AA} \pm 4 \text{ \AA}$. L'épaisseur obtenue est conforme à celle attendue. L'incertitude et la moyenne ont été déterminées sur 5 mesures. Bien que l'échantillonnage ne soit pas important, il semble que les épaisseurs élevées entraînent une variation plus grande d'épaisseur déposée. Cette technique ne garantit pas un dépôt couche par couche de la silice ce qui peut être à l'origine d'une variation de plus en plus grande de l'épaisseur déposée.

Des analyses chimiques, réalisée à l'ISA (Villeurbane), indique la présence de silicium dans le composé (tableau V.1). Néanmoins, les résultats obtenus sont très éloignés de ceux attendus et de l'observation par microscopie. Cet écart peut s'expliquer par la difficulté de dissoudre totalement la silice contenue dans l'échantillon. Un problème de préparation des solutions semble à l'origine de ce manque de précision.

Epaisseur Visée (Å) (nombre de monocouches visées)	%Siw/w	%Znw/w	Si/Zn	Nombre de monocouches
5 (1,3 MC)	0,67	82,25	0,019	0,2
10 (2,6 MC)	4,12	75,71	0,126	1
15 (5 MC)	0,69	81,79	0,019	0,2

Tableau V. 1 : Analyse chimique des échantillons d'oxyde de zinc recouvert par voie Stöber

N. B : Le nombre de monocouches a été estimé en supposant une taille moyenne de particules de 14 nm (taille définie dans le chapitre 4) et une épaisseur supposée d'une monocouche d'environ $3 \text{ \AA}$.

V.1.1.4 Bilan sur la modification de surface par voie Stöber

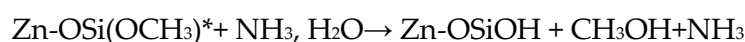
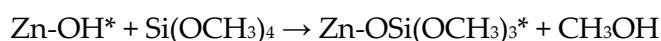
La synthèse par voie Stöber est une technique efficace pour déposer, en surface des nanoparticules, des couches de silice d'épaisseur contrôlée. Il est néanmoins difficile de déposer une épaisseur de silice inférieure à $5 \text{ \AA}$ par cette méthode. En effet, cela nécessiterait des volumes de solution relativement importants (supérieurs au litre) et des quantités importantes de nanoparticules de ZnO ce qui n'est pas réalisable dans des essais en laboratoire.

V.1.2 SYNTHÈSE PAR ATOMIC LAYER DEPOSITION (ALD)

L'ALD est, comme son nom l'indique, une technique de dépôt de couches minces atomiques. Ce procédé consiste à mettre successivement en contact une surface avec différents réactifs (précurseurs organiques ou inorganiques) sous forme gazeuse. Ce procédé utilisé couramment dans l'industrie des semi-conducteurs a l'avantage de pouvoir contrôler avec précision l'épaisseur de la couche déposée.

V.1.2.1 Principe

Le recouvrement des particules par la silice a été réalisé par méthode ALD « de paille », méthode inspirée par le travail de Hatton & al [7]. Le principe de dépôt consiste à réaliser une hydrolyse du précurseur tetraméthylorthosilicate (TMOS). Cette hydrolyse sera catalysée par une amine lors du dépôt. L'utilisation de l'amine comme catalyseur permet d'abaisser la température de dépôt. Le premier cycle de dépôt permettra de déposer une première couche créant ainsi des liaisons Zn-O-Si. Pour cela, les hydroxydes de surface de ZnO réagiront dans un premier temps avec la vapeur de TMOS, puis ce dernier, déposé en surface, sera alors hydrolysé. Les réactions produites sont les suivantes :



(* : Espèces en surface)

Les cycles consécutifs suivants permettront de réaliser directement le dépôt sur les silanols formés à la fin de chaque cycle et de faire croître la couche déposée.

V.1.2.2 Mode opératoire

La croissance de la couche de silice est réalisée dans deux tubes en verre de 380 mL contenant respectivement 10 mL de TMOS et 10 mL d'hydroxyde d'ammonium 30 %w. Ces deux tubes sont placés dans un bain d'huile et chauffés à 80 °C. 1 g de poudre d'oxyde de zinc est placé dans un panier en verre dont le socle est un fritté de porosité 1 (taille des pores compris entre 100 et 160 µm). Le panier est accroché à un fil métallique et est suspendu à 2 cm de la surface de liquide alternativement dans chacun des tubes (figure V.2).

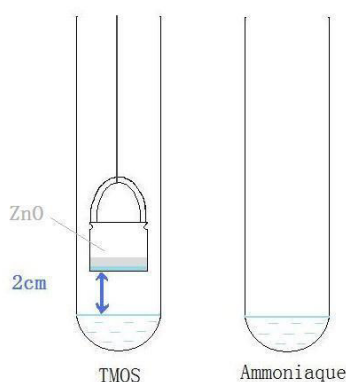


Figure V. 2 : Principe de mise en œuvre du dépôt ALD.

Un cycle de traitement est composé d'une minute de contact avec la vapeur de la source de silicium et de 10 min avec l'ammoniac. Le nombre de cycles que nous avons utilisé varie de 0 à 10.

V.1.2.3 Caractérisation des nanoparticules recouvertes

Les images de microscopie (figure V.3b) montrent, pour le composé ayant subi 10 cycles de dépôt, une surface mal définie et un cœur de particule bien cristallisé.

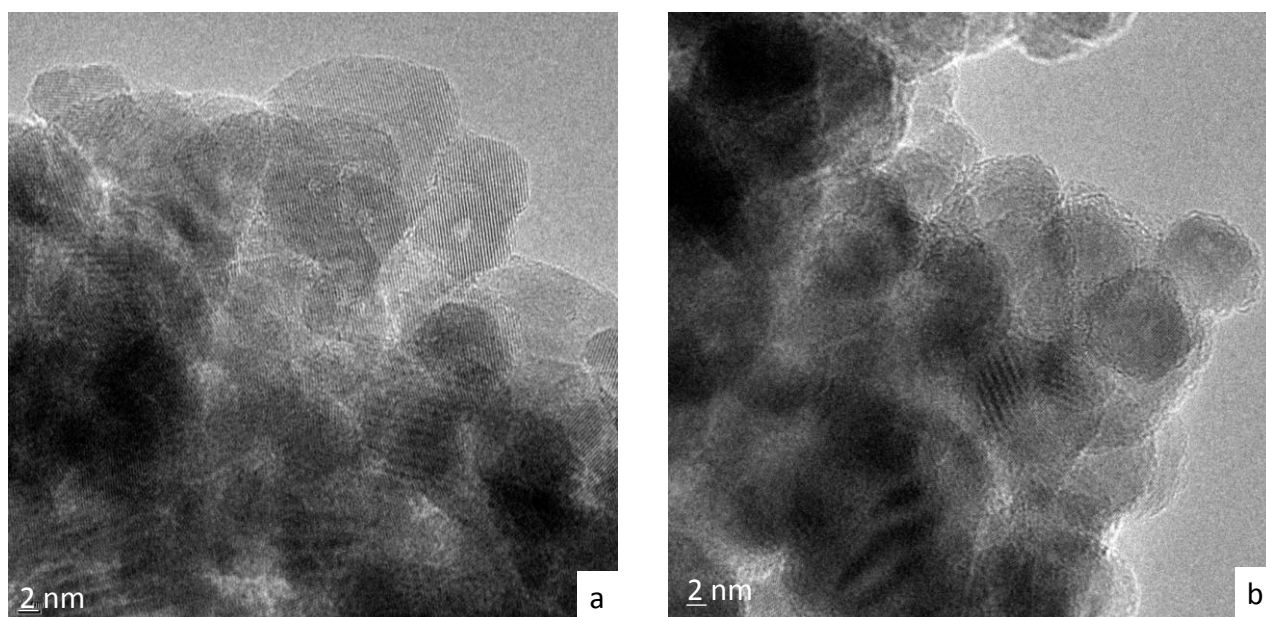


Figure V. 3 : Images METHR des particules de ZnAl_AB (a) et ZnAl_ALD_10c (b)

La rugosité de surface peut signifier la présence d'une coque en surface des particules. Il est néanmoins difficile de définir l'épaisseur de la couche déposée sur les particules. En conséquence, les échantillons ayant subi un nombre de cycles inférieur à 10 n'ont pas été imagés en microscopie.

L'analyse chimique par ICP, réalisée à l'ICMPE (Thiais), indique la présence de silice dans chaque échantillon. Après chaque dépôt, le rapport Si/Zn croît avec le nombre de cycles effectué (tableau V.2).

Nombre de cycles	%Siw/w	%Znw/w	Si/Zn	Nombre de monocouches
1	0,43	72,55	0,0138	0,16
2	0,97	70,21	0,0323	0,3
3	1,54	70,68	0,0509	0,7
4	2,59	68,50	0,1224	1,1

Tableau V. 2 : Analyse chimique des échantillons d'oxyde de zinc recouvert par voie ALD

Des analyses complémentaires sur une série d'échantillons ayant subi de 1 à 10 cycles de dépôt ont été effectuées à l'ISA de Villeurbanne. Comme dans le cas de la synthèse par procédé Stöber, les analyses ne sont pas exploitables en l'état et ne sont par conséquent pas présentées. Plusieurs mesures ont été réalisées sur un lot d'échantillons. Un écart de 100% dans les résultats obtenus a été observé. Cette différence confirme un problème lors de l'analyse.

Les épaisseurs de couches calculées sont indiquées dans le tableau V.2. Bien que ces épaisseurs ne soient qu'indicatives, il semble qu'il soit nécessaire de réaliser un minimum de 4 cycles de dépôts pour obtenir une monocouche de silice. La valeur obtenue pour chaque cycle est une valeur estimée. La croissance idéale par ALD est régie par la saturation de la surface. La croissance du film après chaque dépôt devrait être constante. En réalité, le dépôt est contrôlé à la fois par l'encombrement stérique et par le nombre de sites réactionnels disponibles en surface. En conséquence, rien ne permet d'affirmer qu'après 4 cycles, la monocouche soit réellement formée. Ainsi, dans la suite de l'étude, nous nous sommes concentrés sur les échantillons ayant subi un seul cycle de dépôt (ZnAl_ALD_1c), ceux ayant la surface recouverte à moitié par la silice (ZnAl_ALD_3c), ceux présentant une couche légèrement plus épaisse qu'une monocouche (ZnAl_ALD_5c) et ceux présentant le nombre maximum de cycles déposés (ZnAl_ALD_10c).

Bien que ces analyses ne montrent pas formellement de dépôt de silice en surface, la présence de silicium dans l'échantillon ainsi que la surface rugueuse des nanoparticules suggèrent la présence d'une couche amorphe de SiO₂.

V.1.2.4 Comportement en température

La modification de surface de ces particules a été réalisée en partie pour limiter la croissance cristalline lors du frittage des poudres. Il est par conséquent intéressant de suivre le comportement en température de ces particules sans contraintes (pression) extérieures. La figure V.4 présente l'évolution de la taille des particules estimée par diffraction des rayons X en fonction de la température. La gamme de température choisie est comprise entre 30 et 600 °C.

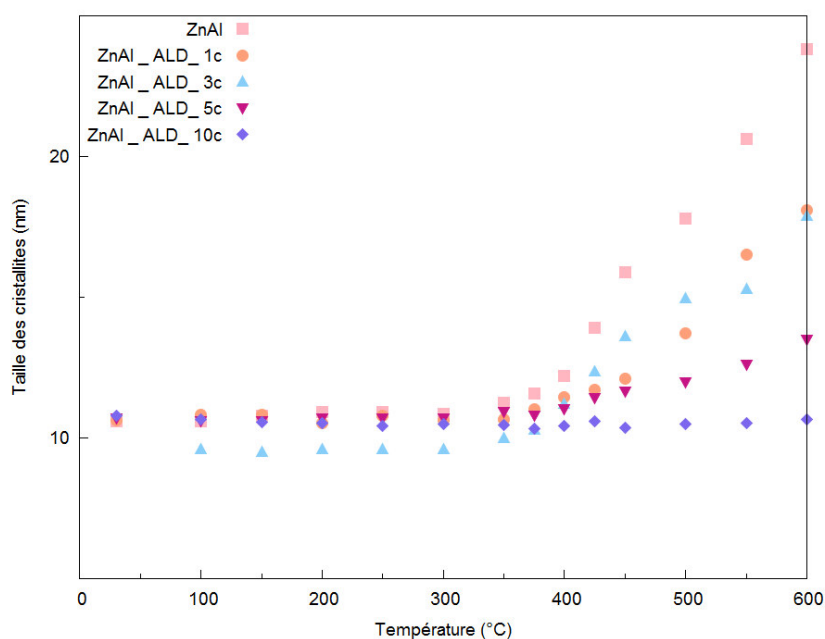


Figure V. 4 : Evolution en température de la taille des cristallites des composés ZnAl_ALD en fonction du nombre de cycles de dépôts (vitesse de montée en température environ 25°C par minute, temps d'analyse 30 min par point)

La taille des cristallites est relativement stable jusqu'à 400°C. Au-delà, la taille croît régulièrement avec la température.

Un écart est observé entre les différents paramètres de maille (figure V.5) du composé de départ. Cette différence peut s'expliquer par un problème de zéro du diffractomètre. La poudre est en effet déposée sur un support céramique qui se visse sur l'appareil. Le zéro peut être modifié verticalement suivant le serrage de ce support sur l'appareil. De plus, les pics de diffraction pour les composés nanométriques sont larges. L'incertitude sur les paramètres de maille est plus importante que sur les composés micrométriques. Elle est estimée à 0,005 Å pour le paramètre de maille a et 0,002 pour le paramètre c.

L'augmentation de la taille des grains est d'autant plus faible que le nombre de cycles de dépôt est grand. Les paramètres de maille évoluent régulièrement avec la température pour chaque échantillon de manière identique.

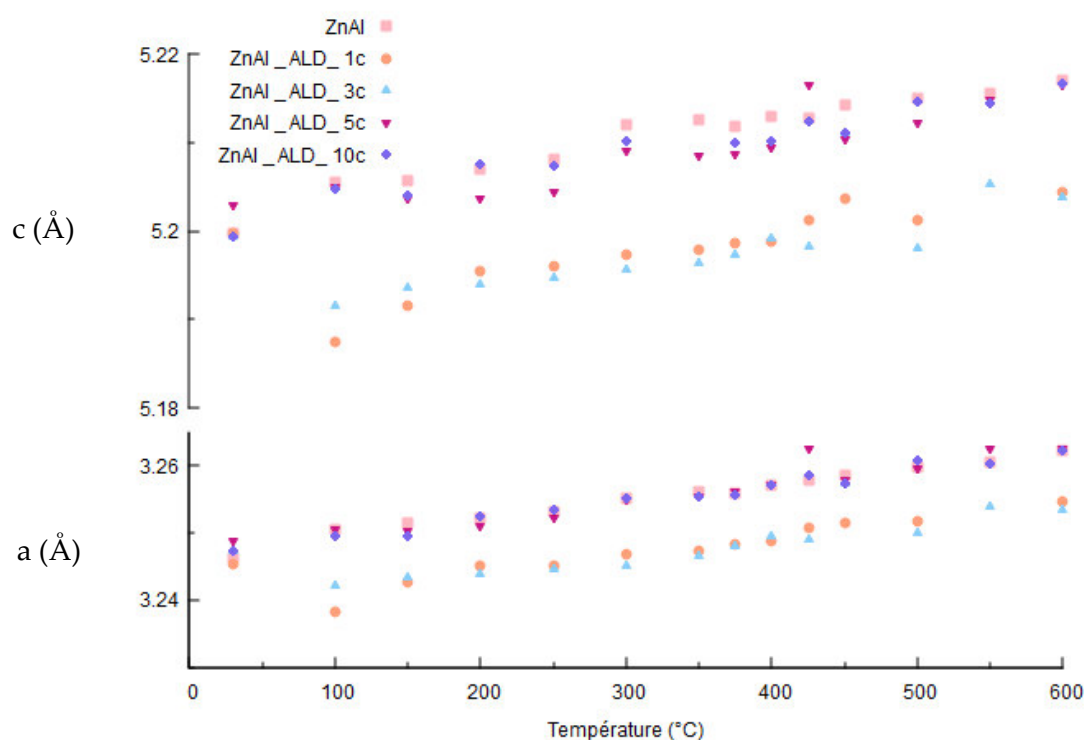


Figure V. 5 : Evolution des paramètres de maille des composés ZnAl_ALD en fonction du nombre de cycles de dépôts

Cette évolution peut s'expliquer par la dilatation thermique de l'échantillon. En considérant de manière simple une régression linéaire, il est possible de déterminer les coefficients de dilatation thermique α_a et α_c qui correspondent respectivement à $\frac{\Delta a}{a}$ et $\frac{\Delta c}{c}$. Les valeurs obtenues $\alpha_a = 6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_c = 3,86 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Ces valeurs sont similaires à celles décrites dans la littérature [8, 9] pour l'oxyde de zinc. La silice ne semble pas avoir d'effet notable sur l'évolution des paramètres de mailles avec la température.

La figure V.6 présente l'évolution dans le temps de la taille des cristallites à la température de 400°C pour le composé non recouvert ZnAl et les composés recouverts ZnAl_ALD_3c, ZnAl_ALD_5c et ZnAl_ALD_10c. L'analyse a été réalisée en continu. La température de 400°C est atteinte en 5 minutes. Chaque diffractogramme dure 30 minutes.

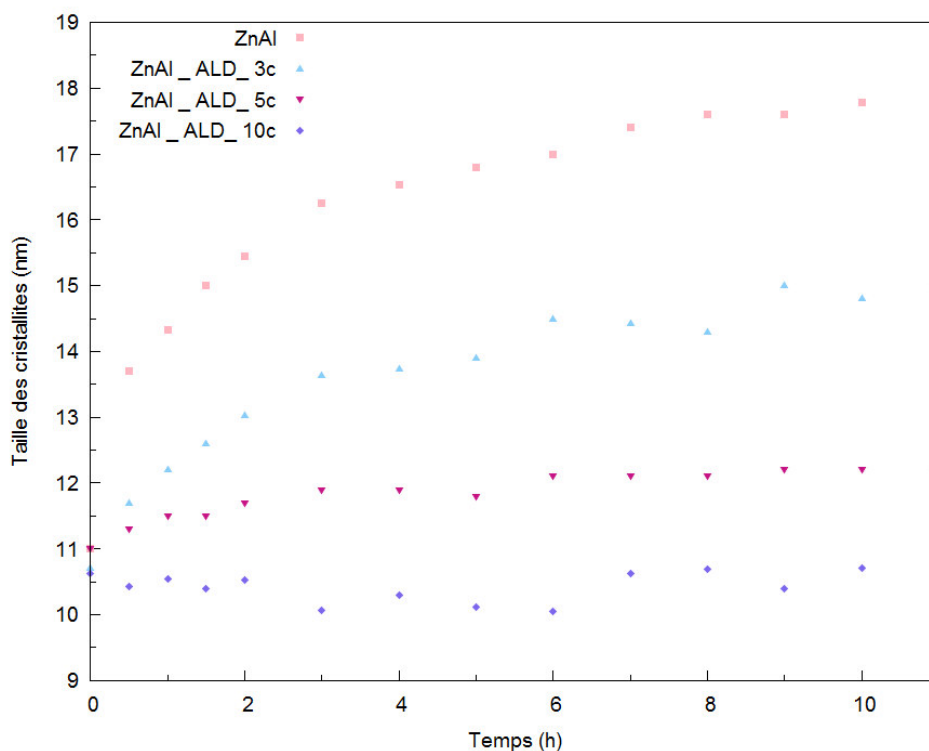


Figure V. 6 : Etude in situ par diffraction des rayons X de la cinétique de croissance des composés ZnAl, ZnAl_ALD_3c, ZnAl_ALD_5c, ZnAl_ALD_10c

Les composés recouverts présentent une croissance cristalline moins rapide que le composé non recouvert. La cinétique de croissance diminue lorsque la quantité de silice déposée augmente. La taille des cristallites du composé ZnAl_ALD_10c ne semble pas évoluer à la température de 400°C. Au regard des différentes mesures, la silice soit déposée en surface soit dans les interstices des cristallites, joue un rôle de retardateur de croissance cristalline comme nous le souhaitions au démarrage du projet.

V.1.2.5 Bilan sur le dépôt ALD

La méthode de dépôt par voie ALD permet de déposer de fines couches de silice en surface des nanoparticules d'oxyde de zinc. La quantité déposée augmente régulièrement en fonction du nombre de cycles de dépôt. Il est à noter que la présence de silice en surface des particules entraîne une modification de la cinétique de croissance de taille des cristallites avec la température.

V.2 DENSIFICATION PAR SPS DES COMPOSITES

Dans le précédent chapitre, nous avons conclu que l'état de surface avait un impact très important sur la cinétique de densification. L'étude de la densification des composites semble alors essentielle pour comprendre la microstructure qui en découle. Dans cette partie nous mettons en parallèle le comportement des composés issus des deux méthodes de dépôts.

V.2.1 DENSIFICATION A HAUTE TEMPERATURE.

Des essais préliminaires de densification ont été réalisés en suivant les conditions optimisées (mise sous pression à 120 MPa simultanément à la température, température de frittage de 600 °C et vitesse de rampe 100 °C/minute) définies dans le chapitre précédent. Les matériaux obtenus présentaient des densités proches de 75%. La température de densification a par conséquent été augmentée.

Dans un premier temps, la densification des composites issus de la méthode de dépôt ALD a été réalisée à 850 °C sous 120 MPa, en appliquant la pression pendant la rampe de température (100 °C/min). Les composés obtenus sont de couleur grise (également à cœur) ce qui semble anormal pour un oxyde de zinc. Chaque composé présente une densité supérieure à 95 % (figure V.7). La taille des cristallites a tendance à diminuer avec la quantité de silice. L'échantillon ZnAl_ALD_5c ne suit pas cette logique. Il est possible que cet échantillon ait eu un problème soit au niveau de la synthèse soit lors de la densification. Nous ne sommes pas en mesure d'en expliquer la raison. En dehors du composé ZnAl_ALD_5c, ces observations sont en adéquation avec ce que nous attendions.

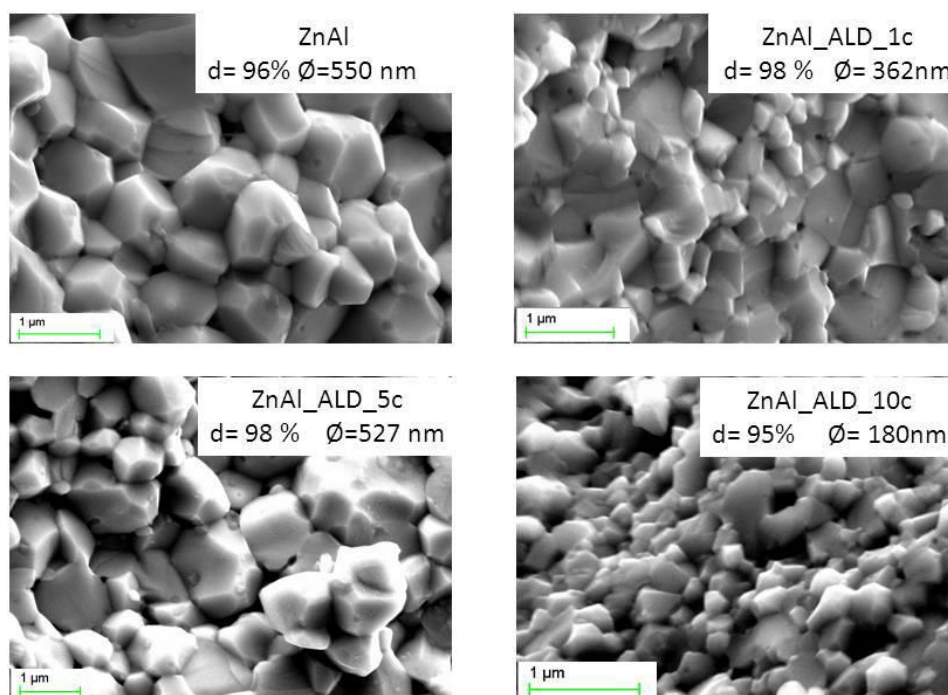


Figure V. 7 : Images obtenues par MEB-FEG des composites ZnAl_ALD_xc (x=1 ; 5 ; 10) densifiés par SPS à 850 °C et 100 MPa

Afin d'aller plus loin dans la compréhension de la densification réalisée, analysons les courbes de vitesses de densification (figure V.8) des composés associés à ces images.

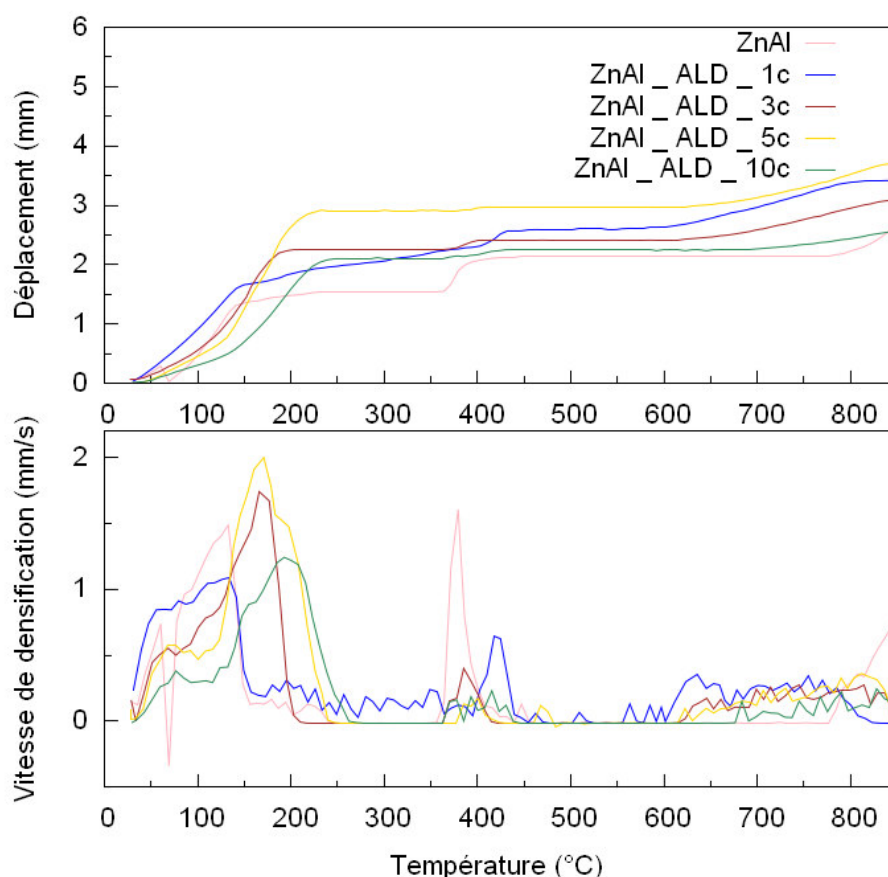


Figure V. 8 : Profils de densification des composites ZnAl_ALD_xc (x=1 ; 5 ; 10) densifié par SPS à 850°C et 100MPa

Le profil de densification est spécifique à chaque échantillon. Malgré tout, nous pouvons observer trois pics de frittage distincts : un premier pic de frittage dont le maximum est situé dans la gamme de température 150 °C- 200 °C, un second entre 350 °C et 450 °C, enfin un troisième au-delà de 600 °C. Quels que soient les échantillons, les deux premiers pics de retrait présentent des températures maximales de frittage plus faibles que celles observées pour l'oxyde de zinc non dopé décrit dans le chapitre IV (partie IV.2.2). Le dernier pic de frittage quant à lui est similaire au ZnO non dopé pour le composé non recouvert. Les composés recouverts présentent un troisième pic de frittage dont la température maximale est inférieure à celle du composé non dopé. La vitesse de ce pic de frittage est faible. Nous travaillons ici sur un composé dopé à 0,2% en aluminium. Le dopage semble influencer principalement sur les deux premiers pics de frittage caractéristiques de la déformation plastique et de la diffusion en volume.

La température maximale de retrait du pic caractéristique de la déformation plastique augmente avec la quantité de silice déposée. De plus, au regard de la vitesse de densification de

ce premier pic, l'augmentation de la quantité de silice en surface diminue la pente du pic de frittage. Cette diminution est représentative d'un ralentissement de la vitesse de densification lors de l'étape de déformation plastique.

Dans le cas du deuxième pic de frittage, la température où la densification est maximale évolue sans lien avec la quantité de silice déposée. La vitesse maximale de ce pic diminue lorsque la quantité de silice augmente. La silice semble inhiber la deuxième étape de frittage caractéristique de la diffusion en volume.

Il semble donc que la silice impacte fortement chaque étape de frittage. Ce phénomène a déjà été observé récemment par Roy [3, 4] dans le cas de la densification d'un mélange de ZnO et SiO₂.

Il est intéressant de mettre en parallèle ces pics de retrait avec l'évolution du pression dans l'enceinte du SPS (figure V.11). Sur cette figure, il apparaît clairement une augmentation de la pression dans l'enceinte entre 150°C et 700°C avec un maximum vers 380-420°C. Cette gamme de température correspond à la gamme de température des deux premiers pics de retrait des matériaux lors du frittage.

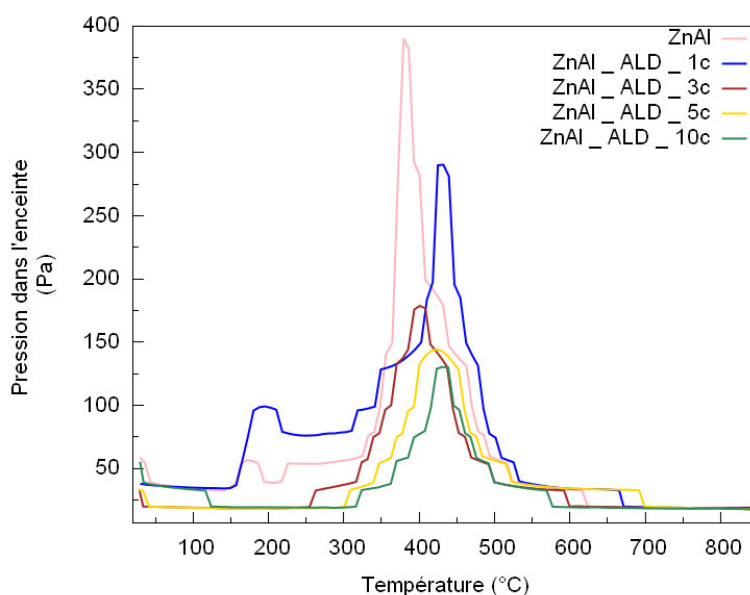


Figure V. 9 : Evolution de la pression dans l'enceinte au cours du frittage de ZnAl_ALD_xc_850_100MPa_P1

La pression maximale dans l'enceinte est observée entre 10 et 20°C au-dessus de la température de frittage maximal du second pic de densification. La variation de la pression dans l'enceinte du SPS peut s'expliquer par l'élimination sous vide des espèces en surface des nanoparticules de ZnO telles que des hydroxydes de surface, des carbonates ou encore de l'eau.

Deux phénomènes viennent d'être décrits :

- La silice entraîne une diminution de la vitesse de densification.
- La densification est associée à la présence d'un dégagement gazeux qui diminue avec la quantité de silice.

Dans le chapitre 4, les analyses XPS du composé non recouvert laissaient supposer la présence d'espèces carbonées en surface des nanoparticules. La densification du composé semble donc intimement liée à l'énergie engendrée par la rupture des liaisons Zn-O-C de l'échantillon. Au regard de ces observations, nous pouvons émettre l'hypothèse que la silice substitue lors du dépôt ALD, les espèces carbonées faiblement liées. La quantité d'espèces carbonées faiblement liée diminuerait lorsque la quantité de silice déposée augmente. Cela peut se corrélérer à une diminution dans la variation de pression dans l'enceinte. Lorsque le dépôt est suffisant, seule l'espèce carbonée fortement liée serait éliminée lors du frittage. D'après la couleur de l'échantillon, il semblerait que l'application de la pression lors de la montée en température empêche le départ complet des espèces carbonées de l'échantillon.

V.2.2 DENSIFICATION EN DEUX ETAPES

Afin d'essayer de limiter l'emprisonnement des espèces carbonées, nous avons réalisé la densification en deux étapes (figure V.10). Pour cela, l'échantillon est chauffé à 200 °C sous vide et pression de maintien des pistons (33 MPa). La température de 200 °C permet de se placer au-delà du premier pic de frittage et du premier pic de modification de pression observé dans le cas du composé ZnAl. Par mesure de comparaison, la température ne sera pas adaptée en fonction des échantillons. Le composé est maintenu 5 minutes à 200°C afin de permettre aux espèces en surface de partir de l'échantillon. La montée en pression et température est alors effectuée parallèlement jusqu'aux valeurs désirées (850°C et 120 MPa). Comme précédemment, le composé est maintenu pendant 5 minutes à la température de plateau. La pression est ensuite abaissée simultanément à la diminution de température. Les profils de température et pression utilisés sont définis comme représentés sur la figure V.10.

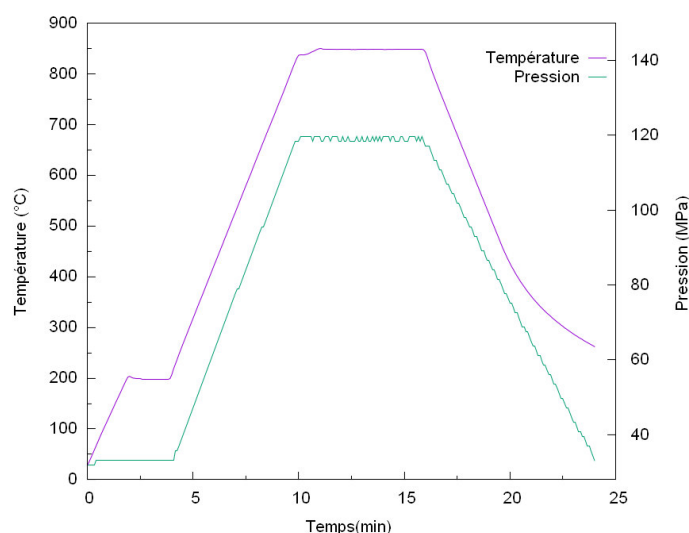


Figure V. 10 : Programmes de température et de mise en pression utilisés

La densification des composites issus de la méthode Stöber et de la méthode ALD a été réalisée dans ces conditions. Les échantillons obtenus sont jaunes ce qui semble indiquer, si ce n'est l'absence, une diminution de la « pollution » du composé.

Le comportement de la pression dans la chambre du SPS est différent de celui observé lors de la densification en une étape (figure V.11).

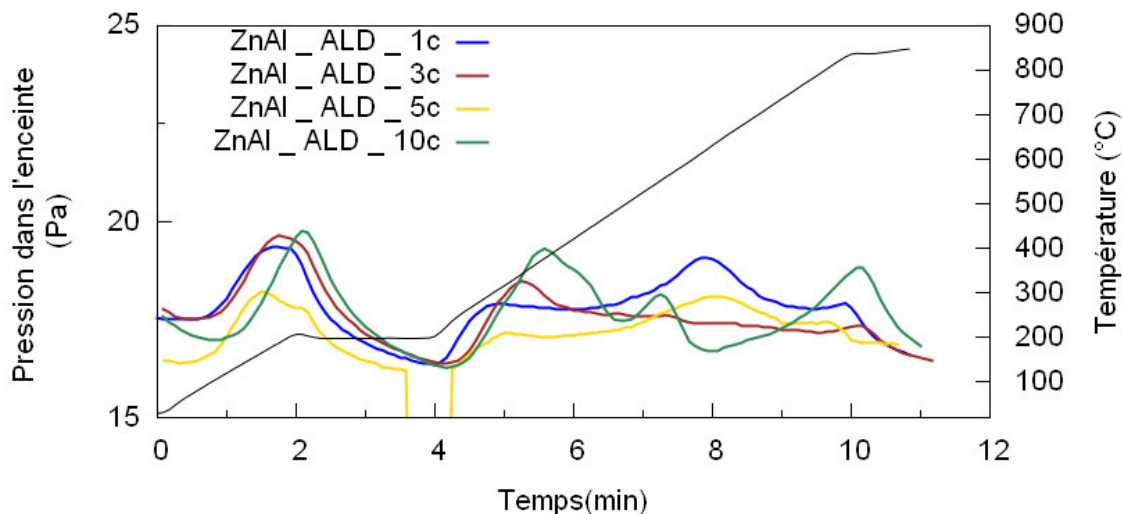


Figure V. 11 : Evolution de la pression dans l'enceinte lors de la montée en température

La modification de la pression dans l'enceinte se fait en deux temps. Une augmentation de la pression a lieu lors de la montée en température et sur le plateau à 200 °C. Une seconde modification de pression est ensuite observée lors de la montée en température et pression jusqu'au plateau à 850 °C. Bien que la gamme de température de modification de la pression dans l'enceinte soit similaire à celle du frittage en une étape, la régularité et la faible intensité de cette modification semble être bénéfique à l'évacuation des matières carbonées des échantillons au vu de la couleur de ces derniers.

Le comportement au frittage des poudres (figure V.12) est différent de celui observé dans les conditions de frittage précédentes.

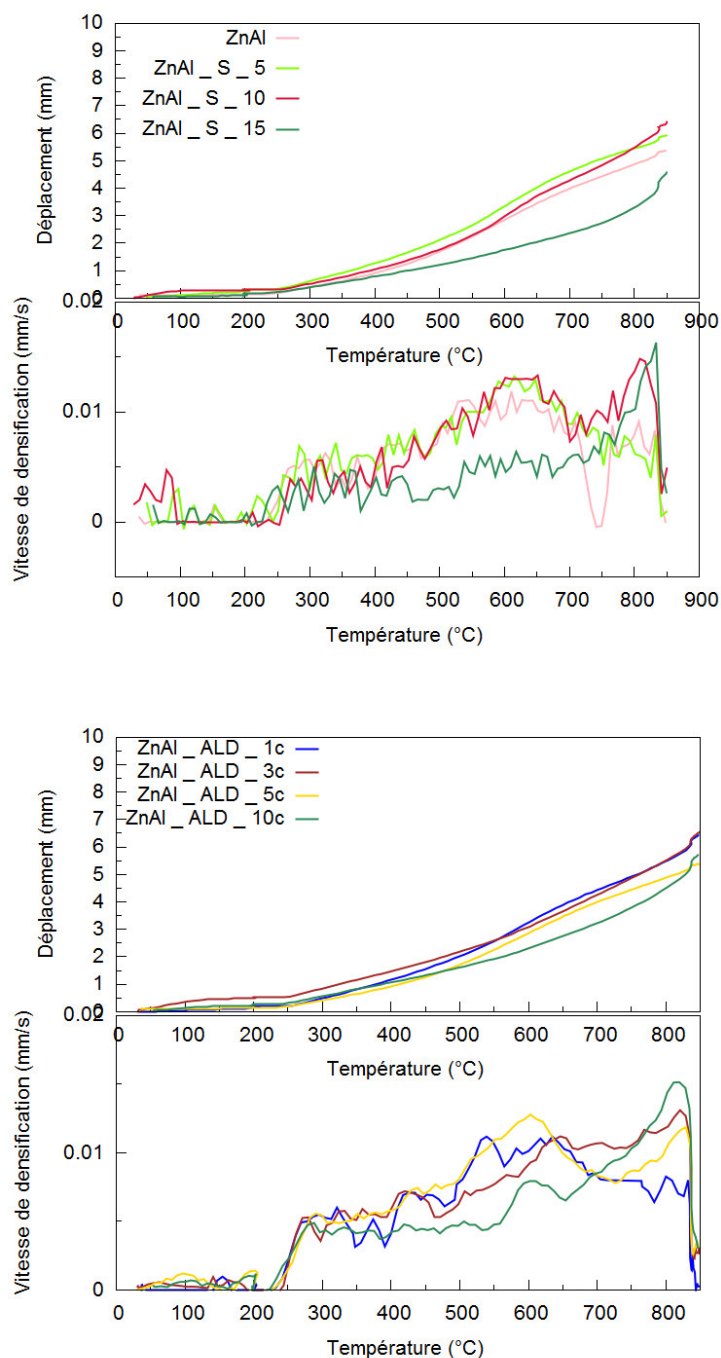


Figure V. 12 : Etude dilatométrique de la densification des composites ZnAl_S et ZnAl_ALD lors de la densification en deux étapes à 850°C sous 120 MPa par SPS

La vitesse de retrait ne semble pas être modifiée entre les composés ZnOAl et ZnOAl_S_5. La densification débute à 250°C et sa vitesse atteint son maximum à 650°C. Deux pics de retrait sont visibles pour le composé ZnOAl_S_10. Le premier à 650°C est similaire aux deux premiers échantillons ZnAl et ZnAl_S_5. Le second pic n'est pas complet, il n'a pas encore atteint son

maximum à la température de plateau choisie pour cette étude. Le processus de densification n'est donc pas terminé. Enfin, le composé ZnAl_S_15 présente lui aussi deux pics de densification. Le pic à 250°C est très étalé. Le processus de densification mis en jeu à cette étape est plus lent.

Les composés synthétisés par voie ALD présentent des cinétiques de frittage particulières suivant le composé considéré. Néanmoins, l'augmentation de la quantité de silice dans le composé semble décaler la température de frittage vers des températures plus élevées.

La figure V. 13 présente l'aspect global d'une fracture du composé ZnAl_850°C_2étapes. Cet aspect est caractéristique de tous les composés densifiés par cette méthode.

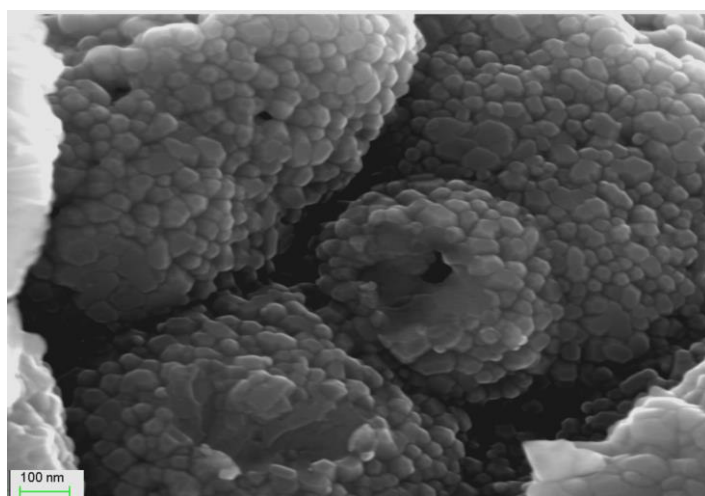


Figure V. 13 : Aspect d'une fracture du composé ZnAl_850°C_2étapes

L'image de la fracture du composé ZnAl_850°C_2étapes montre la présence de sphères semblables à celles étudiées lors de l'étape de synthèse avec le surfactant ABA. Les sphères sont composées de grains facettés, signe que l'étape de consolidation et transfert de matière lors du frittage a eu lieu. La densification des nanoparticules a donc eu lieu au sein de ces microsphères. La dernière étape en suspens lors de densification semble donc être la fermeture des macroporosités. Les densités obtenues pour chaque composé sont en adéquation avec les vitesses de densification observées. Le plateau permettant d'évacuer les gaz émis lors de la densification peut être à l'origine de cette agglomération des particules. Pour la suite, les images de microscopie correspondront à la surface des microsphères

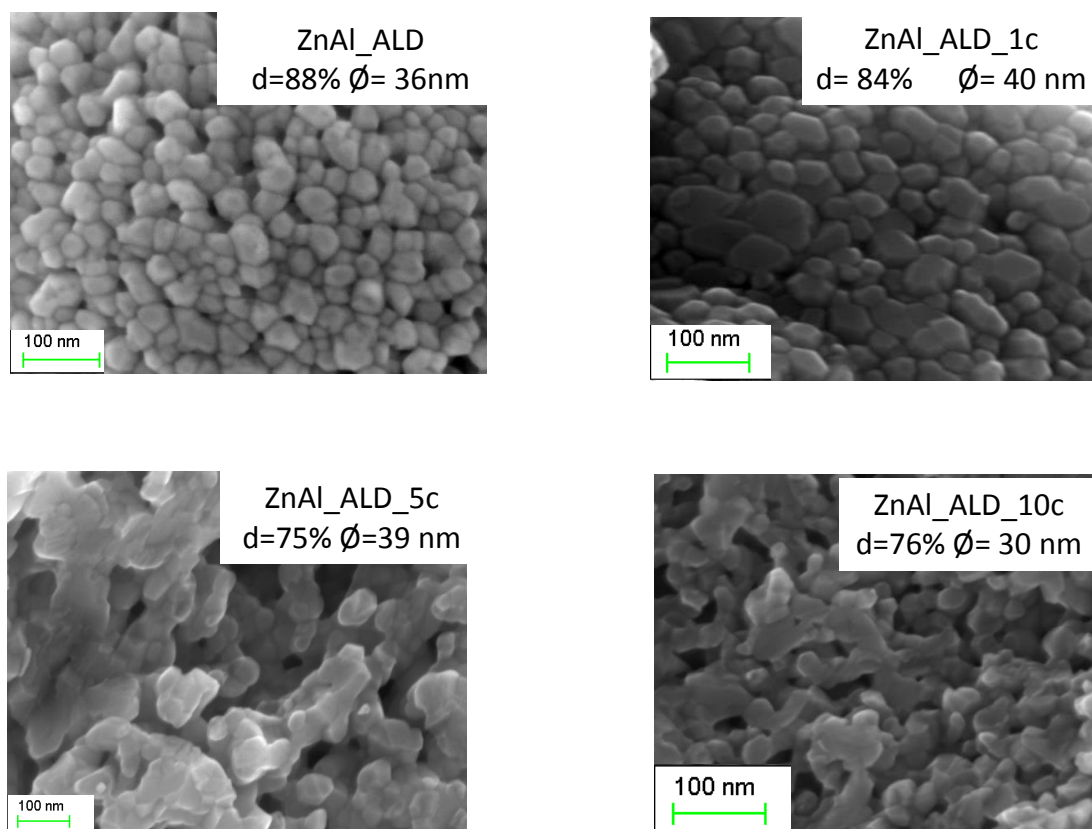


Figure V. 14 : Microstructure des composés ZnAl_ALD_xc_850_2étapes

Les composés ZnAl_S_xA présentent des densités (figure V.14 et figure V.15) qui diminuent avec la quantité de silice déposée en surface. Les composés ZnAl_ALD_xc présentent quant à eux des tailles de grains sensiblement identiques. La densification n'étant pas complète, l'étape de croissance cristalline est alors limitée. La taille des grains est plus faible pour les composés les moins denses. La microstructure des sphères est similaire pour le composé ZnAl et ZnAl_1c. La très faible quantité de silice ne semble pas affecter la microstructure finale du composé. Nous pouvons observer pour les composés ZnAl_ALD_5c et ZnAl_ALD_10c la formation de ponts entre les particules qui consiste en la première étape du grossissement des grains. Ces images confirment que la silice inhibe le frittage des composés.

Les composés frittés dont les poudres ont été préparées par voie Stöber présentent des microstructures très différentes de celles précédemment observées. Les tendances restent identiques c'est-à-dire une diminution de la taille des grains et de la densité lorsque la quantité de silice augmente. La taille des grains est néanmoins trois fois plus importante que pour les composés initialement recouverts par méthode ALD.

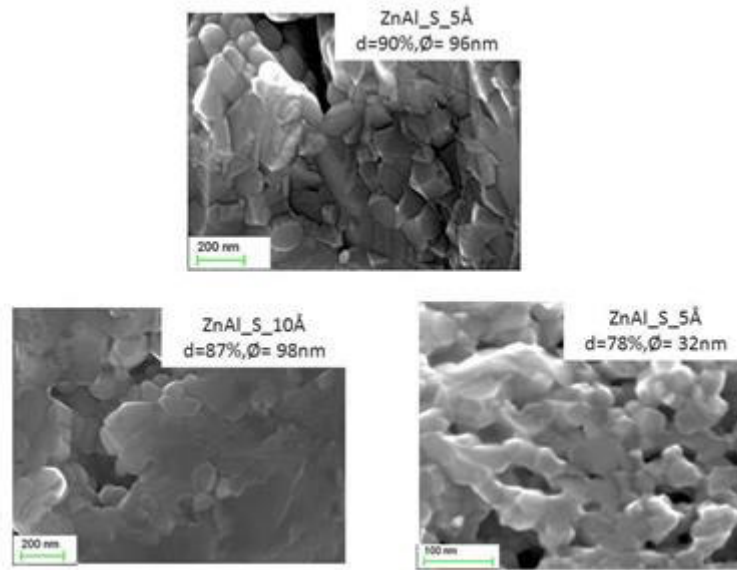


Figure V. 15 : Microstructure des composites élaborés par voie Stöber après densification en deux étapes à 850°C sous 120MPa.

Si nous comparons des composés présentant des épaisseurs de dépôt proches (ZnAl_ALD_5c et ZnAl_S_5Å), la densification semble plus avancée dans le cas du composé ZnAl_S_5Å. Dans la partie V.1, nous avons pu observer une véritable couche déposée sur les particules modifiées par voie Stöber. Au contraire, la surface de particules préparées par ALD est rugueuse. Cette rugosité peut être à l'origine des difficultés de densification des composés. En effet, lors la mise sous pression (33 MPa) en début de manipulation, les grains sont mis en contact. La présence de la rugosité de surface entraîne la formation importante de porosités que le frittage devra éliminer.

Il est possible de déterminer les énergies d'activation (Q) et les mécanismes de densification en utilisant une méthode définie par Woolfrey et Bannister [10]. Les paramètres des premiers stades de densification sont déterminés pour des frittages réalisés à vitesse de montée en température constante (constante rate of heating : CRH). En considérant que la taille des grains est constante, l'équation générale de densification peut s'écrire :

$$T^2 \frac{dy}{dt} = \left(\frac{nQ}{R} \right) y$$

Où y est le retrait relatif qui correspond à $\Delta l/l_0$, A une constante dépendante du matériau et des mécanismes de densification, n est le mécanisme de densification défini par $n=1/(m+1)$ m la vitesse de densification et Q l'énergie d'activation, R la constante universelle de gaz.

En conséquence en traçant $T^2 \frac{dy}{dt} = f(y)$, la pente de la droite obtenue donne directement $\left(\frac{nQ}{R} \right)$. La courbe peut être définie par une seule droite ce qui signifiera que la densification n'est régit que par un seul mécanisme. Dans le cas où la courbe peut être définie par plusieurs droites,

chaque droite correspondra à un mécanisme de densification. Les courbes obtenues par cette méthode sont représentées figure V.16.

Notons que dans nos conditions, la pression évolue conjointement avec la température. Dans ce calcul, nous ne tenons pas compte des effets de contraintes liés à l'application de la pression. Néanmoins, les conditions de frittage de nos poudres sont identiques. Nous pourrions alors considérer comme véritable un changement de comportement. Les énergies d'activation obtenues ne seront qu'indicatives.

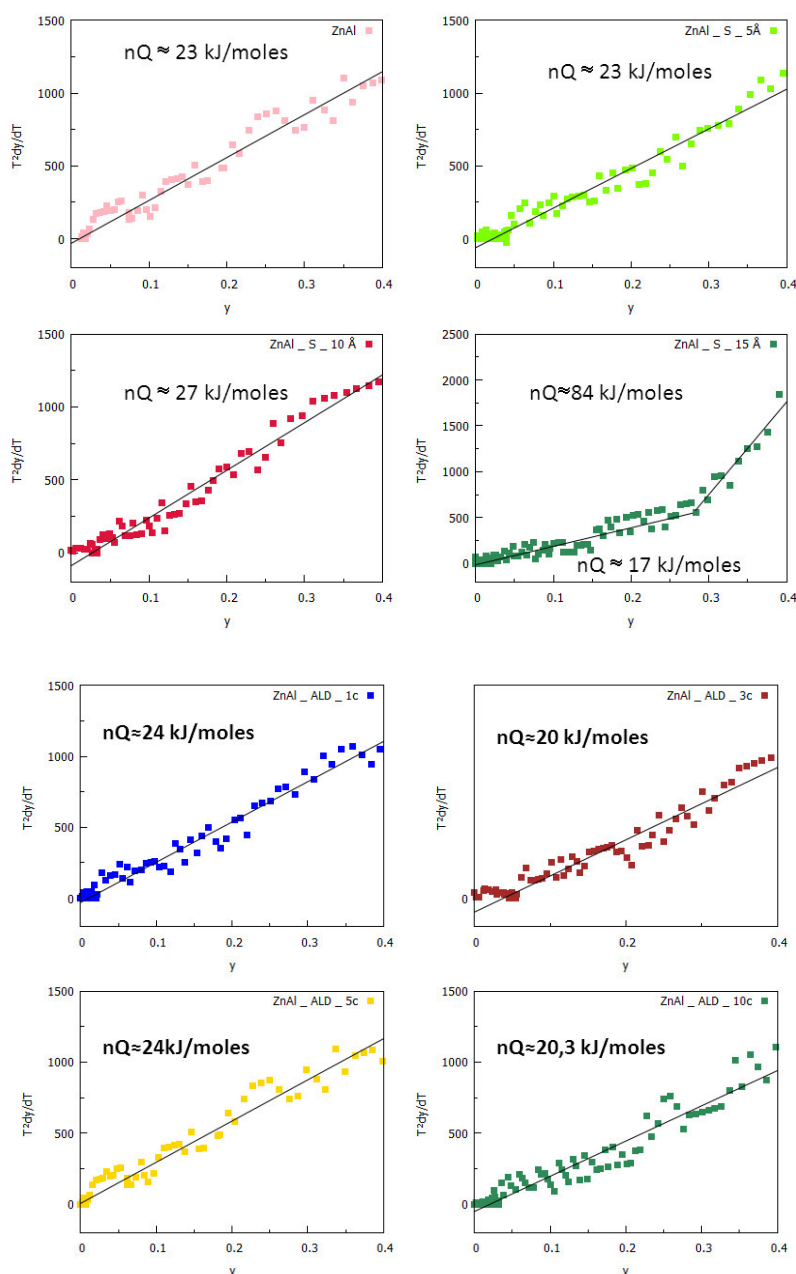


Figure V. 16 : Détermination du nombre de mécanismes mis en jeu par la méthode de Bannister lors de la densification des composites élaborés par voie Stöber et par voie ALD

Les composés ZnOAl, ZnOAl_S_5 Å et ZnOAl_S_10Å et ceux issus de la synthèse par voie ALD peuvent être décrits par une seule droite ce qui semble indiquer un seul processus de frittage. Ce comportement a aussi été observé dans la littérature [4]. Le composé ZnOAl_S_15Å présente quant à lui deux processus distincts. Le premier nécessite une énergie d'activation proche de celle des trois autres composés. Le processus mis en jeu peut être similaire. Le second processus nécessite une énergie d'activation trois fois plus importante. Il existe un seuil de concentration en silice à ne pas dépasser pour ne pas modifier les processus de densification. Cette observation est similaire à celle décrite par Roy & al [4] récemment dans le cas d'oxyde de zinc dopé par le silicium massif.

V.2.3 DENSIFICATION A HAUTE PRESSION (500 MPa)

Le procédé frittage en deux étapes entraîne l'agglomération des particules puis la formation de sphères qui pourraient être à l'origine du retard voire de limitation de la densification. L'application d'une pression élevée peut être suffisante pour détruire les agglomérats formés. Nous avons donc choisi de tester cette possibilité en réalisant le frittage sous 500 MPa. Dans le chapitre 4, nous avons énoncé la difficulté de densifier sous haute pression sans que la pastille ne s'« effeuille ». Au regard des observations précédentes concernant la pression dans l'enceinte, il est à supposer que le piégeage d'espèces gazeuses lors du frittage sous haute pression est à l'origine de ce problème. La densification en deux étapes pourrait permettre de limiter cet emprisonnement.

La densification sous haute pression est réalisée à l'aide d'un moule en carbure de tungstène présentant une géométrie et taille (10 mm de diamètre) identiques à celles du moule en graphite. Le profil de température et pression utilisé est présenté figure V.17.

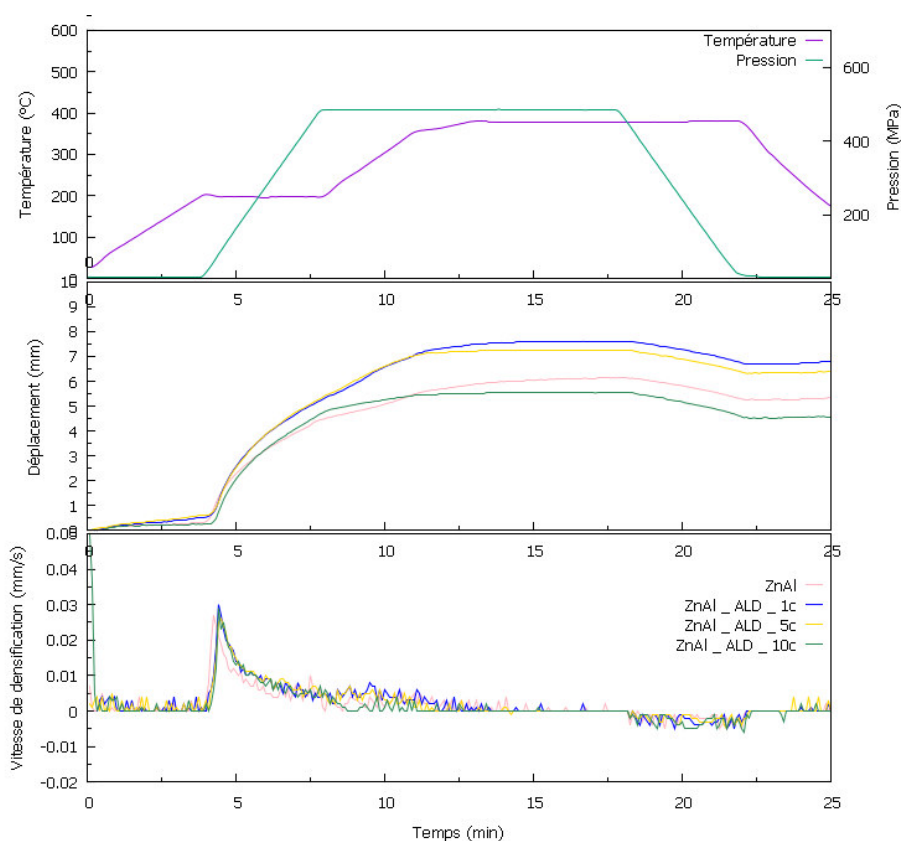


Figure V. 17 : Profil de pression et température appliquées lors du frittage des composés ZnAl, ZnAl_ALD_1c, ZnAl_ALD_5c et ZnAl_ALD_10c (rampe : 100 °C/min, $T_{\text{plateau}} = 380$ °C, $P = 500$ MPa)

Le système est dans un premier temps monté à 200 °C puis maintenu à cette température pendant 4 minutes. Durant ce palier, la mise en pression est réalisée. Lorsque la pression de 500 MPa est atteinte, le moule est chauffé en 5 minutes jusqu'à 370 °C puis en une minute jusqu'à 380 °C. Cette dernière étape, plus lente, permet d'éviter le dépassement en température. La température et la pression sont maintenues pendant 5 min. Cette température est ensuite maintenue pendant 4 minutes supplémentaires afin de permettre à la pression de redescendre. Enfin, la descente en température est réalisée en 4 minutes. Les composés obtenus sont de couleur jaune. Les sphères restent présentes malgré la pression appliquée mais en quantité moins importante que lorsque la pression appliquée est de 120 MPa. Les densités atteintes sont similaires à celles obtenues après densification à 120 MPa.

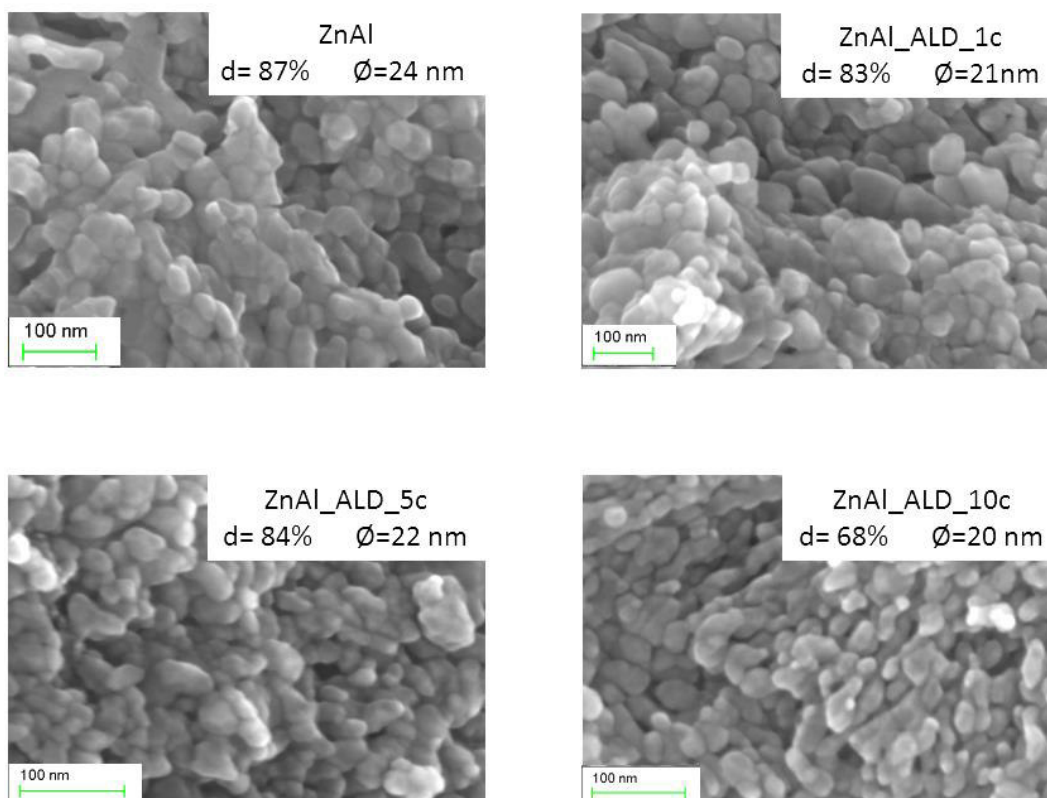


Figure V. 18 : Microstructures des composites élaborés par voie ALD après densification en deux étapes à 380 °C sous 500 MPa

Quelle que soit la quantité de silice, la taille des cristallites est similaire et de l'ordre de 20 nm. La densité diminue avec la quantité de silice en surface, comme cela a été observé à plus haute température. La vitesse de densification est similaire quel que soit le composite. La cinétique de densification à cette température n'est donc pas régie par les états de surface. L'application de la pression ne permet pas d'augmenter la densité des matériaux. Il semblerait que la présence des sphères empêche la densification au-delà de 88%. Ces sphères peuvent alors être assimilées à des agglomérats durs, agglomérats néfastes pour la densification.

V.2.4 CONCLUSION SUR LA DENSIFICATION PAR SPS DES COMPOSITES.

Dans cette seconde partie, nous avons dans un premier temps fritté les composés dans des conditions proches des conditions de frittage établies dans le chapitre 4. Le frittage a eu lieu à 850°C en appliquant une pression de 120 MPa pendant la rampe de température. Ce procédé de frittage permet d'obtenir des composés de densité supérieure à 90% mais de taille de grains supérieures à 120 nm. Le composé de couleur noir associé à un dégagement gazeux important lors du frittage semble indiquer un problème de pollution.

L'application de la pression en deux étapes limite voire empêche cette pollution au regard de la couleur des échantillons. Néanmoins, cette méthode ne permet pas d'obtenir des composés de densité supérieure à 90% en raison de la formation de microsphères lors de la densification.

L'application d'une forte pression n'est pas suffisante pour détruire ces sphères et permettre une densification homogène. La présence de silice en surface limite quant à elle la croissance cristalline. L'augmentation de la quantité de silice entrave le processus de densification. Enfin, le dégagement gazeux semble aider à la densification en introduisant des espèces qui diminuent la température de frittage.

V.3 CARACTERISATIONS STRUCTURALES ET CHIMIQUES

V.3.1 ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Les matériaux densifiés à 850°C et 380°C dans les conditions du paragraphe V.2.2 ont été étudiés par diffraction des rayons X. Un exemple de diffractogramme obtenu est présenté figure V.19. Les diffractogrammes sont représentatifs d'un oxyde de zinc de structure wurtzite.

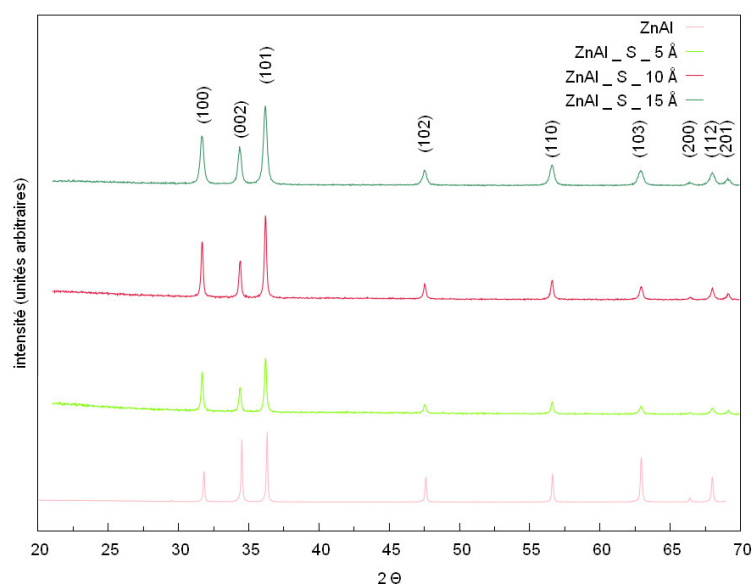


Figure V. 19 : Diffractogramme des composites élaborés par méthode Stöber après densification à 850 °C en 2 étapes sous 120 MPa

La largeur des pics augmente avec la quantité de silice ce qui indique une diminution de taille de cristallites en cohérence avec les observations réalisées au MEB-FEG (cf. V.2.2). Le comportement est similaire pour les composites synthétisés par voie ALD et ne sont pas présentés ici. Le tableau V.3 présente les paramètres de maille pour chaque échantillon. Les paramètres de maille n'évoluent pas avec la quantité de silice lorsque le procédé de frittage est en une étape. Par contre, pour le procédé en deux étapes, la présence de silice en surface des nanoparticules entraîne la diminution des paramètres de maille a et c , et ce quelles que soient la température et la pression appliquée. La diminution des paramètres de maille est le signe d'un dopage sur le site du zinc par le silicium. En effet, au regard des rayons atomiques tirés de la table de Shannon et Prewitt [10] respectivement 60 pm pour le zinc en coordinence 4 et 26 pm pour le silicium, la substitution du zinc par le silicium devrait entraîner une contraction de la maille. Cette contraction est en adéquation avec la diminution des paramètres de maille.

Etape de densification		a Å	c Å	c/a
850°C_120MPa 1 étape	ZnOAl	3,250(1)	5,200(1)	1,6
	ZnOAl_ALD_1c	3,250(1)	5,203(1)	1,6
	ZnOAl_ALD_3c	3,248(1)	5,199(1)	1,6
	ZnOAl_ALD_5c	3,248(1)	5,198(1)	1,6
	ZnOAl_ALD_10c	5,248(1)	5,199(1)	1,6
850°C_120MPa 2 étapes	ZnOAl,	3,249(1)	5,200(1)	1,6
	ZnOAl_S_5 Å	3,239(1)	5,185(1)	1,6
	ZnOAl_S_10 Å	3,239(1)	5,185(1)	1,6
	ZnOAl_S_15 Å	3,238(1)	5,184(1)	1,6
	ZnOAl_ALD_1c	3,248(1)	5,198(1)	1,6
	ZnOAl_ALD_3c	3,249(1)	5,198(1)	1,6
	ZnOAl_ALD_5c	3,246(1)	5,196(1)	1,6
	ZnOAl_ALD_10c	3,246(1)	5,197(1)	1,6
	ZnOAl	3,248(1)	5,202(1)	1,6
380°C_500MPa 2 étapes	ZnOAl_ALD_1c	3,248(1)	5,201(1)	1,6
	ZnOAl_ALD_5c	3,241(1)	5,188(1)	1,6
	ZnOAl_ALD_10c	3,240(1)	5,188(1)	1,6
	ZnOAl	3,248(1)	5,202(1)	1,6

Tableau V. 3 : Paramètres de maille déterminés par affinement Rietveld des composites densifiés

V.3.2 CARACTERISATION PAR XPS

Lors de la densification en une étape, les pastilles présentaient une couleur noire. Nous avons émis l'hypothèse d'une pollution, notamment au carbone, de nos composés. Les analyses chimiques n'ont pas permis de détecter le carbone (< 0,3%) dans nos composés. La caractérisation par XPS permet d'analyser des teneurs très faibles en élément. Nous allons ici comparer les spectres du carbone de la poudre initiale ZnAl_AB, du composé densifié en 1 étape ZnAl_ALD_1étape, celui du composé densifié en deux étapes ZnAl_ALD_2étapes et enfin celui d'un composé massif densifié en 1 étape à 850 °C. Les échantillons ont été préalablement recuits sous oxygène à 600 °C pendant 24 h. Les spectres sont présentés dans la figure V.20.

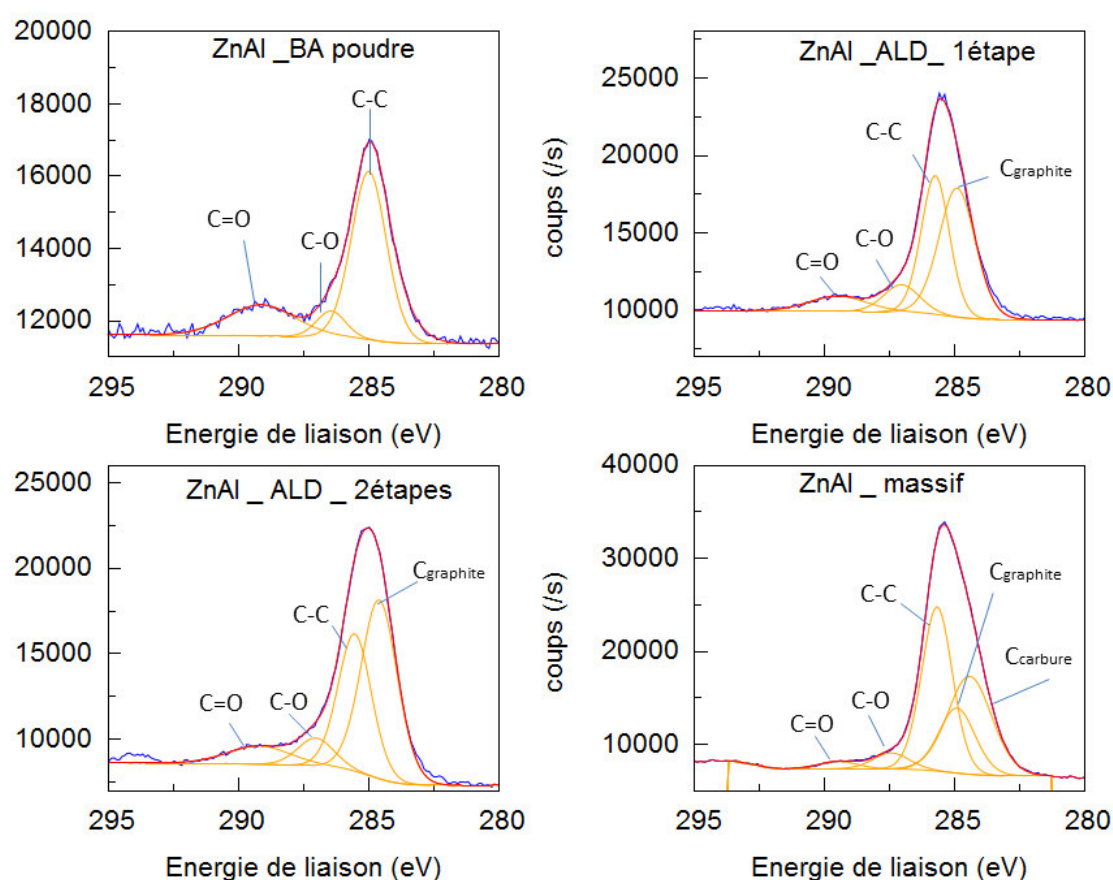


Figure V. 20 : Spectre XPS du carbone pour les composés ZnAl_BA, ZnAl_ALD_1étape, ZnAl_ALD_2étapes et ZnAl massif densifiés à 850°C.

Les résultats présentés ici sont ceux obtenus après bombardement ionique.

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre précédent, le pic du carbone de la poudre initiale, ZnAl_BA poudre, se décompose en trois pics : les pics à 289 et 287,03 eV (C-O) sont caractéristiques respectivement des liaisons (C=O) et (C-O) et peuvent à la fois correspondre à la fonction acide liée à la surface et aux carbonates adsorbés en surface. Le pic majoritaire (285,47 eV) est significatif du carbone de pollution que nous pouvons retrouver quel que soit l'échantillon analysé.

Ces trois pics sont aussi présents dans les matériaux obtenus après frittage SPS. Un pic supplémentaire à 284,14 eV attribuable au carbone graphite est néanmoins visible pour tous les matériaux frittés. Le composé massif a la particularité de présenter une contribution au pic du carbone due à la présence d'un carbure. L'origine de ce carbure n'a pas été déterminée.

Après densification des composés ZnAl_ALD, quel que soit le mode de densification, une partie du carbone présent dans le composé a pour origine du graphite. Ce résultat semble confirmer nos hypothèses émises dans la partie V.2.1. Lors du frittage sous vide, il est probable que nous ayons « graphitisé » les espèces carbonées restant en surface des particules, ce qui entraîne une contamination au carbone. Le composé massif présente lui aussi une contamination au graphite. La poudre ayant été préalablement préparée à 1200°C sous oxygène, cette contamination ne peut pas être attribuée à la synthèse. La densification par SPS semble donc à l'origine de cette contamination. Cet état de fait a déjà été observé dans la littérature et a été attribué à l'évaporation du carbone issu des feuilles de papyex [11, 12].

Le graphite présent dans nos comprimés semble donc avoir deux origines : le procédé de densification et la graphitisation des espèces en surface lors du frittage.

V.3.3 CARACTERISATION PAR STEM-EELS

Le composé ZnOAl_ALD_10c_850_120_P_m a été étudié par STEM-EELS afin de localiser la silice au sein même de l'échantillon et d'étudier les joints de grains. La figure V.21 présente les images en champ sombre et champ clair du composé.

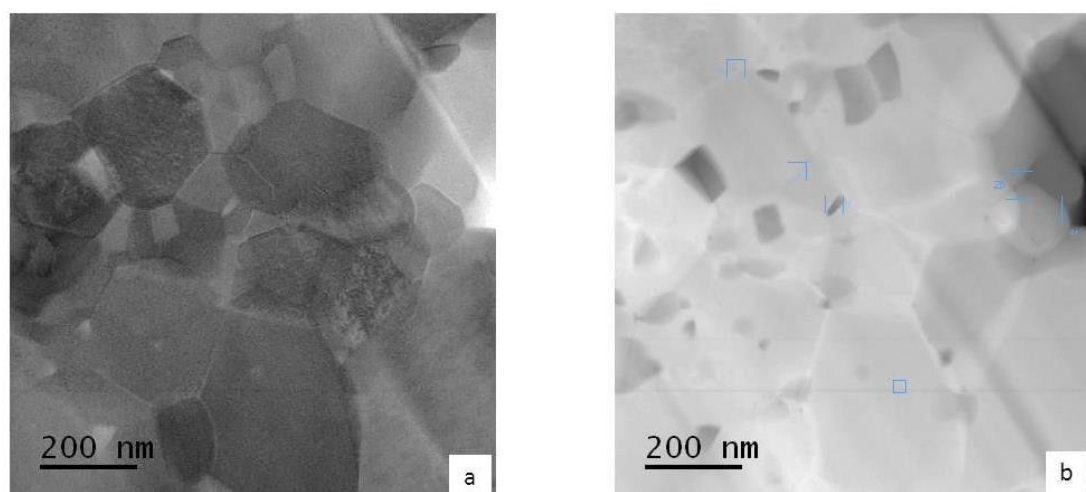


Figure V. 21 : Images STEM en champ clair et en champ sombre du composé ZnOAl_ALD_10c_850_120_P_m 1^{ère} étape de la lame mince étudiée

La lame mince semble très dense, il n'y a pas de porosité apparente. Les grains sont bien facettés, ce qui est caractéristique d'un matériau dense. La taille moyenne des grains mesurés

est de l'ordre de 200 nm. Sur cette lame mince, plusieurs joints de grains et point triple ont été étudiés par STEM et EELS.

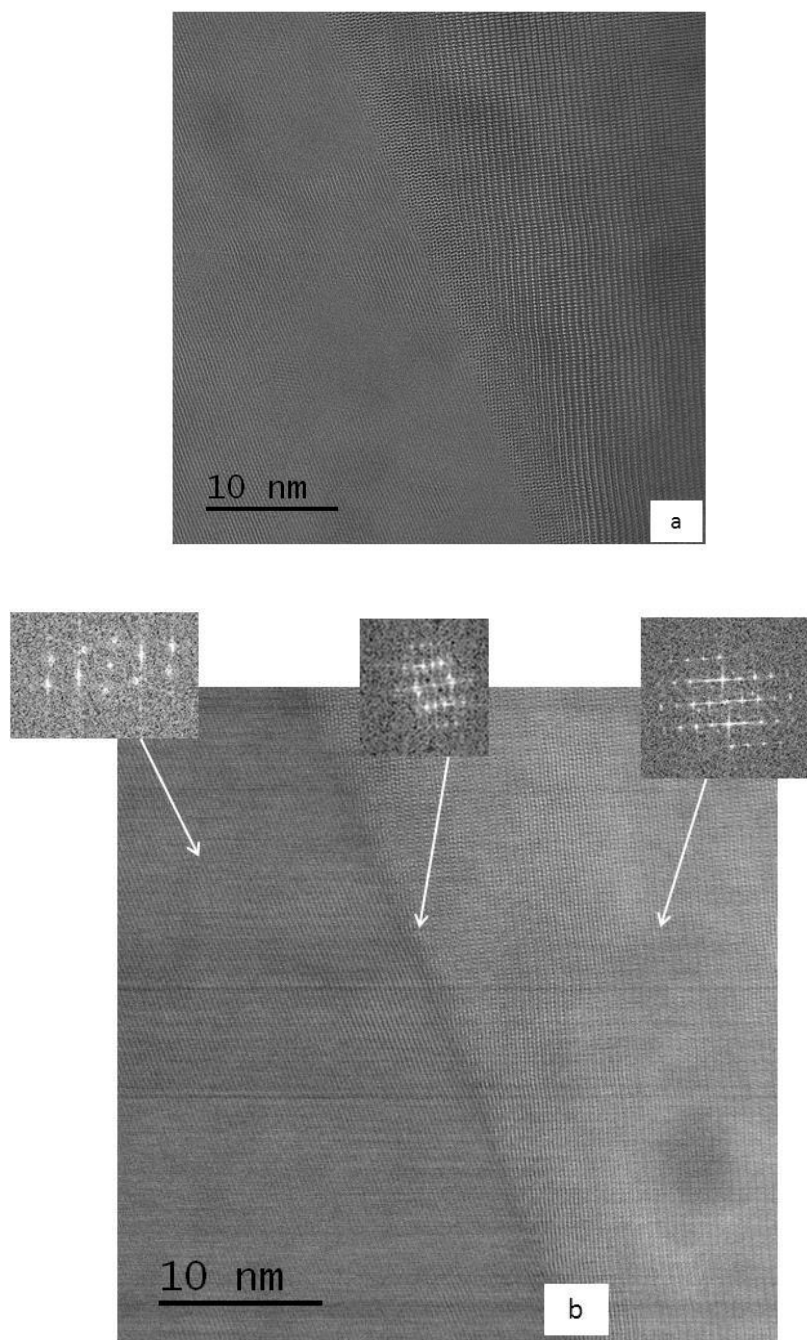


Figure V. 22 : Images STEM en champ clair (a) et en champ sombre (b) du composé ZnOAl_ALD_10c_850_120_P_m_1étape d'un joint de grains. Les différentes orientations cristallines localisées sont présentées en inset !;

La figure V.22 présente une image microscopique d'un joint de grains. A l'intersection des deux grains, une accommodation structurale est observable sur une largeur de 0,6 nm. La transformée de Fourier, réalisée sur les deux grains, montre des orientations cristallines différentes entre les deux grains. Au joint de grains, l'orientation observée correspond à la

« somme » de l'orientation des deux grains. Nous sommes donc en présence de deux grains d'orientation cristalline différente formant à leur interface une figure de moiré. L'absence de phase amorphe ainsi que la présence de ce moiré semble indiquer une interface fine entre les deux grains. Les analyses EELS (figure V.23) ne permettent pas de détecter l'aluminium présent en trop faible quantité pour ce type d'analyse.

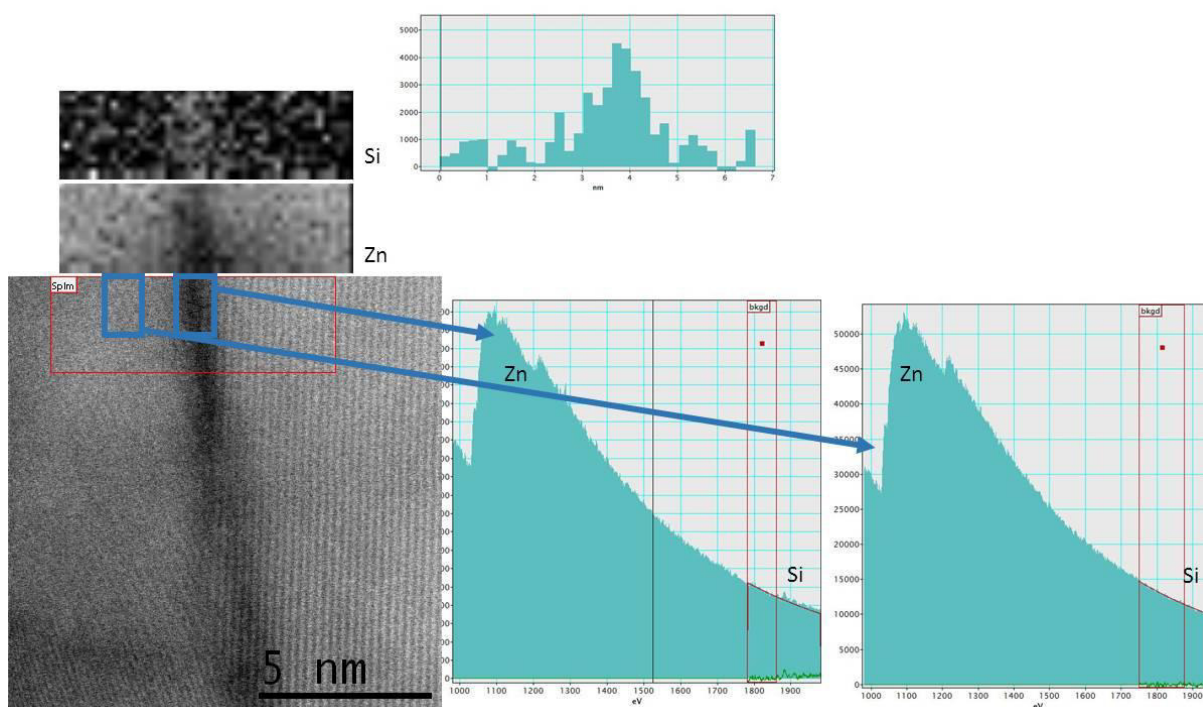


Figure V. 23 : Images STEM et analyses EELS associées d'un joint de grains du composé ZnOAl_ALD_10c_850_120_Pm_1étape

Néanmoins, la figure V.23 montre clairement l'absence de silicium au centre des grains. A l'interface entre les deux grains, le silicium est détecté par l'analyse EELS. Au regard de la distribution du silicium, cet élément est présent sur environ 3 nm de largeur ce qui est supérieur à la taille du joint de grain observé. Lors de la densification, il semble donc que le silicium ait diffusé des joints formés vers les grains.

V.3.4 DESCRIPTION CHIMIQUE DU MATERIAU DENSE PAR LA SONDE TOMOGRAPHIQUE

L'étude réalisée par STEM-EELS sur le composé ZnOAl_ALD_10c_850_120_Pm a été complétée par une étude par sonde tomographique. Dans le chapitre 2, nous avons décrit la technique de cet instrument. La pointe étudiée (figure V.24) présente à la fois des zones claires et des zones sombres qui peuvent être associées à des variations chimiques dans le composé.

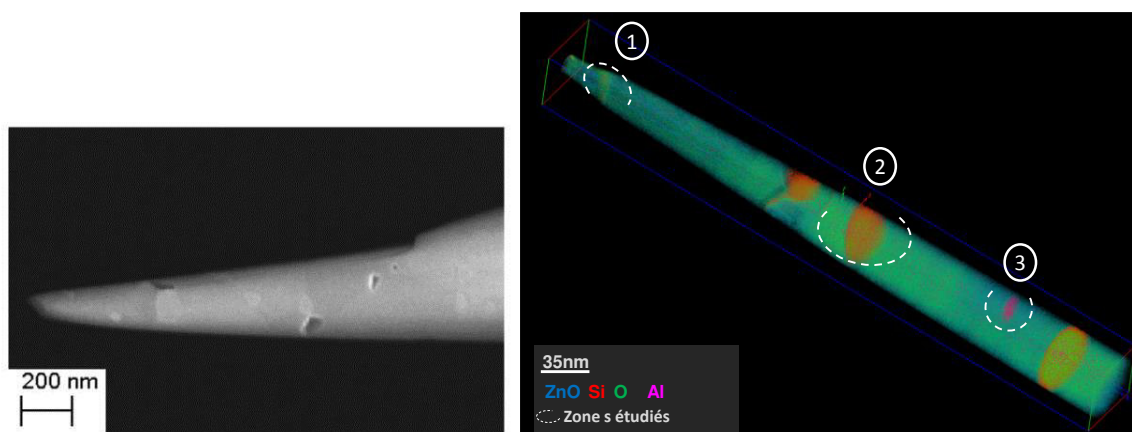


Figure V. 24 : Image MEB et reconstitution chimique de la pointe.

Nous pouvons observer des joints de grains, des grains de l'ordre de 200 nm accompagnés de grains beaucoup plus petits ainsi que de cavités. D'un point de vue chimique, l'analyse montre une teneur globale en aluminium de 2%. Cette valeur est identique à celle initialement introduite dans l'oxyde de zinc lors de sa synthèse. Le carbone n'a pas été détecté. La pointe présente une inhomogénéité chimique. Certaines zones semblent enrichies en silicium et d'autres en aluminium. L'étude de ces zones spécifiques a été approfondie ainsi que l'étude d'un joint de grains.

V.3.4.1 Etude d'un joint de grains

La figure V. 25 présente la reconstitution chimique de la zone n°1 représentative d'un joint de grains.

La spectrométrie de masse des espèces ionisées montre la variation de la concentration en espèces le long de la flèche présentée sur l'image reconstituée.

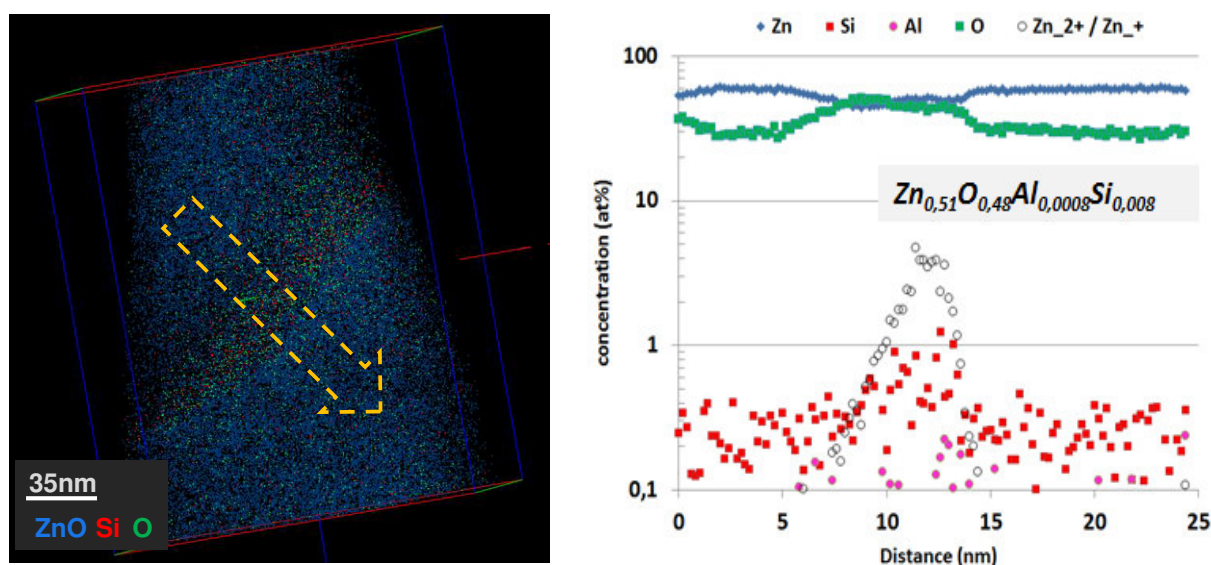


Figure V. 25 : Reconstitution d'un joint de grains par la sonde tomographique et profil de concentration obtenu par spectrométrie de masse dans le composé ZnOAl_ALD_10c_850_120_Pm

Il apparait clairement un enrichissement des joints de grains en oxygène (en vert) et silicium (rouge). La modulation de concentration en silicium au voisinage du joint de grains s'étend sur environ 12 nm. Ce domaine est trop étendu pour n'être qu'un joint de grains. En conséquence, nous pouvons affirmer que, bien que le silicium soit présent aux joints de grains, cette espèce diffuse en surface des grains considérés.

V.3.4.2 Etude des zones enrichies en silicium

La reconstitution 3D a permis de montrer des zones enrichies en silicium. Les spectres de masse associés à ces zones montrent la présence de toutes les espèces (Zn, Si ; O, Al) (figure V.26).

Cette zone ne s'enrichit pas seulement en silicium mais aussi en aluminium et oxygène au détriment du zinc dont la concentration diminue.

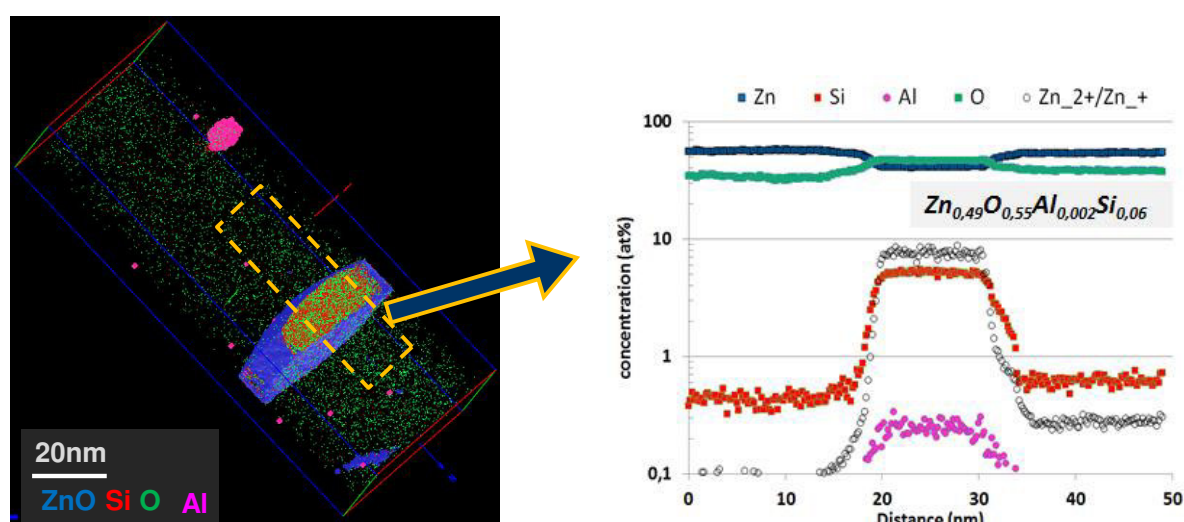


Figure V. 26 : Etude des zones enrichies en silicium de la pointe de ZnOAl_ALD_10c_850_120_Pm

Si nous regardons à présent la dispersion globale du silicium dans la pointe (figure V.27), le silicium est présent dans toute la pointe en quantité plus ou moins importante.

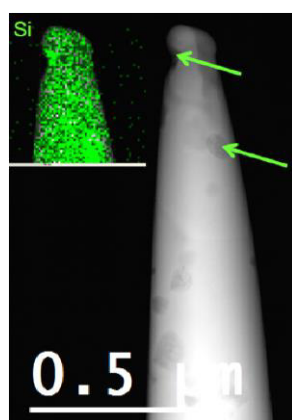


Figure V. 27 : Dispersion du silicium dans la pointe

Aux joints de grains, la quantité de silicium est estimée à 1% alors qu'elle n'est que de 0,5% dans les grains.

Par conséquent, la silice a permis à la fois de créer une interface aux joints de grains et de doper la matrice d'oxyde comme nous l'avions supposé à la suite de la caractérisation par diffraction des rayons X. De plus, la migration du silicium des joints de grains vers la matrice n'est pas homogène et entraîne la formation de grains enrichis en silicium et appauvris en zinc.

V.3.4.3 Etude des zones enrichies en aluminium

Comme dans le cas des zones enrichies en silicium, nous pouvons observer des zones enrichies en aluminium (figure V. 28).

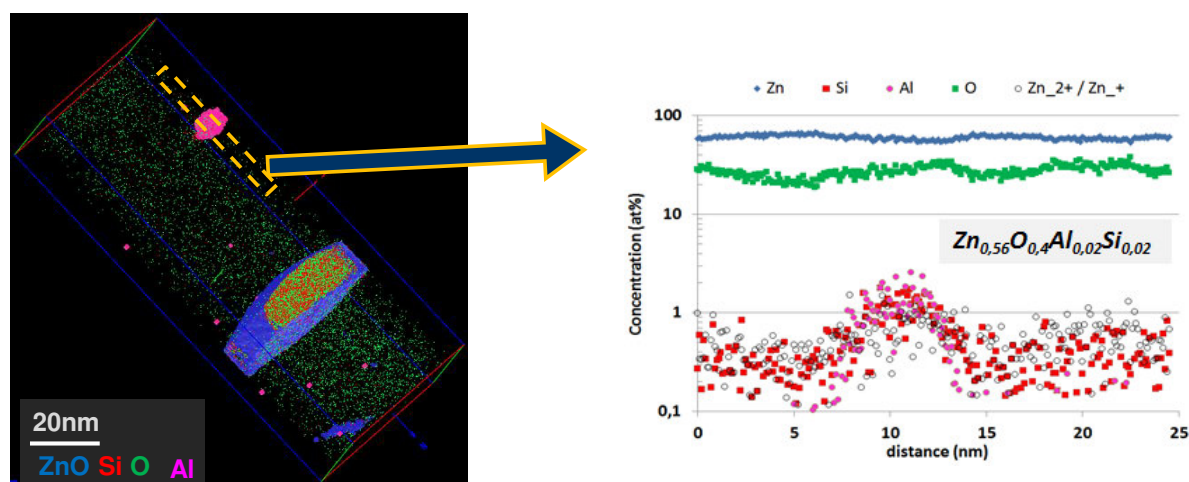


Figure V. 28 : Etude des zones enrichies en aluminium présentes dans la pointe de ZnOAl_ALD_10c_850_120_P_m

Dans ces zones, le silicium n'est pas présent. La quantité d'oxygène augmente tandis que celle du zinc diminue. Le composé étudié présente une concentration en aluminium globale inférieure à la limite de solubilité définie par Shirouzu [5] de 3‰. La présence de ces clusters enrichis en aluminium est donc surprenante. Afin de savoir si ces clusters disparaissent ou apparaissent sous l'effet du traitement thermique, un recuit complémentaire d'une semaine a été réalisé sous oxygène à 600°C. Aucun cluster sur une nouvelle pointe n'a été observé. Le traitement thermique ne semble donc pas influencer sur la formation de ces clusters. La quantité de clusters observée étant très faible sur la pointe non recuite, il reste difficile de conclure sur l'influence du traitement thermique sur la disparition de ces zones enrichies.

La synthèse par voie liquide permet d'obtenir théoriquement des matériaux plus homogènes que ceux obtenus par métallurgie des poudres. De plus, lorsque la limite de solubilité de l'aluminium dans l'oxyde de zinc est dépassée, une phase secondaire spinelle, ZnAl₂O₄, se forme [13-15]. Bien que ces clusters ne semblent pas avoir la composition de la spinelle, leur présence nous autorise à remettre en question la limite de solubilité de l'aluminium de 3‰ dans

l'oxyde de zinc proposée en 2007 par SIMS [5]. De plus, la composition chimique estimée de ces clusters indique qu'il est possible d'avoir des « zones » où l'oxyde de zinc peut être dopé à 2%. Le phénomène chimique qui conduit à la formation de ces zones enrichies n'est pas connu.

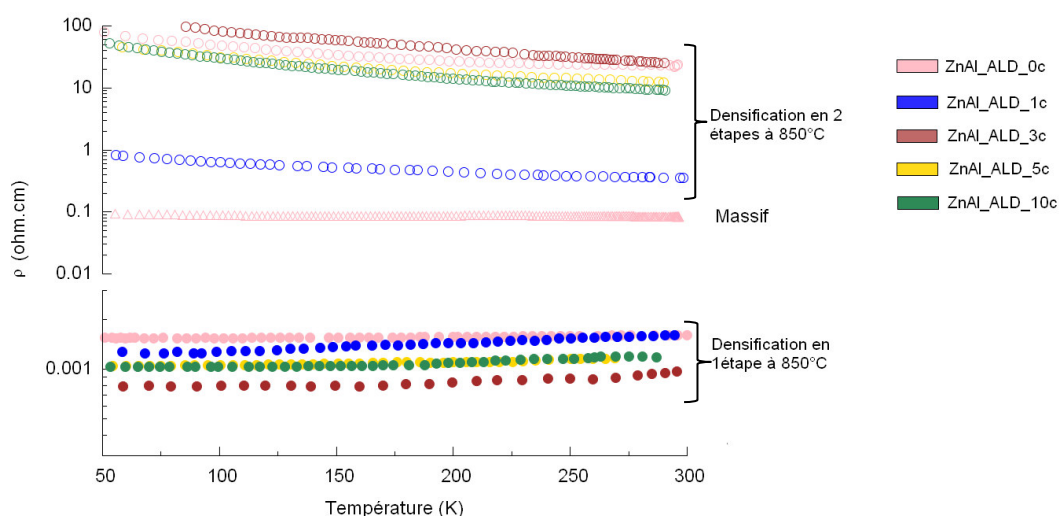
Les mécanismes de transport dans l'oxyde de zinc restent incompris. La présence de ces clusters enrichis offre une nouvelle possibilité d'expliquer les propriétés de transport de l'oxyde de zinc dopé. Il est en effet possible d'envisager des phénomènes physiques proches de ceux observés dans le cas d'une modulation de dopage [16]. Les porteurs de charges pourraient être séparés des grains fortement enrichis pour migrer vers les grains moins dopés. Cette séparation engendrerait une diminution de la diffusion des porteurs au bénéfice de leur mobilité. L'oxyde de zinc dopé pourrait être alors considéré comme un composite formé par un oxyde de zinc peu ou pas dopé dans lequel seraient présentes des nanoinclusions d'oxyde de zinc plus fortement dopées.

V.3.5 ETUDES DES PROPRIETES DE TRANSPORTS

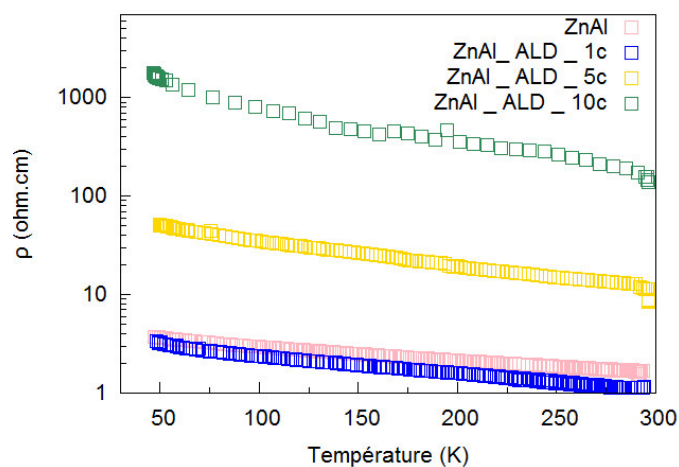
L'objet de mon travail était initialement de réaliser une étude approfondie des propriétés thermoélectriques des composites obtenus. Les composés obtenus ne sont pas d'une grande pureté. Ils présentent en effet des traces de graphite. Les propriétés de transport seront utilisées ici pour étudier l'impact de la présence du graphite dans le composé sur les propriétés de transport.

V.3.5.1 Mesures de résistivité

Les figures V.28 et V.29 présentent respectivement les mesures de résistivité des composites élaborés à 850°C (ZnAl_ALD_xc_850_1étape (cf. V.2.1) et ZnAl_ALD_xc_850_2étapes (cf. V.2.2)) et à 350°C (ZnAl_ALD_xc_380°_2étapes) lors du frittage par SPS. Ces mesures sont mises en parallèle avec les mesures obtenues pour le composé massif Zn_{0,998}Al_{0,002}O préparé dans les mêmes conditions de frittage.



**Figure V. 29 : Résistivité en fonction de la température des composites élaborés à 850°C
ZnAl_ALD_xc_850_1étape et ZnAl_ALD_xc_850_2étapes.**



**Figure V. 30 : Résistivité en fonction de la température des composites élaborés à 350°C
ZnAl_ALD_xc_350_2étapes**

Les propriétés obtenues pour les trois modes de frittage sont très différentes.

L'ordre de grandeur de la résistivité du composé massif est éloigné d'un facteur 100 de celui obtenu généralement pour ZnO dopé. Le composé massif densifié à 850 °C présente une densité inférieure à 90 %. Dans la littérature, aucune mesure référence pour le taux de dopage choisi ici n'est disponible. Néanmoins, des composés présentant un taux de dopage de 5‰ présentent des résistivités comprises entre 1 et 8 mΩ.cm suivant les atmosphères d'élaboration [13]. Il est probable que la médiocre densité et le faible taux de dopage de ce composé soient à l'origine de la résistivité élevée obtenue.

Dans un premier temps, intéressons-nous au composé initial ZnAl_ALD_0c. Le composé densifié en deux étapes présente une résistivité plus élevée que le composé massif de référence et supérieure à 1 Ω.cm quelle que soit la température de frittage. La diminution de la taille des cristallites a donc pour conséquence une augmentation de la résistivité du composé. L'augmentation de la résistivité avec la diminution des cristallites va dans le sens du phénomène déjà observé [17].

Le composé densifié en 1 étape présente quant à lui une résistivité très faible et inférieure au composé massif de l'ordre du mΩ.cm. Les valeurs de résistivité obtenues sont celles d'un composé fortement dopé élaboré sous argon. La contamination en graphite semble entraîner une modification des propriétés de transport électronique de l'oxyde de zinc. Cette modification n'est pas visible pour les composés obtenus en deux étapes. Les composés élaborés dans ces conditions ne sont pas denses. Il est alors probable que l'influence de la contamination soit cachée par ces faibles densités.

La présence de silicium au sein du composé semble avoir une influence sur la résistivité. Dans les composites ZnAl_ALD_xc_1étape, la présence de Si entraîne une diminution de la résistivité des matériaux. Cette diminution va dans le sens du dopage de l'oxyde de zinc par la silice observée par diffraction des rayons X et l'analyse de la sonde tomographique. Cette tendance est en accord avec celle qui a été décrite dans la littérature récemment [18].

En comparaison avec le composé non recouvert ZnAl_ALD_0c_2étapes, le composite ZnAl_ALD_1c_2étapes présente une résistivité plus faible. Au-delà d'un cycle de dépôt, la résistivité des composites augmente régulièrement avec la quantité de silicium. Nous aurions pu nous attendre à une diminution de la résistivité du fait du dopage supposé des composés après l'analyse par diffraction comme dans le cas des composés ZnAl_ALD_xc_1étape. L'augmentation de la résistivité avec la quantité de silicium peut s'expliquer en partie par la diminution de la densité des matériaux avec la quantité de silice déposée.

V.3.5.2 Mesures du coefficient Seebeck

Le coefficient Seebeck (figure V.31 et figure V.32) pour les composés issus du procédé en 1 étape présente une dépendance en température caractéristique d'un semi-conducteur dégénéré. Ce comportement est en accord avec le comportement métallique de la résistivité.

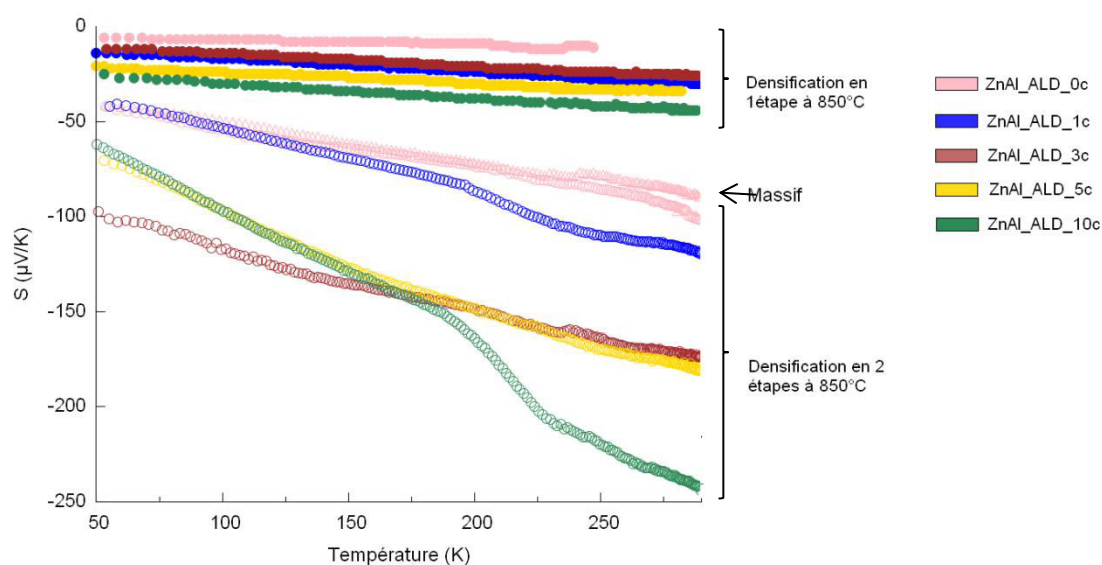
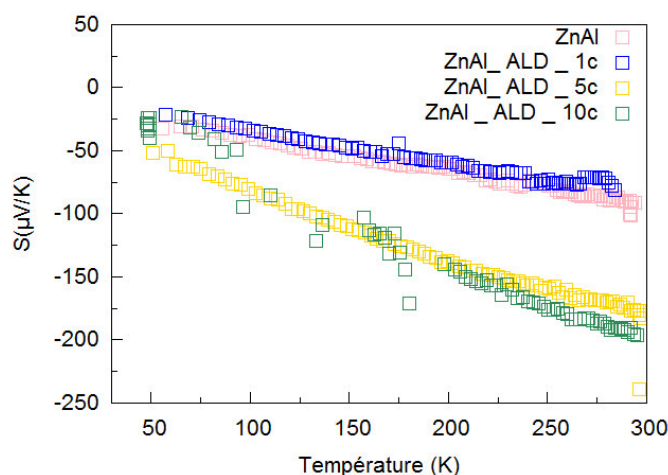


Figure V. 31 : Evolution du coefficient Seebeck avec la température des composites élaborés à 850°C ZnAl_ALD_xc_850_1étape et ZnAl_ALD_xc_850_2étapes



**Figure V. 32 : Evolution du coefficient Seebeck avec la température des composites élaborés à 350°C
ZnAl_ALD_xc_350_2étapes**

La valeur du coefficient Seebeck pour les composés initiaux est assez différente en fonction du procédé de frittage utilisé. Ainsi, à température ambiante, le composé ZnAl_ALD_0c_850_1étape présente un coefficient Seebeck d'environ $-20\mu\text{V/K}$ contre $-110\mu\text{V/K}$ pour ZnAl_ALD_0c_850_2étapes et $-90\mu\text{V/K}$ pour ZnAl_ALD_0c_350_2étapes.

Le pouvoir thermoélectrique des composés non recouvert pour les procédés en 2 étapes ($\approx 60\mu\text{V/K}$) est proche de celui obtenu pour le composé massif de référence. Le composite ZnAl_ALD_1c_2étapes présente un pouvoir thermoélectrique plus faible que le composé initial. Au-delà d'un cycle de dépôt, la valeur absolue de S des composites augmente avec la quantité de silicium. Cette évolution suit celle de la résistivité.

Le pouvoir thermoélectrique obtenu pour le procédé en une étape est très faible et n'a jamais été obtenue dans la littérature. Le pouvoir thermoélectrique pour ce procédé de frittage augmente avec la teneur en silicium.

Il est difficile de conclure sur les mesures du coefficient Seebeck. Nous pouvons considérer que nos composés sont des composites à trois constituants, l'oxyde de zinc dopé en aluminium et silicium, le graphite et la silice. Le coefficient Seebeck d'un composite dépend de la proportion de chaque phase et de la répartition de chaque phase. Néanmoins, la faible valeur de pouvoir thermoélectrique des composés issus du procédé en une étape confirme une contamination des échantillons.

V.3.5.3 Mesures des porteurs de charges

Les mesures de résistivité et coefficient Seebeck, nous ont permis d'établir que la contamination lors du procédé de frittage avait une incidence sur les propriétés de transport des composés ZnAl_ALD_xc_850_1étape. Des mesures d'effet Hall (tableau V.4) ont été réalisées afin d'étudier l'évolution du nombre de porteurs de charge avec la quantité de silice.

	ZnAl_ALD_0c	ZnAl_ALD_1c	ZnAl_ALD_5c	ZnAl_ALD_10c
Nombre de porteurs (cm ⁻³)	1,6 10 ²⁰	1,7 10 ²⁰	1,7 10 ²⁰	1,4 10 ²⁰
Mobilité à 300K	26			30

Tableau V. 4 : Evolution du nombre de porteurs de charge et de leur mobilité avec la quantité de silice pour des composites préparés par voie ALD

Il n'y a pas d'évolution du nombre de porteurs de charge avec la quantité de silicium. De plus, la mobilité des porteurs n'évolue pas. L'ordre de grandeur de 10²⁰ porteurs.cm⁻³ est très supérieur au nombre de porteurs attendus (4 10¹⁹ porteurs.cm⁻³). La contamination au graphite semble entraîner une modification du nombre de porteurs qui nous empêche d'étudier formellement l'impact du dopage en silicium observé sur le nombre de porteurs de charge et leurs mobilités.

V.3.5.4 Etude de la diffusivité thermique en température

Un des objectifs de cette étude était de diminuer la conductivité thermique par la nanostructuration. La figure V.32 présente les diffusivités thermiques pour les différents composés élaborés.

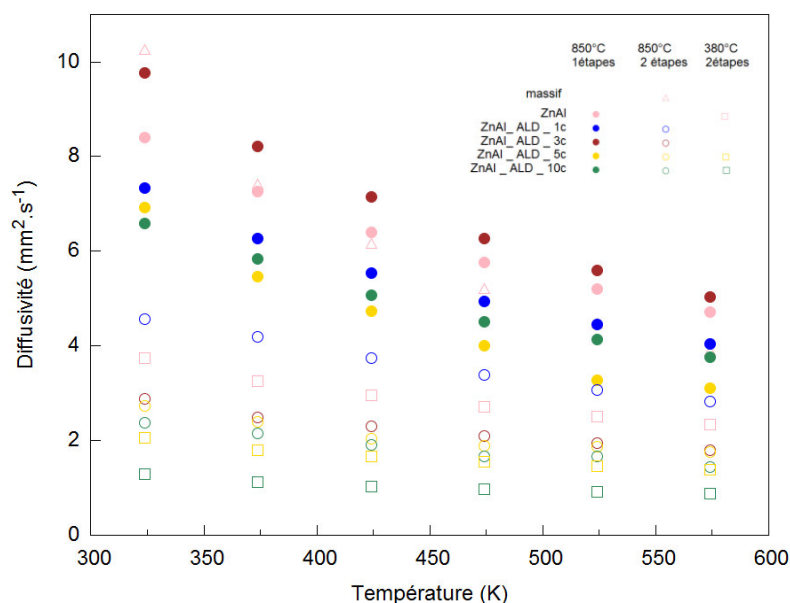


Figure V.33 : Evolution de la diffusivité en fonction des procédés de frittage pour les composés ZnAl_ALD_xc

En comparant les composés dont les densités sont proches et de même nature (ZnAl_ALD_0c, ZnAl_ALD_1c et le composé massif), plusieurs tendances se dégagent de ces mesures.

La densification en une étape présente des diffusivités du même ordre de grandeur que celle du composé massif et supérieure aux composés préparés en deux étapes. Cette variation de

diffusivité peut s'expliquer par la présence de macroporosités formées lors du frittage en deux étapes entraînant une faible densité.

Il semble que les composés frittés en deux étapes à 380°C présentent des diffusivités inférieures à celles des composés préparés à 850°C. La taille des grains des composés frittés à 380°C est plus faible qu'à 850°C alors que leurs densités relatives sont proches. La différence de tailles de grains semble à l'origine de cette diminution de la conductivité thermique.

L'addition de silice dans le matériau tend à diminuer la conductivité thermique. Cette tendance peut s'expliquer, d'une part par la diminution de la taille de grains qui augmente le nombre d'interfaces et ainsi la diffusion des phonons, et d'autre part par une densité moindre.

Des mesures en température, effectuées sur le bâti de mesure construit au cours de cette thèse et présenté dans l'annexe 4, ont été réalisées sur les composites densifiés en une étape. En raison du manque de pertinence de ces mesures, les résultats ne seront pas présentés ici. Néanmoins, après 10 jours sous différentes atmosphères et différents cyclages jusqu'à 600°C, la microstructure ne semble pas avoir évolué.

V.4 CONCLUSIONS

Ce chapitre a eu pour objectif de décrire l'étude réalisée sur des composites ZnO-SiO₂. Dans un premier temps, le recouvrement par la silice des nanoparticules d'oxyde de zinc élaborées dans le chapitre précédent a été effectué par deux méthodes : la voie ALD et la méthode Stöber. La voie ALD permet de déposer des épaisseurs de silice inférieures à la méthode Stöber. L'étude du comportement en température de ces matériaux par diffraction des rayons X a permis de confirmer l'effet limitant de la silice de la croissance cristalline de ZnO. Ces composés ont été densifiés suivant trois procédés de frittage : frittage à haute température en une ou deux étapes et frittage à basse température associé à une haute pression en deux étapes. Chaque procédé présente à la fois ses avantages et inconvénients. Quel que soit le procédé utilisé, les échantillons obtenus sont contaminés par du graphite. Les propriétés de transport sont principalement impactées pour les échantillons élaborés en une étape. Bien que les échantillons densifiés en deux étapes contiennent du graphite, les propriétés de transport sont similaires à celles du composé massif. Le procédé de frittage en deux étapes semble limiter la contamination en graphite ce qui diminue grandement l'impact sur les propriétés de transport. L'objectif fixé de diminuer la conductivité thermique des matériaux par la nanostructuration a été atteint. Un dopage par le silicium de l'oxyde de zinc a été démontré. Bien que cela ait été démontré dans les films minces, ce résultat est nouveau pour les matériaux 3D.

Enfin, le résultat le plus important de ce chapitre reste la remise en cause de la limite de solubilité de 3% définie depuis 1997 dans la littérature. La présence de clusters d'oxyde de zinc fortement dopé en aluminium permet d'envisager de nouvelles pistes quant au mécanisme de transport dans l'oxyde de zinc.

BIBLIOGRAPHIE

1. Senda, T. and R.C. Bradt, Grain Growth in Sintered ZnO and ZnO-Bi₂O₃ Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, 73(1), p. 106-114.
2. Senda, T. and R.C. Bradt, Grain Growth of Zinc Oxide During the Sintering of Zinc Oxide—Antimony Oxide Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, 74(6), p. 1296-1302.
3. Roy, T.K., et al., Effect of silica doping on the densification and grain growth in zinc oxide. *Ceramics International*, 2011, 37(7), p. 2679-2687.
4. Roy, T.K. and A. Ghosh, Sintering and grain growth kinetics in undoped and silica doped zinc oxide ceramics, *Ceramics International*, 2014, 40(7, Part B), p. 10755-10766.
5. Shirouzu, K., et al., Distribution and Solubility Limit of Al in Al₂O₃-Doped ZnO Sintered Body, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2007, 115(1340), p. 254-258.
6. Stöber, W., A. Fink, and E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, 26(1), p. 62-69.
7. Hatton, B., et al., Low-temperature synthesis of nanoscale silica multilayers - atomic layer deposition in a test tube, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(29), p. 6009-6013.
8. Hadis Morkoç, Ü.Ö., *Zinc Oxide, Fundamentals, Materials and Device Technology*, 2009.
9. Khan, A., X-ray determination of thermal expansion of zinc oxide. *Acta Crystallographica Section A*, 1968, 24(3), p. 403.
10. Shannon, R.D. and C.T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Crystallographica Section B*, 1969, 25(5), p. 925-946.
11. Bernard-Granger, G., N. Monchalán, and C. Guizard, Sintering of ceramic powders: Determination of the densification and grain growth mechanisms from the "grain size/relative density" trajectory. *Scripta Materialia*, 2007, 57(2), p. 137-140.
12. Morita, K., et al., Spectroscopic study of the discoloration of transparent MgAl₂O₄ spinel fabricated by spark-plasma-sintering (SPS) processing, *Acta Materialia*, 2015, 84(0), p. 9-19.
13. Berardan, D., C. Bly, and N. Dragoë, Influence of the Preparation Conditions on the Thermoelectric Properties of Al-Doped ZnO, *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(8), p. 2352-2358.
14. Jood, P., et al., Al-Doped Zinc Oxide Nanocomposites with Enhanced Thermoelectric Properties. *Nano Letters*, 2011, 11(10), p. 4337-4342.
15. Han, J., P.Q. Mantas, and A.M.R. Senos, Densification and grain growth of Al-doped ZnO, *Journal of Materials Research*, 2001, 16(02), p. 459-468.
16. Zebarjadi, M., et al., Power Factor Enhancement by Modulation Doping in Bulk Nanocomposites, *Nano Letters*, 2011, 11(6), p. 2225-2230.
17. Kinemuchi, Y., et al., Thermoelectric Properties of Nanograined ZnO. *Journal of Electronic Materials*, 2010, 39(9), p. 2059-2063.
18. Rashidi, N., et al., Highly conducting and optically transparent Si-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(42), p. 6960-6969.

Conclusions et Perspectives

Depuis les vingt-cinq dernières années, la politique mondiale sur la maîtrise environnementale a entraîné un regain d'intérêt pour les matériaux thermoélectriques. La communauté scientifique s'attache particulièrement à la compréhension des phénomènes physiques et la recherche de nouveaux matériaux (clathrates, skutterudites, polymères, oxydes...). Les oxydes, dont le domaine d'application est à haute température, présentent une non toxicité ainsi qu'une stabilité sous air, contrairement aux composés intermétalliques. Il est à présent admis par la communauté que la baisse de dimensionnalité est une méthode pour améliorer les performances des matériaux déjà connus. Néanmoins, les systèmes de basse dimension semblent difficilement utilisables à haute température en raison de l'évolution de la microstructure avec la température et par conséquent de leurs propriétés de transport.

C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés à l'étude de nanocomposites à base d'oxyde de zinc. Dans ce manuscrit, nous nous sommes attachés à décrire la synthèse de l'oxyde de zinc par voie polyol, la modification de surface de ces composés ainsi que l'étude de la densification par SPS du ZnO et des composites. Quelques mesures de transport ont par ailleurs été réalisées.

Nous avons effectué de nombreux essais afin d'optimiser la synthèse de nanoparticules par voie polyol. L'influence des paramètres de synthèse (température, surfactant, taux d'hydrolyse, solvant, pH) a été étudiée. Nous avons pu mettre en évidence que l'utilisation du SDS comme surfactant n'était pas envisageable pour nos applications. Nous avons obtenu en présence d'acide carboxylique des cristallites d'oxydes bien cristallisés, de forme majoritairement triangulaire et de taille moyenne 8 nm. Lorsque l'acide carboxylique utilisé est l'ABA, ces particules se regroupent sous forme de sphères organisées de tailles variables en fonction de la quantité de surfactant utilisée. La formation de ces sphères a pu être évitée en réalisant une hydrolyse basique ou en utilisant l'acide benzoïque comme surfactant. Nous avons de plus mis en évidence que l'augmentation du taux de dopage de ces nanoparticules diminuait la cristallinité du composé. La modification de surface de l'oxyde de zinc dopé à 0,2% par de la silice a été réalisée sur des composés préalablement synthétisés en présence d'AB puis traités thermiquement. Deux voies de synthèse, la synthèse ALD et la synthèse par voie Stöber, ont été utilisées. La voie ALD a permis de déposer des épaisseurs de silice inférieures à la méthode Stöber. L'effet limitant de la silice sur la croissance cristalline des poudres de ZnO a été mis en évidence par diffraction des rayons X en fonction de la température.

Les études de densification par SPS ont été réalisées sur l'oxyde de zinc, principalement ceux présentant une forme agglomérée, et les composites. Nous avons mis en évidence l'importance de la pression appliquée, du choix de la vitesse de rampe et du moment d'application de la pression sur la cinétique de frittage. L'augmentation de la vitesse de chauffage entraîne une augmentation de la densité au détriment de la microstructure qui semble plus hétérogène. La mise sous pression au cours de la montée en température permet

d'obtenir des densités plus élevées que la mise sous pression sur le plateau de frittage. Il est alors possible d'abaisser la température de frittage et ainsi limiter la croissance des grains. La taille minimale des grains de ZnO obtenus est de 75 nm pour des densités supérieures à 90%. Nous avons pu par ailleurs mettre en évidence que la superstructure sous forme de sphère était favorable à la densification de nos poudres.

Trois procédés de frittage ont été testés pour la densification de nos composés : le frittage à haute température en une ou deux étapes et le frittage à basse température associé à une haute pression en deux étapes. Pour chaque cas étudié, les échantillons obtenus sont contaminés par du graphite dont la provenance semble être à la fois le procédé de frittage en lui-même et l'échantillon au départ. Ce graphite entraîne une modification des propriétés de transport électronique du composé. Les composés issus de la densification en une étape sont principalement impactés. Nous avons montré que le procédé de frittage en deux étapes semblait limiter la contamination en graphite. Ce procédé engendre néanmoins une agglomération néfaste pour la densification. Les composés obtenus ne sont pas denses. De plus, nous avons établi que le dépôt en surface de silice permettait de limiter la croissance cristalline de l'oxyde de zinc entraînant une diminution de la conductivité thermique avec l'augmentation du taux de silice.

Bien que les propriétés thermoélectriques n'aient pu être réellement caractérisées en raison de la contamination en graphite, cette étude a démontré l'existence réelle d'un dopage par le silicium de l'oxyde de zinc. De plus, la présence de clusters de composition estimée $\text{Zn}_{0,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}$ dans la matrice d'oxyde de zinc indique une solubilité de l'aluminium inférieure à 0,2%. En raison de la présence de ces clusters, nous avons pu émettre l'hypothèse que les bonnes propriétés des oxydes de zinc dopés pouvaient avoir pour origine un transfert de charge entre les zones fortement dopées vers les zones moins dopées au sein des matériaux. Afin de chercher à comprendre la formation de ces clusters, il est envisageable de réaliser des échantillons dont le dopage en aluminium s'étalerait dans une gamme de 0 à 0,5%. Après densification chaque échantillon devrait être étudié à la sonde tomographique. Cette étude permettrait de déterminer à partir de quelle concentration en aluminium la formation de ces clusters a lieu. Ces résultats devraient être mis en parallèle avec des mesures de transport afin d'évaluer l'impact de la concentration en clusters sur les propriétés de transport (résistivité, Seebeck ou encore la mobilité des porteurs).

L'utilisation du SPS pour densifier des matériaux thermoélectriques est courante. L'impact de la contamination observée lors du frittage sur les propriétés de transport semble différent suivant les paramètres de frittage utilisés. Par conséquent, il serait intéressant de poursuivre cette étude en réalisant une étude systématique des paramètres de frittage sur la contamination en carbone de ZnO non dopé massif et nanométrique. L'impact de la contamination au carbone pourra être évalué par des mesures de porteurs de charge et de résistivité. L'évolution de ces propriétés devra être étudiée avant et après recuit sous oxygène.

De plus, les propriétés thermoélectriques de ces composites n'ont pas été réellement évaluées. Il serait nécessaire de reprendre l'étude en réalisant des synthèses d'oxyde de zinc n'utilisant pas de composés organiques, par exemple la synthèse par précipitation. La densification par SPS en comparaison au frittage conventionnel devra être réalisée. Les propriétés de transport des composés obtenus pourront alors être étudiées à basse et haute température. Les mesures à haute température devront se concentrer sur l'impact de l'atmosphère sur les propriétés de ces composites et sur la stabilité de la microstructure.

Enfin, lors des synthèses de l'oxyde de zinc, nous avons mis en évidence la possibilité d'avoir en surface des nanoparticules de ZnO, l'acide aminobenzoïque. Procéder à la polymérisation de surface de ces composés peut être une voie de recherche à explorer pour la suite de cette étude.

ANNEXES

Annexe 1 : Synthèses par précipitation dans la littérature.

Annexe 2 : Synthèses par voie polyol dans la littérature.

Annexe 3 : Elaboration du composé $\text{Zn}_{0,998}\text{Al}_{0,002}\text{O}$ massif.

Annexe 4 : Bâti de mesure haute température.

ANNEXE 1 : SYNTHESES PAR PRECIPITATION DANS LA LITTERATURE

Solvant	Précurseur de Zinc et dopants	Base utilisée	Conditions opératoires	Taille des cristallites obtenues	Références
H ₂ O	Nitrate de zinc hexahydrate, Nitrate de nickel hexahydrate	carbonate de sodium, hydroxyde de sodium solution à pH 4,6	TA, mélange pendant 2h, séchage pendant 2h à 80°C, traitement à 500°C	27-37 nm	[1]
H ₂ O	Nitrate de zinc hexahydrate 1M	NaOH 4M		Plaquettes 20 nm	[2]
H ₂ O	Zn(SO ₄)	NaOH (pH= 5,6)	60°C – 2h	33-40nm sphérique	[3]
H ₂ O	Chlorure de zinc	NH ₄ OH		10 nm	[4]
Mélange éthanol/H ₂ O 50/50	Acétate de zinc dihydrate Chlorure de dysprosium, hexahydrate	NaOH – pH = 9	PVP comme surfactant -90°C – 12h	15-20 nm	[5]
Ethanol/DMF	Acétate de zinc dihydrate	KOH/ acétate d'éthyle	TA- suivi d'un traitement thermique entre 500°C-1000°C	4-5nm avant traitement thermique	[6]
Ethanol	Acétate de zinc dihydrate	LiOH	0°C/ 1 semaine	3-5 nm	[7]
Ethanol	Acétate de zinc dihydrate	NaOH (0,025-0,2 mol)	60°C, pH=8 agité pendant 30 min puis repos pendant 5h- Calcination finale à 500°C pendant 1h		[8]
Ethanol	Nitrate de zinc 0,5M à 60°C	0,5M NH ₃ , H ₂ O	Zn ²⁺ /OH ⁻ =1/6,25	5nm légèrement anisotrope	[9]
Méthanol	Acétate de zinc dihydrate 0,04-0,08M	KOH	60°C/ 2h concentration puis 0°C/1nuit plusieurs fois	5 nm	[10]

ANNEXE 2: SYNTHESES PAR VOIE POLYOL DANS LA LITTERATURE

Solvant	Precurseur	Surfactant	Température	Temps de synthèse	Taille des cristallites	Forme des particules	Références
DEG	Acétate de zinc dihydrate (0,01mM-0,1M)		120°C (4°C/min)		4-18 nm	Sphérique	[11]
DEG	Acétate de zinc dihydrate (0,1M-0,4M)	polyvinylpyrrolidone, Mw= 10000g/mol	180°C (7,5°C/min)	30 min		Forme bâtonnet	[12]
1,3-propanediol	Acétate de zinc dihydrate aluminium nitrate hexahydrate= $7,5 \times 10^{-3}$ M		160°C	1h	4-7 nm	Sphérique	[13]
DEG	Acétate de zinc dihydrate (60mg dans 50mL)	polyvinylpyrrolidone, Mw= 55000g/mol ou 10000 g/mol	150-180°C	37-90 min	60 nm	Sphérique	[14]
DEG	Acétate de zinc dihydrate	Aucun	150-220°C		10 nm 8 nm	Irrégulière/ ou agrégats de nanoparticules Sphérique agrégée Bâton	[15, 16]

		bovine serum albumin			22x11 nm		
		SDS			14 ou 32x8 nm	Sphérique ou	
		TOPO				Bâton	
		Brij-76			82x11 nm	carré	
DEG	Acétate de zinc dihydrate (0,04M-0,1M)		190°C		4-10nm	Non définie	[17]
DEG	Acétate de zinc dihydrate LiOH ou KOH ou NaOH		180-190°C	1h	26-65 nm		[18]
DEG	Acétate de zinc dihydrate Sel de gallium		170°C	1h		Agrégat sphérique de particules de 10nm	[19]
EG DEG	Acétate de zinc		160°C	12h	19 nm 38nm + 67 nm	Sphérique Sphérique+bâton	[20]

TEG					68 nm	Diamant	
DEG	Acétate de zinc						
EG			100-245°C	4h	16-40 nm	Sphérique à 100°C	
Ou 1,2 - propane diol	NaOH ou (Na(OAc),3H ₂ O)					Bâtonnet à 245°C	[21]
EG, DEG, TEG	Acétate de zinc dihydrate						
glycérol		100- 200	30 min	10 nm		Agrégat sphérique de particules de 10nm	[22]

ANNEXE 3: ELABORATION DU COMPOSE

$\text{Zn}_{0,998}\text{Al}_{0,002}\text{O}$ MASSIF

Synthèse de la poudre initiale :

La teneur en aluminium étant faible, la poudre de $\text{Zn}_{0,998}\text{Al}_{0,002}\text{O}$ est préparée par dilution d'un mélange de poudre permettant d'obtenir un composé $\text{Zn}_{0,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}$.

5,045 g de ZnO et 0,063g d' Al_2O_3 sont placés dans une jarre en agate de 50 mL en agate contenant 3 billes en agate de 1 cm de diamètre et 3 autres billes de 2 cm de diamètre. Les poudres sont mélangées pendant 30 minutes à une vitesse d'environ 200 tours/min.

La poudre est récupérée. 0,5g de poudre est de nouveau mélangé avec 4,5 g de ZnO dans les mêmes conditions.

La poudre est mise sous forme de pastille par pression uniaxiale manuellement puis placée dans un four à 1200°C sous air pendant 24h.

Les pastilles sont alors broyées.

Densification par SPS:

1,2 g de la poudre broyée sont placés dans la matrice de diamètre 10mm du SPS préalablement recouverte de papyex et d'une feuille d'argent. Le cycle de température et de pression est décrit dans la figure 1. La densification est réalisée sous vide dynamique à 850 °C. La montée en température est réalisée en deux étapes en appliquant une vitesse de montée de 100 °C/min. Dans un premier temps, seule la pression de maintien de la matrice, soit 33 MPa, est appliquée jusqu'à 200 °C. Le composé est maintenu à cette température pendant 5 minutes. Les montées en température et en pression sont ensuite réalisées conjointement pour atteindre respectivement une température de 850 °C et une pression de 120 MPa. La température et la pression sont maintenues pendant 5 minutes. Toutes deux sont ensuite descendues conjointement.

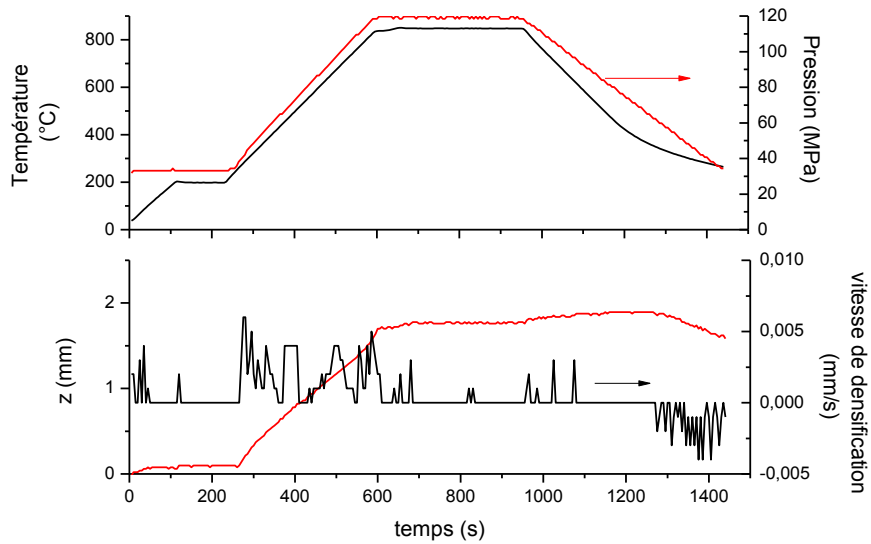


Figure 1 : Profil de densification du matériau massif

Le composé obtenu présente une densité géométrique de 85%. La microscopie montre des tailles de grains supérieures au micron comme le montre la microstructure présentée à la figure 2.

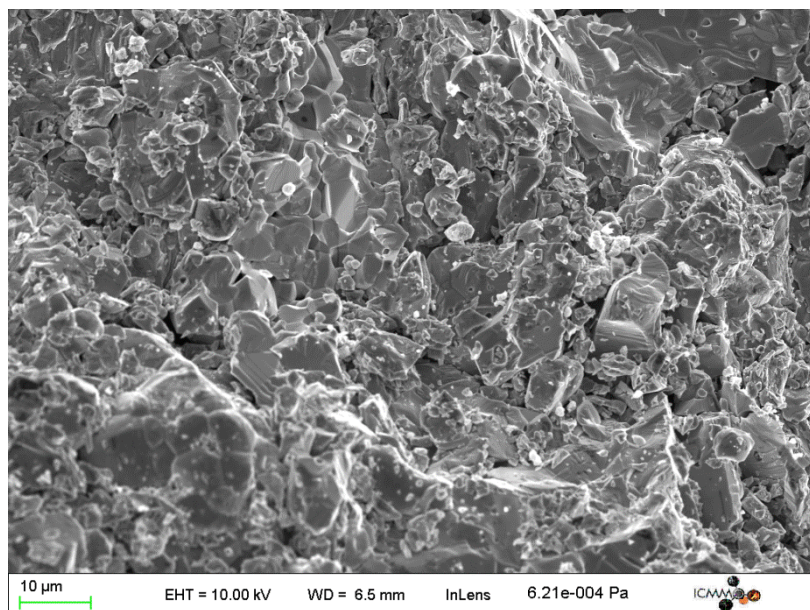


Figure 2 : Microstructure du matériau $\text{Zn}_{0,998}\text{Al}_{0,002}\text{O}$ massif après densification SPS

BIBLIOGRAPHIE DES ANNEXES 1-3

1. Gopalakrishnan, R. and S. Muthukumaran, Nanostructure, optical and photoluminescence properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ nanoclusters by co-precipitation method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2013, 24(4), p. 1069-1080.
2. Díaz-Chao, P., et al., Textured Al-doped ZnO ceramics with isotropic grains. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34(16), p. 4247-4256.
3. Kawano, T. and H. Imai, Fabrication of ZnO Nanoparticles with Various Aspect Ratios through Acidic and Basic Routes. *Crystal Growth & Design*, 2006, 6(4), p. 1054-1056.
4. Shinde, K.P., et al., Study of effect of planetary ball milling on ZnO nanopowder synthesized by co-precipitation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 617, p. 404-407.
5. Jayachandriaiah, C., et al., Influence of Dy dopant on structural and photoluminescence of Dy-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 623, p. 248-254.
6. Otal, E.H., et al., Structural characterization and EXAFS wavelet analysis of Yb doped ZnO by wet chemistry route. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 622, p. 115-120.
7. Meulenkamp, E.A., Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(29), p. 5566-5572.
8. Cao, H.L. & al , Shape- and size-controlled synthesis of nanometre ZnO from a simple solution route at room temperature. *Nanotechnology*, 2006, 17(15), p. 3632.
9. Wang, H., et al., Synthesis, characterization, and electrical conductivity of ZnO with different morphologies, *Powder Technology*, 2013, 239, p. 266-271.
10. Sun, D., H.-J. Sue, and N. Miyatake, Optical Properties of ZnO Quantum Dots in Epoxy with Controlled Dispersion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(41): p. 16002-16010.
11. Irimpan, L., et al., Size dependent fluorescence spectroscopy of nanocolloids of ZnO. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102(6), p. 063524.
12. Lee, S., et al., ZnO nanoparticles with controlled shapes and sizes prepared using a simple polyol synthesis. *Superlattices and Microstructures*, 2008, 43(4), p. 330-339.
13. Mezni, A., et al., Facile synthesis of ZnO nanocrystals in polyol. *Materials Letters*, 2012, 86, p. 153-156.
14. Izu, N., et al., Polyol synthesis of Al-doped ZnO spherical nanoparticles and their UV–vis–NIR absorption properties. *Ceramics International*, 2014, 40(6), p. 8775-8781.
15. Brayner, R., et al., Toxicological Impact Studies Based on Escherichia coli Bacteria in Ultrafine ZnO Nanoparticles Colloidal Medium. *Nano Letters*, 2006, 6(4): p. 866-870.
16. Brayner, R., et al., ZnO Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Ecotoxicological Studies. *Langmuir*, 2010, 26(9), p. 6522-6528.
17. Bouropoulos, N., et al., ZnO controllable sized quantum dots produced by polyol method: An experimental and theoretical study. *Materials Letters*, 2008, 62(20), p. 3533-3535.
18. Anžlovar, A., et al., Impact of Inorganic Hydroxides on ZnO Nanoparticle Formation and Morphology. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(9), p. 4262-4269.
19. Trenque, I., et al., Establishment of the correlation law between electron density, infrared absorption and doping concentration in Ga^{3+} -doped ZnO. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48(3), p. 1155-1159.
20. Chieng, B.W. and Y.Y. Loo, Synthesis of ZnO nanoparticles by modified polyol method. *Materials Letters*, 2012, 73, p. 78-82.
21. Dakhlouai, A., et al., Synthesis, characterization and optical properties of ZnO nanoparticles with controlled size and morphology. *Journal of Crystal Growth*, 2009, 311(16): p. 3989-3996.
22. Jézéquel, D., et al., Submicrometer zinc oxide particles: Elaboration in polyol medium and morphological characteristics, *Journal of Materials Research*, 1995, 10(01), p. 77-83

ANNEXE 4 : BATI DE MESURES HAUTE TEMPERATURE

Nous avons vu dans le premier chapitre de cette thèse que les oxydes étaient de potentiels bons composés thermoélectriques à hautes températures. Les oxydes présentent des stabilités toutes relatives à haute température par la modification de la non stœchiométrie des oxydes. Afin de comprendre le vrai potentiel des matériaux étudiés, il est nécessaire de mesurer les propriétés de ces derniers dans des conditions réelles d'utilisation, sous air notamment. Pour cela, nous avons conçu un appareil permettant de mesurer les propriétés de transport sous atmosphère contrôlée. La conception de cet appareil fait partie intégrante de ce travail de thèse.

Cet instrument de mesure est conçu avec des matériaux stables à hautes températures. Le porte-échantillon est réalisé en alumine. La chaufferette est constituée d'un fil d'alliage Ni-Cr protégé et maintenu par du ciment d'alumine. Les thermocouples sont en platine/ platine - rhodié. Les échantillons à mesurer se présentent sous forme de barreaux rectangulaires ou cylindriques. Les fils de résistivité en contact avec les échantillons sont des fils pour éléments chauffants. Les mesures sont contrôlées par un logiciel créé en LABVIEW contrôlant des interfaces GPIB reliées à des cartes et switch électroniques. Les échantillons se présentent sous forme de barreaux rectangulaires ou cylindriques ayant des tailles comprises entre 3 et 20 mm.

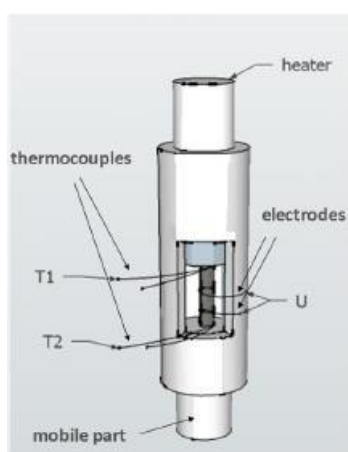


Figure 1: schéma du porte- échantillon

Le porte-échantillon est constitué de deux tubes d'alumine, l'un plein et mobile (partie interne), l'autre creux et fixe (partie externe). La partie mobile consiste en un tube de céramique soutenu par un ressort dans la partie inférieure dont la température n'excède pas 400K. La chaufferette est fixée sur la partie supérieure du porte-échantillon. L'échantillon est placé entre la chaufferette et la partie mobile. La partie fixe d'environ 40 cm est maintenue mécaniquement à un raccord KF50. Sur ce raccord sont présents 4 passages thermocouples de type S (respectivement 2 pour Pt-Rh 10% et 2 pour Pt) 8 passages électriques (2 pour la

chaufferette, 2 pour les mesures de résistivité et 4 de réserve et un raccord pour passage de gaz.

Les thermocouples sont placés aux extrémités de l'échantillon et maintenus mécaniquement grâce à la partie mobile. Ils sont protégés par des gaines d'alumine sur tout le porte-échantillon.

Le porte-échantillon est placé dans un tube en quartz d'un mètre de longueur relié par soudure à un raccord KF 50. Les expériences peuvent aussi être réalisées sous vide. La température maximale d'utilisation est de 1000 °C. Le contrôle de la pression partielle d'oxygène est réalisé des débitmètres massiques couplés à un système électrolytique Zyrox.

Les mesures et la P_{O_2} sont contrôlées par un logiciel créé sous LABVIEW.

Remarque :

Cet instrument nécessite le changement régulier des thermocouples qui peuvent réagir à haute température avec les composés étudiés. L'utilisation de laque de platine est proscrite pour les mêmes raisons.

Cet appareillage permet de réaliser une cartographie des propriétés de transport (résistivité et coefficient Seebeck en fonction de la P_{O_2} et de la température. Ces mesures sont longues. En effet, la rampe en température doit être suffisamment lente pour laisser le composé se stabiliser en température. Chaque changement de pression partielle d'oxygène est réalisé sur un plateau d'une durée suffisamment longue pour permettre la stabilisation de la stoechiométrie en oxygène du composé. La figure 2 présente un exemple de programme en température réalisée.

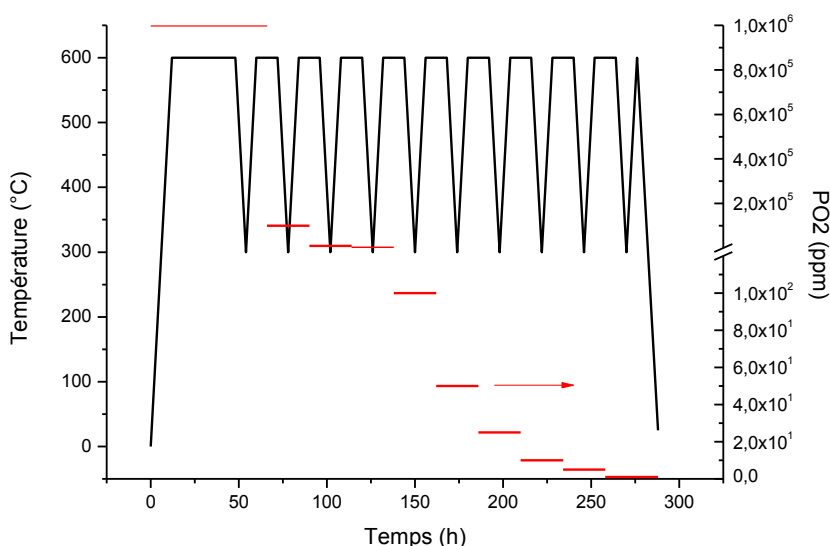


Figure 2: exemple de programme de température réalisée sur le bâti de mesure.

Un article (article qui suit cette annexe) décrivant ce bâti a été publié dans measurement science and technology en 2012.

Experimental setup for measurements of transport properties at high temperature and under controlled atmosphere

Céline Byl^{1,2}, David Bérardan^{1,2} and Nita Dragoe^{1,2,3}

¹ Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Université Paris-Sud, UMR 8182, Orsay F-91405, France

² CNRS, Orsay F-91405, France

E-mail: nita.dragoe@u-psud.fr

Received 25 November 2011, in final form 19 December 2011

Published 25 January 2012

Online at stacks.iop.org/MST/23/035603

Abstract

Several devices able to measure the Seebeck coefficient have been devised over the years but most of these were designed to perform under vacuum or under inert atmosphere. We describe here a system designed for measuring thermoelectric power, electrical resistivity and differential conductance up to 1200 K, under the controlled partial pressure of oxygen including vacuum or reducing atmosphere for samples that are sensitive to oxygen, which allows the *in situ* investigation of the electrical properties of oxide materials and their phase diagram. The instrument we present here can also be used to 'tune' the properties of a compound through thermal treatment. This system is reliable and has been in use in our laboratory for more than three years.

Keywords: thermoelectrics, high temperature, Seebeck, transport properties, oxides

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

Introduction

Thermoelectric materials have been considered with increasing interest over the past few years. One interesting application for these materials is the recovery of waste heat, for instance, in the automotive industry [1, 2]. This will require materials having high thermopower, low electrical resistivity and low thermal conductivity, at medium to high temperature (HT) [3]. Therefore, the measurement of these properties at moderate to high temperatures, 600 to about 1000 K, is required [4]. Among the compounds susceptible for use in commercial thermoelectric HT devices, classical semimetals (for example, Bi₂Te₃ around room temperature, PbTe in the medium-temperature range, SiGe in the high-temperature range, etc) have been the materials of choice [5–7]. However, they are sensitive to air at HT and a decrease in performance is observed even when they are protected by passivation layers [8]. Moreover, most of them include toxic (Pb, ...),

scarce (Te, ...) or expensive (Ge, ...) elements. It seemed then natural to explore the use of transitional metal oxides, whose HT thermoelectric properties are interesting, even though they are not as efficient as traditional thermoelectric semimetals [9]. Several families of oxides having interesting thermoelectric properties over a large temperature domain have recently been found; for a review, see [10, 11]. Due to the sensibility of the electrical transport properties of oxides to their oxygen stoichiometry, the measurement of these properties at HT has to be made under controlled partial pressure of oxygen, in order to assess the potential of these materials in real operating conditions. Moreover, in order to assess the stability of thermoelectric materials with time and surrounding atmosphere, as well as to establish correlations between defect chemistry and transport properties, one needs to measure these properties under controlled partial pressure of oxygen. Also, owing to fast kinetics, one can use these measurements as a determination of optimum sintering conditions for a given oxide or for an *in situ* investigation of its electrical phase diagram.

³ Author to whom any correspondence should be addressed.

Many devices able to measure Seebeck coefficients and/or resistivity at high temperature, which is quite a challenging task, have been proposed [12–38]. A very recent comprehensive review paper discusses the literature data and the proper methods for measuring the transport properties at high temperature [25]. Of the many devices already published in the literature, only some can be used in the presence of oxygen [14, 18, 37–41]. For oxides, correlations between stoichiometry and transport properties are in general established sequentially, for instance, a measurement in vacuum or reducing atmosphere was performed after a thermal treatment in an oxygen-containing atmosphere [42]. However, it is possible that the sample will change its composition *while* measuring its properties as was observed, for example, in SrTiO_3 [43]. Unfortunately, in many published papers the exact conditions of the measurement are missing, such as partial pressure and measurement duration, measurement during heating, etc. Coupling this with the fact that many commercial instruments are built for measuring under vacuum or inert gas flow, one can explain many anomalous property changes observed at high temperature⁴. An increase in the conductivity and a decrease in the absolute value of the thermopower for n-type oxides at high temperature are typical indications of the creation of oxygen vacancies which contribute directly to changes in the carrier concentration. An example of this type can be found for instance in [44], where the authors correctly identified the origin of the change of the conductivity slope for low-doped ZnO above 700 K. Other examples of stability issues depending upon the atmosphere of the measurement can be found in [39, 45–47].

It is noteworthy that the measurement of the transport properties under controlled oxygen atmosphere allows us to deduce the maximum power factor for an oxide from a Jonker plot [48], which can be used to determine the concentration of optimum carriers; recent examples can be found in [36, 41, 49–51].

This report describes the measurement of physical properties at high temperatures, particularly but not limited to oxides, as well as the evolution of properties as a function of temperature, time and surrounding atmosphere. We discuss here an instrument developed in the last 5 years which evolved through several versions and which is useful for measuring thermoelectric power (S), electrical resistivity (ρ) and the dependence $I(V)$ as a function of temperature (300–1200 K) and vacuum or oxygen partial pressure of oxygen (10^{-14} bar to 1 bar P_{O_2}). Examples of the applications of this instrument will be shown here for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ whose non-stoichiometry at high temperature has been extensively studied. Another feature of this instrument is the long-term measurement evaluation similar to a previous report [52] but at high temperatures and under controlled partial pressure of oxygen.

⁴ Of the commercial instruments that can be used under oxygen, we mention Ozawa Instruments (Japan) and a sample holder, ProbeStat, made by NORECS, Oslo NO-0349, Norway, that can also be used in various partial pressures of oxygen.

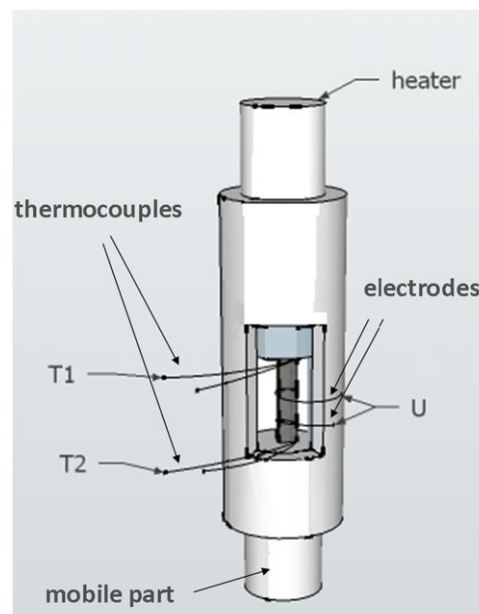


Figure 1. Schematic view of the sample holder.

Experimental setup

The HT measuring system was developed with materials stable at high temperature: alumina cement, platinum wires, NiCr alloy or Kanthal alloy. All instruments (current sources, voltmeters, switch system) are controlled by National Instruments LabVIEW 8.6 software with a GPIB interface card. We will describe this system with sufficient details to allow its reproduction elsewhere: sample holder, electrical connections and data gathering.

Sample holder

The sample, a bar or a rod, is fixed between two Al_2O_3 rods, as shown in figure 1. The size of the sample can vary from 3–4 mm up to about 12–20 mm length. The optimum sample size is related to the mechanical strength of the material and the ratio of the length of the sample to its cross section: we find that the ideal values for ceramic bars are typically $12 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$.

The upper part of the sample holder consists of an $\sim 10 \Omega$ heater made of NiCr alloy wire wrapped on an alumina cylinder, all being covered with alumina cement. The heater is fixed at the top of the holder, while the bottom part is mobile (figure 1). The sample is pushed onto the heater with a steel spring which is located at the bottom part of the device, kept at a relatively low temperature ($< 400 \text{ K}$). The whole sample holder, about 40 cm in length, is mechanically fixed to a KF40 vacuum holder, having two thermocouple feed-throughs (S type) and eight electrical feed-through connections. The sample holder is inserted in a vertical quartz tube fitted with a KF40 vacuum holder and maintained at a given temperature and a given mixture of gases controlled by mass flow controllers. The use of this design under vacuum is also possible. The quartz tube, 1 m length, is held vertically in a HT furnace which can heat up to 1250 K. All electrical wires

are protected by passing them through alumina tubes from the bottom side (the feed-through) to the sample region which is located at the centre of the furnace. The furnace is controlled by the software through a Eurotherm 2408 controller connected to the serial port of the computer.

The system is built in order to measure the Seebeck coefficient and electrical resistivity in either of two ways.

- (1) The thermocouples are located in between the sample and the sample holder, as shown in figure 1. The two wires for the voltage measurement are mechanically fixed and glued with Pt paste on the sample. They are welded by capacitive discharge to two thicker platinum wires of 0.5 mm which are connected to the feed-through.
- (2) The thermocouples are mechanically fixed on the sample either in holes dug in the sample and filled with Pt paste or wrapped with thin platinum (0.1 mm) or Kanthal wire.

We typically use type S thermocouples (Pt/PtRh alloy) of 0.1 mm diameter. Different thermocouples can be used by changing the feed-through of the sample holder (for high temperature, either R, N or K type is possible). A Keithley 7001 switch with two cards (a Keithley 7057 thermocouple card and a Keithley 7055 scanner card) is used to measure the temperature of the cold junction and to select a specific channel for Seebeck and resistivity measurement. The channels will be automatically selected for one of the two possible configurations: with the thermocouples at the end of the sample or on the sample. The temperature of the cold junction is measured using a 100 Ω thin film platinum resistance and all corrections for the cold junction temperature are made through the software.

The choice between measuring with method 1 or 2 depends on the sample: for samples with relatively good thermal conductivity, we found that way 1 is a better choice, while for very low thermal conductivity samples, the second mode gives better results. This difference is related to the thermal resistance that occurs between the sample and the heater. We have performed a series of measurements by using both configurations and found that they are equivalent when using very slow measurement speed, about 1 K min⁻¹ or smaller. However, with the first method, we find it is easier to set up the sample by clamping it in between the heater and the ‘cold finger’ and inserting the thermocouples at this interface. In some cases (the choice is given by the shape of the $\Delta V/\Delta T$ curves, see later), a thin platinum foil or platinum paste is used at the interface between the sample and the holder. This requires, however, the preparation of new thermocouples for each experiment.

Determination of the Seebeck coefficient, electrical resistivity and $I(E)$

The measurement of the Seebeck coefficient is performed by a quasi-steady-state method [11].

A temperature difference, needed for the thermopower measurement, is established across the sample and controlled by applying a current on the heater with an Agilent 3646 dc power source. The temperature difference is controlled

over time, typically with a sawtooth shape by a PID controller implemented in the software (typically from $\Delta T = 0$ –5 K, user selected). Gaussian shape and sine functions are implemented in the software but the shape of the gradient versus time does not change the result of the measurement. The temperatures of the two thermocouples are measured with two Agilent 34410 A digital multimeters (DMM) together with the potential difference between the positive legs of the thermocouples, which is obtained with a Keithley 2001 DMM. The two temperatures and the ΔV are measured simultaneously by triggering the three instruments through the GPIB card. Typically, about 400–1000 points are acquired, at a frequency of 0.5–2.5 Hz. These points are then used to calculate the slope and the intercept of $\Delta V/\Delta T$ (see figure 2) and the error of the slope (ideally the intercept should be null, usually it is not due to various voltage offsets). The value of the slope is corrected for the absolute thermopower of the positive leg of the thermocouple. During the measurement time of the Seebeck coefficient, the temperature of the furnace is maintained at a given constant value.

The shape of the $\Delta V/\Delta T$ curves is illustrative of the thermal transfer from the heater to the ‘cold finger’ through the sample: ellipses or distorted lozenges are indicative of poor thermal contact; if this occurs, we use platinum foil or platinum paste at the interface thermocouple sample or increase the measurement cycle up to about 1200 s. However, under ideal conditions for good thermal conductors⁵, 120 points measured over 60 s with 2 K gradient are enough to obtain good thermoelectric power values. These ‘ideal conditions’ are identified through the linearity of the ΔV , ΔT line. The quality of the results is given by the residual r^2 of the straight line. Estimated standard deviation is calculated by least squares to 95% error; this gives an estimate of the (mathematical) uncertainty of the measurement. An example of such a measurement, for platinum wire, is detailed in figure 3. The difference between the experimental values and the expected ones (as given by Burkov *et al* [18]) does not exceed 0.2 $\mu\text{V K}^{-1}$. We note the difficulty in calibration of these instruments at high temperature, particularly under atmosphere containing oxygen, due to the lack of normalized standards. An overview of these difficulties has recently been given by Martin *et al* [25].

The stability of the measurement has been tested by continuously measuring the thermopower for 12 h at a given temperature; under these conditions, the calculated standard deviation of the Seebeck measurement is less than 0.1 $\mu\text{V K}^{-1}$.

The resistivity measurement is, in general, less prone to errors than thermopower measurement. We set up this instrument in a four-point dc configuration by using a Keithley 6220 current source, while the voltage difference for resistivity measurement is obtained with a Keithley 2001 DMM. The electrical contacts are made to the bar sample with thin platinum wire and paste, after slightly indenting the sample with a thin diamond saw. For method 1, the current is passed

⁵ In this sense, the usual utilization of metals to calibrate or test the instruments, typically nickel or platinum, might be misleading over the real quality of an instrument.

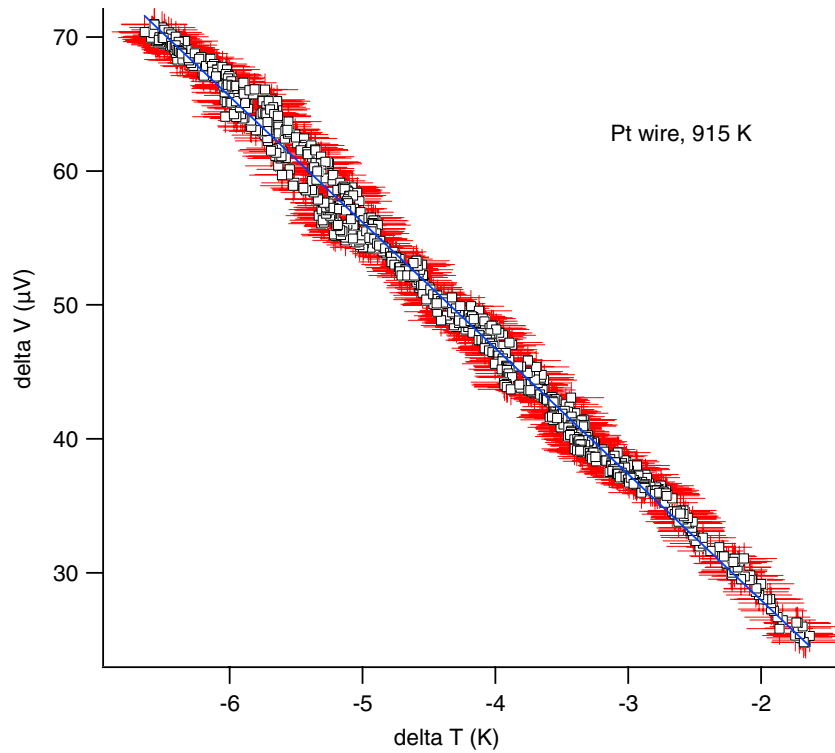


Figure 2. Data and linear fit of ΔV versus ΔT for a 1 mm platinum wire, obtained from 900 points. Both error bars for voltage and temperature are indicated (see later).

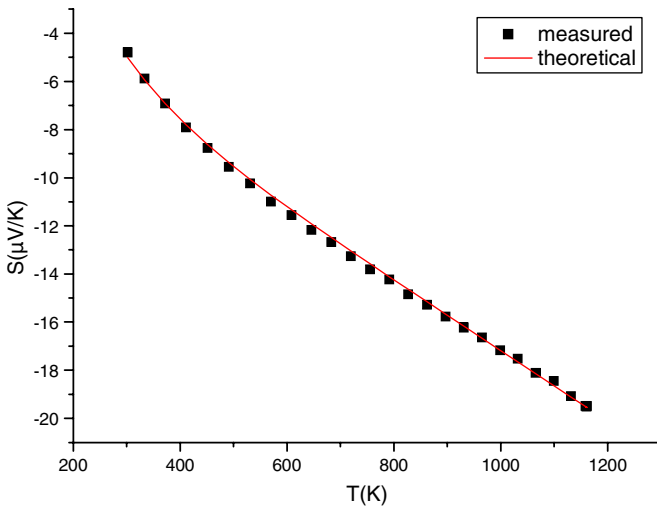


Figure 3. Experimental values for a platinum sample (black dots) and expected values as given by Burkov *et al* (continuous line). Measurement error is smaller than the size of the point.

through the positive leg of the thermocouple. In method 2, the positive leg of the thermocouple is used for measuring the voltage drop. The resistivity is measured using a delta measurement method, i.e. the sense of the current is switched, at 4 Hz, to eliminate the thermoelectric contribution. We typically measure 8–15 points and average the results. The current source used in our instrument allowed us to output currents from about 10^{-9} to 10^{-1} A at up to 100 V; at the same time, the voltage can be measured in the range of 10^{-6} – 10^2 V making the resistivity measurable over several orders of

magnitude (we have measured samples ranging from 10^{-5} to 10^5 Ω cm). For a platinum wire sample, our measurements (not shown) can be fitted from room temperature to 1000 K with the polynomial $(-1.31 \pm 0.05) \times 10^{-6} + (4.36 \pm 0.02) \times 10^{-8}T - (7.1 \pm 0.1) \times 10^{-12}T^2$ where the temperature is given in K and the resistivity in Ω cm. These results are in very good agreement with those previously published by Burkov *et al* [18].

A third measurement possibility that we implemented in this setup is a measurement of the voltage dependence of the applied current, thus determining the resistance of the sample from the slope of $i(V)$ and checking for the quality of the electrical contacts. The principle is similar to the classical four-wire measurement, but we apply successively about one hundred different current values and measure the voltage at each step (see figure 4). A sweep is performed with steps of about 10^{-4} A, which is the differential current ΔI . During this sweep, a fixed amount of current ΔI (about 10^{-4} A) is added or subtracted from each step (see the inset in figure 4). The voltage is measured at each step and this allows the calculation of the differential conductance. The slope of the line voltage function of current gives the resistance of the sample. This measurement is particularly useful to detect the loss of ohmic contacts, which often occurs when measuring under reactive conditions.

Uncertainties

The standard S or R thermocouples (that need be used at high temperature under various atmospheres) have uncertainties of 1 K or even more. This is the *precision* relative to the

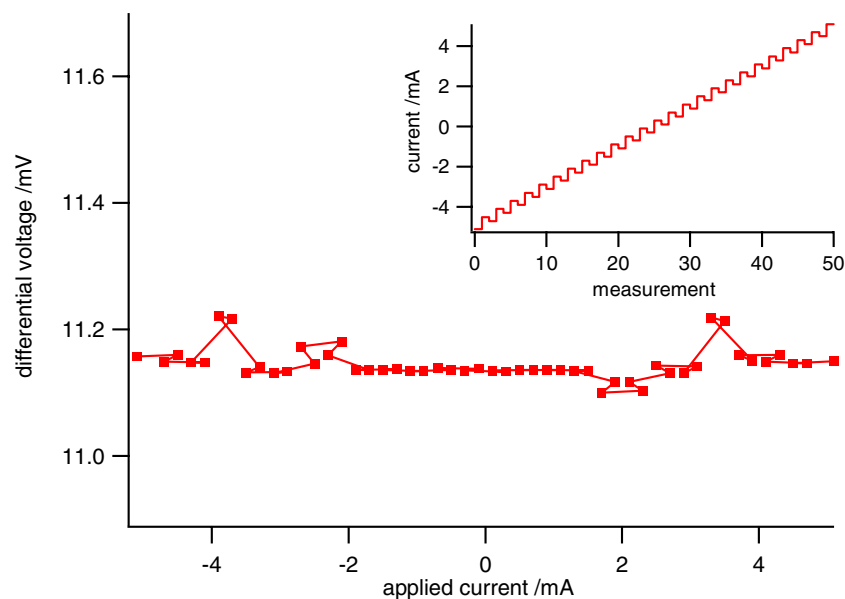


Figure 4. Example of differential conductance measurement for a ZnO sample; the error bars for the values of the voltage and applied current are smaller than the points.

‘true’ value; otherwise they are rather *accurate*, which means that a thermocouple in steady conditions, for instance, for 1 h at the same temperature, will give the same signal which might be different by 1 K (or more) from the expected value. However, the standard deviation of repeated measurements will be given by the instrument measuring this signal. For the case of the DMMs used here (Agilent 34410 A), the specified uncertainty is 0.005% of measurement value plus 0.003% of range. Measuring a temperature with an S-type thermocouple at an intermediate temperature, with this DMM, will give measurements with a standard deviation of about 0.2 K. A distinction must be made between precision and accuracy: for example, with this experimental setup, two sets of measurements, one precise and another one with 1 K imprecision but both with the same accuracy, would give the same slope of ΔV versus ΔT but two different intercepts at $\Delta T = 0$ K: the $\Delta V/\Delta T$ line would be shifted into a ± 1 K range but with the same slope. Many measurement errors and offsets will therefore be ‘hidden’ in the intercept at $\Delta T = 0$ K. That is why the thermopower needs to be determined from the slope and certainly not from one single ratio $\Delta V/\Delta T$ value. Our program directly takes into account these uncertainties for the calculation of the standard deviation of the slope. The uncertainty for the voltage measurement of the Keithley 2001 is 37 ppm of value +6 ppm; this is about $1.2 \mu\text{V}$ and it is included in the data analysis. We note however that this is the mathematical uncertainty that does not consider any systematic error that could occur, for example from ‘bad’ positions of the thermocouples leading to large contact thermal resistances.

The error in the resistivity measurement is given mainly by the error of the measurement of the form factor; we estimate this at 5%. We note however that measurement of powders can give additional errors related to the porosity of the material, but which do not essentially depend on the measurement setup.

For the Seebeck measurement, we estimate the error in the range of 5% of the measured value.

Atmosphere

Few samples are *really* stable at high temperature under oxygen and, because the kinetics is fast, the stoichiometry *usually* changes during the measurement. We noted that for many oxides we measured in the last few years, a temperature of 700 K is large enough to produce changes in the electrical properties, particularly for the resistivity measurement which is more sensitive to the surface of the sample. For this purpose, we constructed an instrument so as to withstand various partial pressures of oxygen, from pure oxygen to reducing atmosphere such as mixtures of CO/CO₂. Five mass flow controllers are installed: O₂, Ar, CO, CO₂ and an output controller. The mass flow controllers are controlled through the Brooks 0154 remote control system. The partial pressure of the oxygen is measured and can be controlled by a Zirox GmbH SG electrolysis system; this is connected to an RS-232 port of the computer.

An example of measurement under flowing oxygen is given in figure 5. The sample measured is YBa₂Cu₃O_{6.9} (commercial 5N powder Alfa Aesar), pressed as a $3 \times 3 \times 12 \text{ mm}^3$ bar and sintered under oxygen at 800 °C for 24 h. The initial oxygen composition was calculated from the powder x-ray diffraction data; the unit cell parameters, particularly the *c*-axis, are directly correlated with the oxygen composition of this compound [53]. However, this is the room temperature composition; at a higher temperature, fast oxygen exchange takes place. The phase diagram for this system has been extensively described; a relevant example can be found in [54].

In figure 5, we represent the dependence of the Seebeck coefficient on the temperature and partial pressure of oxygen. The lines are guides estimated from measurements under isothermal conditions for five different partial pressures of oxygen; 40 points were measured. The data were obtained from a single sample, under isobar conditions, from the high pressure of oxygen towards the lower pressure of oxygen

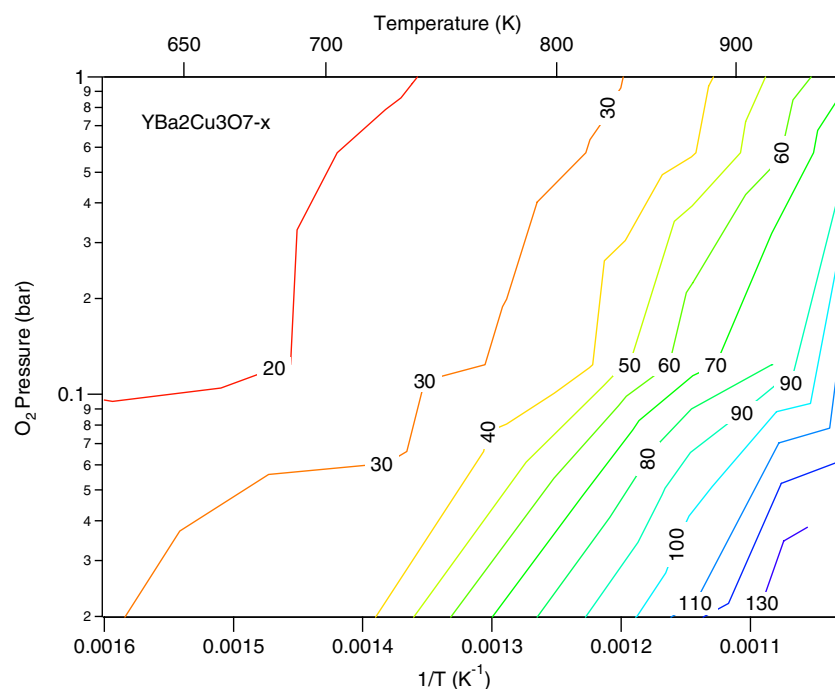


Figure 5. Temperature dependence of the Seebeck coefficient (indicated in mV K^{-1}) of the temperature and partial pressure of oxygen for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

and, at a given pressure, from high temperature to lower temperature. The order of measurement in figure 5 will not influence the results because, for this compound, the oxidation/reduction process is reversible and very fast. This is not the case for all oxides so we suggest that a careful description of the conditions and history of the measurement needs to be given as in some cases, an irreversible change can occur, especially at the material/electrodes interfaces.

Several hours were necessary to obtain stable measurements at each temperature, presumably due to the evolution of the oxygen stoichiometry. The sudden increase of the thermopower with increasing temperature or with decreasing oxygen composition is related to charge carriers into $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [55–58]; the obtained data are consistent with previous reports [59]. Several previous reports of the thermopower of YBaCuO can be found in the literature and published data are rather dispersed because thermopower is very sensitive to impurities in this system. However, they converge on one point: the thermopower values increase with the temperature and with the decrease of the partial pressure of oxygen as is the case in figure 5 [59–67].

We point out that, as is well established in the defect chemistry textbooks, the Seebeck coefficient and the conductivity (not shown) are drastically modified during the measurement under oxygen at high temperature, yet the exact measurement conditions at high temperature are often not indicated in the scientific literature. In consequence, many discrepancies exist in the literature even for ‘simple’ compounds such as binary oxides. As pointed out recently, a complete description of all parameters or methods used is necessary in order to compare data obtained in different laboratories [25, 45].

The instrument described here can be used to scan (P, T) Seebeck or conductivity ‘surfaces’ for nonstoichiometric oxides and hence can be used for the verification of defect disorder in metal oxides [68].

Conclusions

A description of a system able to measure the transport properties at high temperature, under controlled atmosphere, is given. Interesting potential applications for thermoelectric materials are expected at room or higher temperature and therefore, for the development of this field, reliable characterization of transport properties in this temperature range is necessary. Moreover, sample stability is an important point to be considered: cycling measurement should be performed in order to ensure that the reported properties are intrinsic to the sample.

Acknowledgments

The authors acknowledge support from ‘Division de la Recherche de l’UFR d’Orsay’ of the University of Paris XI, through a BQR programme, and the ANR through the project Nanoxydesign ANR 2010-BLAN-0814-02.

References

- [1] Yang J 2005 Potential applications of thermoelectric waste heat recovery in the automotive industry *ICT 2005: 24th Int. Conf. on Thermoelectrics* pp 155–9
- [2] Yang J H and Stabler F R 2009 Automotive applications of thermoelectric materials *J. Electron. Mater.* **38** 1245–51
- [3] Rowe D M 2010 Thermoelectric generators *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **30** 107–23

- [4] Hogan T P *et al* 2006 Progress on the fabrication and characterization of high efficiency thermoelectric generators *Materials and Technologies for Direct Thermal-to-Electric Energy Conversion* vol 886 pp 487–92
- [5] Sootsman J R, Chung D Y and Kanatzidis M G 2009 New and old concepts in thermoelectric materials *Angew. Chem. Int. Edn* **48** 8616–39
- [6] Fu L W, Rowe D M and Min G 1993 The effect of heat-treatment on the electrical-power factor of high-temperature annealed N-SiGe gap thermoelectric alloys *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26** 1796–8
- [7] Ismail K, Chu J O and Meyerson B S 1994 High hole mobility in SiGe alloys for device applications *Appl. Phys. Lett.* **64** 3124–6
- [8] Saber H H, El-Genk M S and Caillat T 2007 Tests results of skutterudite based thermoelectric unicouples *Energy Convers. Manage.* **48** 555–67
- [9] Funahashi R, Matsubara I, Ikuta H, Takeuchi T, Mizutani U and Sodeoka S 2000 An oxide single crystal with high thermoelectric performance in air *Japan. J. Appl. Phys.* **39** L1127–9
- [10] Hébert S and Maignan A 2010 Thermoelectric oxides *Functional Oxides* ed D W Bruce, D O'Hare and R I Walton (London: Wiley)
- [11] Maignan A, Hébert S, Pelloquin D, Martin C, Pralong V, Caignaert V and Klein Y 2006 Thermoelectric oxides: important role of the transition metal spin states *ICT'06: 25th Int. Conf. on Thermoelectrics, Proc.* pp 17–22
- [12] Zhou Z H and Uher C 2005 Apparatus for Seebeck coefficient and electrical resistivity measurements of bulk thermoelectric materials at high temperature *Rev. Sci. Instrum.* **76** 023901
- [13] Ponnambalam V, Lindsey S, Hickman N S and Tritt T M 2006 Sample probe to measure resistivity and thermopower in the temperature range of 300–1000 K *Rev. Sci. Instrum.* **77** 073904
- [14] D'Angelo J, Downey A and Hogan T 2010 Temperature dependent thermoelectric material power factor measurement system *Rev. Sci. Instrum.* **81** 075107
- [15] Downey A D, Hogan T P and Cook B 2007 Characterization of thermoelectric elements and devices by impedance spectroscopy *Rev. Sci. Instrum.* **78** 093904
- [16] Hogan T P, Loo S Y and Guo F 2004 Thermoelectric measurements *Low Temperature Electronics and Low Temperature Cofired Ceramic Based Electronic Devices (Electrochem. Soc. Series* vol 27) pp 231–46
- [17] Loo S Y, Hsu K F, Kanatzidis M G and Hogan T P 2004 High temperature power factor measurement system for thermoelectric materials *Proc. Electrochem. Soc.* **27** 247–56
- [18] Burkov A T, Heinrich A, Konstantinov P P, Nakama T and Yagasaki K 2001 Experimental set-up for thermopower and resistivity measurements at 100–1300 K *Meas. Sci. Technol.* **12** 264–72
- [19] Wood C, Zoltan D and Stapfer G 1985 Measurement of Seebeck coefficient using a light-pulse *Rev. Sci. Instrum.* **56** 719–22
- [20] Wood C, Chmielewski A and Zoltan D 1988 Measurement of Seebeck coefficient using a large thermal-gradient *Rev. Sci. Instrum.* **59** 951–4
- [21] Dasgupta T and Umarji A M 2005 Apparatus to measure high-temperature thermal conductivity and thermoelectric power of small specimens *Rev. Sci. Instrum.* **76** 094901
- [22] Kim G T, Park J G, Lee J Y, Yu H Y, Choi E S, Suh D S, Ha Y S and Park Y W 1998 Simple technique for the simultaneous measurements of the four-probe resistivity and the thermoelectric power *Rev. Sci. Instrum.* **69** 3705–6
- [23] Lee S S and Kimura M 2007 Short-circuit measurement by Seebeck current detection of a single thermocouple and its application *Sensors Actuators A* **139** 104–10
- [24] Kumar S R S and Kasiviswanathan S 2008 A hot probe setup for the measurement of Seebeck coefficient of thin wires and thin films using integral method *Rev. Sci. Instrum.* **79** 024302
- [25] Martin J, Tritt T and Uher C 2010 High temperature Seebeck coefficient metrology *J. Appl. Phys.* **108** 121101
- [26] Loo S, Short J, Hsu K F, Kanatzidis M and Hogan T 2004 High temperature measurement system design for thermoelectric materials in power generation application *Thermoelectric Materials 2003 Research Applications* vol 793 pp 375–83
- [27] Fujimoto S, Kaibe H, Sano S and Kajitani T 2006 Development of transient measurement method for investigating thermoelectric properties in high temperature region *Japan. J. Appl. Phys.* **45** 8805–9
- [28] Hogan T, Loo S, Guo F and Short J 2004 Measurement techniques for thermoelectric materials and modules *Thermoelectric Materials 2003 Research and Applications* vol 793 pp 405–11
- [29] Kawai M, Miyakawa T and Tako T 1984 Ac measurement of Seebeck coefficient in disk-shaped semiconductors using CW-lasers *Japan. J. Appl. Phys.* **23** 1202–8
- [30] Min G and Rowe D M 2001 A novel principle allowing rapid and accurate measurement of a dimensionless thermoelectric figure of merit *Meas. Sci. Technol.* **12** 1261–2
- [31] Short J L, D'Angelo J, Downey A D, Pajor M A, Timm E, Schock H, Kanatzidis M G and Hogan T P 2006 Characterization of thermoelectric power generation modules made from new materials *Materials and Technologies for Direct Thermal-to-Electric Energy Conversion* vol 886 pp 309–15
- [32] D'Angelo J, Case E D, Matchanov N, Wu C I, Hogan T P, Barnard J, Cauchy C, Hendricks T and Kanatzidis M G 2011 Electrical, thermal, and mechanical characterization of novel segmented-leg thermoelectric modules *J. Electron. Mater.* **40** 2051–62
- [33] Norby T 1988 EMF method determination of conductivity contributions from protons and other foreign ions in oxides *Solid State Ion.* **28** 1586–91
- [34] Nowotny J, Norby T and Bak T 2010 Reactivity between titanium dioxide and water at elevated temperatures *J. Phys. Chem. C* **114** 18215–21
- [35] Iwanaga S, Toberer E S, LaLonde A and Snyder G J 2011 A high temperature apparatus for measurement of the Seebeck coefficient *Rev. Sci. Instrum.* **82** 063905
- [36] Bak T and Nowotny J 2011 Semiconducting properties of oxidized and reduced polycrystalline TiO₂ Jonker analysis *J. Phys. Chem. C* **115** 9746–52
- [37] Poumellec B, Marcelet F, Lagnel F and Marucco J F 1988 Computer-controlled simultaneous measurements of the thermopower and conductivity of thin-films *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **21** 159–63
- [38] Trestmanmatts A, Dorris S E and Mason T O 1983 Measurement and Interpretation of thermopower in oxides *J. Am. Ceram. Soc.* **66** 589–92
- [39] Robert R, Bocher L, Trottmann M, Reller A and Weidenkaff A 2006 Synthesis and high-temperature thermoelectric properties of Ni and Ti substituted LaCoO₃ *J. Solid State Chem.* **179** 3893–9
- [40] Kawahara T, Tamura S, Inai H, Okamoto Y and Morimoto J 1999 Thermoelectric properties and power factor of YBa₂Cu₃O_{6+x} with rare-earth dopants *J. Mater. Res.* **14** 1200–3
- [41] Hopper E M, Zhu Q M, Song J H, Peng H W, Freeman A J and Mason T O 2011 Electronic and thermoelectric analysis

- of phases in the $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_k$ system *J. Appl. Phys.* **109** 013713
- [42] Tsai P H, Norby T, Tan T T, Donelson R, Chen Z D and Li S 2010 Correlation of oxygen vacancy concentration and thermoelectric properties in $\text{Na}_{0.73}\text{CoO}_{2-\delta}$ *Appl. Phys. Lett.* **96** 141905
- [43] Liu J, Wang C L, Su W B, Wang H C, Zheng P, Li J C, Zhang J L and Mei L M 2009 Enhancement of thermoelectric efficiency in oxygen-deficient $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ ceramics *Appl. Phys. Lett.* **95** 162110
- [44] Guilmeau E, Maignan A and Martin C 2009 Thermoelectric oxides: effect of doping in delafossites and zinc oxide *J. Electron. Mater.* **38** 1104–8
- [45] Dragoe N, Berardan D and Byl C 2011 On the high temperature transport properties of thermoelectric oxides *Phys. Status Solidi A* **208** 140–3
- [46] Weidenkaff A, Aguirre M, Bocher L, Trottmann M and Robert R 2008 The development of thermoelectric oxides with Perovskite-type structures for alternative energy technologies *Advances in Electronic Ceramics (Ceramic Engineering and Science Series vol. 28)* (New York: Wiley) pp 151–9
- [47] Bocher L, Aguirre M H, Robert R, Logvinovich D, Bakardjieva S, Hejtmanek J and Weidenkaff A 2009 High-temperature stability, structure and thermoelectric properties of $\text{CaMn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ phases *Acta Mater.* **57** 5667–80
- [48] Jonker G H 1968 The application of combined conductivity and Seebeck effect plots for the analysis of semiconductor properties *Philips Res. Rep.* **23** 131–8
- [49] Nowotny J 2011 Effect of hydrogen on semiconducting properties of TiO_2 single crystal: Jonker analysis *J. Phys. Chem. C* **115** 18316–26
- [50] Kim H S and Yoo H I 2010 Defect-chemical analysis of the nonstoichiometry, conductivity and thermopower of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 4704–13
- [51] Wiff J P, Kinemuchi Y, Kaga H, Ito C and Watari K 2009 Correlations between thermoelectric properties and effective mass caused by lattice distortion in Al-doped ZnO ceramics *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** 1413–8
- [52] D'Angelo J and Hogan T 2009 Long term thermoelectric module testing system *Rev. Sci. Instrum.* **80** 105102
- [53] Cornejo I A, Trefny J U and Yasar B 1993 Thermoelectric-power of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductive thin-films as a function of oxygen contents *J. Mater. Res.* **8** 255–60
- [54] Gerdanian P and Picard C 1995 Seebeck coefficient and electrical-resistivity measurements for semiconducting antiferromagnetic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, up to 1000 K—evidence for phonon drag and strong electron–phonon coupling *Physica C* **246** 145–55
- [55] Murakami H, Suga T, Noda T, Shiohara Y and Tanaka S 1990 Phase-diagram of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-x}$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ superconductors *Japan. J. Appl. Phys.* **29** 2720–4
- [56] Murakami H, Yaegashi S, Nishino J, Shiohara Y and Tanaka S 1990 Low-temperature synthesis of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ by sol–gel method *Japan. J. Appl. Phys.* **29** 2715–19
- [57] Karpinski J, Beeli C, Kaldis E, Wisard A and Jilek E 1988 Crystallization of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+x}$ from nearly stoichiometric and nonstoichiometric melts, under oxygen pressures up to 2800 bar *Physica C* **153** 830–1
- [58] Karpinski J and Kaldis E 1988 Equilibrium pressures of oxygen above $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm x}$ up to 2000 bar *Nature* **331** 242–5
- [59] Su M Y, Dorris S E and Mason T O 1988 Defect model and transport at high-temperature in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ *J. Solid State Chem.* **75** 381–9
- [60] Kishio K, Kitazawa K, Hasegawa T, Aoki M, Fueki K, Uchida S and Tanaka S 1987 Effect of lanthanide ion substitutions for lanthanum sites on superconductivity of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_{4-\delta}$ *Japan. J. Appl. Phys.* **26** L391–3
- [61] Kishio K, Shimoyama J I, Hasegawa T, Kitazawa K and Fueki K 1987 Determination of oxygen nonstoichiometry in a high- T_c superconductor $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ *Japan. J. Appl. Phys.* **26** L1228–30
- [62] Kitazawa K, Kishio K, Takagi H, Hasegawa T, Kanbe S, Uchida S, Tanaka S and Fueki K 1987 Superconductivity at 95-K in the new Yb–Ba–Cu oxide system *Japan. J. Appl. Phys.* **26** L339–41
- [63] Takagi H, Uchida S, Iwabuchi H, Eisaki H, Kishio K, Kitazawa K, Fueki K and Tanaka S 1987 Oxygen stoichiometry and physical-properties of high- T_c superconducting oxides *Physica B and C* **148** 349–52
- [64] Gallagher P K 1987 Characterization of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_x$ as a function of oxygen partial-pressure: 1. Thermoanalytical measurements *Adv. Ceram. Mater.* **2** 632–9
- [65] Specht E D, Sparks C J, Dhere A G, Brynstad J, Cavin O B, Kroeger D M and Oye H A 1988 Effect of oxygen–pressure on the orthorhombic–tetragonal transition in the high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ *Phys. Rev. B* **37** 7426–34
- [66] Yamaguchi S, Terabe K, Saito A, Yahagi S and Iguchi Y 1988 Determination of nonstoichiometry in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ *Japan. J. Appl. Phys.* **27** L179–81
- [67] Cohn J L, Wolf S A, Selvamanickam V and Salama K 1991 Thermoelectric-power of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: phonon drag and multiband conduction *Phys. Rev. Lett.* **66** 1098–101
- [68] Nowotny J, Bak T and Burg T 2007 Electrical properties of polycrystalline TiO_2 thermoelectric power *Ionic* **13** 155–62