



HAL
open science

Synthèse, caractérisation et mise en forme de nouveaux matériaux thermoélectriques à base de ZnSb

Romain Pothin

► **To cite this version:**

Romain Pothin. Synthèse, caractérisation et mise en forme de nouveaux matériaux thermoélectriques à base de ZnSb. Matériaux. Université Montpellier, 2016. Français. NNT : 2016MONTT231 . tel-01816008

HAL Id: tel-01816008

<https://theses.hal.science/tel-01816008>

Submitted on 14 Jun 2018

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par UNIVERSITE MONTPELLIER

Préparée au sein de l'école doctorale

**Sciences Chimiques
Balard**

Et de l'unité de recherche :

**Institut Charles Gerhardt
UMR 5253**

Spécialité :

Chimie et Physicochimie des Matériaux

Présentée par **Romain Pothin**

**Synthèse, caractérisation et mise en forme de
nouveaux matériaux thermoélectriques à base
de ZnSb**

Soutenance le 20/10/2016 devant le jury composé de

M. Eric Alleno, Chargé de recherche, ICMPE Paris-Est	Rapporteur
M. David Bérardan, Maître de conférences, ICMMO Paris-Sud	Rapporteur
M. Claude Estournes, Directeur de recherche, CIRIMAT Toulouse	Examineur
Mme. Rose-Marie Ayrat, Chargée de recherche, ICGM Montpellier	Directrice de thèse
M. Philippe Jund, Professeur, Université Montpellier	Directeur de thèse
M. Fabrice Chopard, Chef de département, Hutchinson SA	Invité
Mme Fanny Geffray, Ingénieure	Invitée
M. Samuel Bernard, Directeur de recherche, IEM Montpellier	Président du jury



THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par UNIVERSITE MONTPELLIER

Préparée au sein de l'école doctorale

**Sciences Chimiques
Balard**

Et de l'unité de recherche :

**Institut Charles Gerhardt
UMR 5253**

Spécialité :

Chimie et Physicochimie des Matériaux

Présentée par **Romain Pothin**

**Synthèse, caractérisation et mise en forme de
nouveaux matériaux thermoélectriques à base
de ZnSb**

Soutenance le 20/10/2016 devant le jury composé de

M. Eric Alleno, Chargé de recherche, ICMPE Paris-Est	Rapporteur
M. David Bérardan, Maître de conférences, ICMMO Paris-Sud	Rapporteur
M. Claude Estournes, Directeur de recherche, CIRIMAT Toulouse	Examineur
Mme. Rose-Marie Ayrat, Chargée de recherche, ICGM Montpellier	Directrice de thèse
M. Philippe Jund, Professeur, Université Montpellier	Directeur de thèse
M. Fabrice Chopard, Chef de département, Hutchinson SA	Invité
Mme Fanny Geffray, Ingénieure	Invitée
M. Samuel Bernard, Directeur de recherche, IEM Montpellier	Président du jury



Avant-propos

Ces travaux, financés par la société HUTCHINSON avec le concours de la société TOTAL, ont été réalisés au sein de l'équipe MESO de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier. J'ai été amené à côtoyer un certain nombre de personnes à qui je souhaiterais témoigner de ma reconnaissance.

En premier lieu je souhaiterais remercier les responsables des sociétés HUTCHINSON et TOTAL, ainsi que le Professeur Philippe Jund, pour m'avoir proposé les travaux de stage ayant conduit par la suite à cette thèse de doctorat.

Je souhaiterais exprimer ma plus grande gratitude à Madame Rose-Marie Ayrat pour ces trois ans et demi. D'abord pour sa patience à plus d'un titre ensuite pour ces encouragements et enfin et surtout pour son engagement sans lequel ce travail n'aurait pas abouti.

Je remercie chaleureusement Madame Florence Rouessac pour son aide précieuse et pour les nombreuses friandises qui m'ont préservé de l'hypoglycémie.

Je remercie également Madame Dominique Granier pour son aide et sa tolérance vis-à-vis de mes incursions lors de la pause-café.

Merci à Monsieur Alexandre Berche pour son aide précieuse, pour son goût de la thermodynamique qu'il a su me transmettre et pour sa franche camaraderie.

Je souhaiterais remercier le Professeur Jean Claude Tédénac pour ses conseils et recommandations précieuses ainsi que pour le récit de ces anecdotes qui font l'histoire de l'université.

Mes remerciements vont également à mes compagnons de bureau durant ces trois ans et demi : Madame Elodie Ruiz, Monsieur Guilhem Phalippou, Monsieur Ibrahima Diallo.

Un ti merci en créole pou ou Jonathan Severin, mi esper qu'out thèse sera d'os et si boug la y maill avec ou baise pa li un cap.

Thank you Mister Subrahmanyam Bandaru and congratulations on your baby.

Je souhaiterais remercier pour leur aide : Monsieur Frédéric Fernandez, Monsieur Bernard Boyer, Monsieur Christophe Nevado, Monsieur Olivier Briot, Monsieur Rapaud, Monsieur Geoffroy Chevalier et Monsieur Lucien Datas, sans qui les résultats expérimentaux n'auraient pas été aussi riches.

Monseigneur Marimo34, je garde en mémoire ces quelques mots : « Pensez à prendre de l'avance au travail au lieu de vous tourner les pouces ». Mes hommages mon seigneur! Nous tiendrons conseil à la boulangerie.

Il est temps pour moi de remercier mes amis et ma famille :

Merci à tous mes amis pour leurs encouragements.

Merci à L'orage pour son soutien, ses conseils, sa patience et sa douceur durant les mois difficiles de rédaction.

Merci à mon père pour son soutien.

Merci au lutin si douce mais entêtée qui m'a toujours poussée à faire mieux, merci à L'ours qui l'accompagne.

Un grand merci à mon frère pour son soutien et ses encouragements, merci d'avoir été là pour ce petit frère qui t'aura importuné.

INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre 1 Contexte de l'étude	5
1.1. Effets thermoélectriques	7
1.1.1. Historique	7
1.1.2. L'effet Seebeck	7
1.1.3. L'effet Peltier	8
1.1.4. L'effet Thomson	9
1.1.5. Relations de Kelvin	9
1.2. Convertisseurs thermoélectriques	10
1.2.1. Le couple thermoélectrique	10
1.2.2. Le module thermoélectrique	10
1.2.3. Rendement d'un générateur thermoélectrique	11
1.2.3.1. Facteur de mérite	11
1.2.3.2. Transport électrique	13
1.2.3.3. Le transport thermique	16
1.3. Les matériaux thermoélectriques	17
1.4. Optimisation des propriétés thermoélectriques	19
1.4.1. Optimisation d'un seul paramètre	20
1.4.1.1. Optimisation de la concentration de porteurs	20
1.4.1.2. Minimisation de la conductivité thermique	20
1.4.1.3. Introduction de niveau résonnant	21
1.4.2. Optimisation synergique de différents paramètres	21
1.4.2.1. Alignement des cristallites	22
1.4.2.2. Nano structuration	22
1.4.2.3. Filtrage en énergie (energy filtering)	23
1.4.2.4. Dopage modulé	25
1.4.3. Limitations pratiques liées aux conditions d'utilisation du matériau	27
1.5. Les applications	28
1.5.1. Applications en réfrigération	28
1.5.2. Application en thermogénération	29
Chapitre 2 Le système Zn-Sb	31
2.1. Généralités	33
2.2. Zn_4Sb_3	35
2.2.1. Structure cristalline	35
2.2.2. Propriétés générales	35
2.3. $Zn_{1+x}Sb$ (α - Zn_8Sb_7)	36
2.4. β - Zn_8Sb_7	37
2.5. Etude bibliographique du composé ZnSb	37
2.5.1. ZnSb monocristallin	37
2.5.1.1. Méthodes de synthèse	38
2.5.1.2. Propriétés thermoélectriques	41
2.5.2. Dopage de ZnSb monocristallin	50
2.5.2.1. Résultats des calculs pour le dopage avec des éléments accepteurs	51
2.5.2.2. ZnSb monocristallin dopé avec des éléments accepteurs	51
2.5.2.3. Résultats des calculs pour le dopage avec des éléments donneurs	52
2.5.2.4. ZnSb monocristallin dopé avec des éléments donneurs	53
2.5.2.5. Conclusion	55
2.5.3. ZnSb polycristallin	56
2.5.3.1. Synthèse de ZnSb et caractérisation	56

2.5.3.2.	Mise en forme	60
2.5.3.3.	Propriétés thermoélectriques	62
2.5.3.4.	Conclusion	66
2.5.4.	Dopage de ZnSb polycristallin	66
2.5.4.1.	ZnSb polycristallin dopé avec des éléments accepteurs	66
2.5.4.2.	ZnSb polycristallin dopé avec des éléments donneurs	68
2.5.4.3.	Autres voies d'amélioration de ZnSb polycristallin	69
2.6.	Conclusion	70
Chapitre 3	Techniques expérimentales	71
3.1.	Techniques de synthèse	73
3.1.1.	Solidification	73
3.1.1.1.	Principe général	73
3.1.1.2.	Protocole de préparation des ampoules	73
3.1.1.3.	Protocole de fusion, trempe et recuit	74
3.1.1.1.	Description de la méthode de Bridgman utilisée	74
3.1.2.	Mécanosynthèse	75
3.1.2.1.	Principe général	75
3.1.2.2.	Protocole de broyage	75
3.2.	Mise en forme par Spark Plasma Sintering (SPS)	77
3.2.1.	Principe général	77
3.2.2.	Protocole de frittage	78
3.3.	Techniques de caractérisation des matériaux	79
3.3.1.	Diffraction des rayons X	79
3.3.1.1.	Paramètres d'acquisition	80
3.3.1.2.	Affinement par la méthode de Rietveld	81
3.3.2.	Analyses en microscopie	82
3.3.2.1.	Préparation métallographique	82
3.3.2.2.	Microscopie optique	82
3.3.2.3.	Microscopie électronique à balayage avec analyse dispersive en énergie	83
3.3.2.4.	Microsonde de Castaing (EPMA)	84
3.3.2.1.	Microscopie électronique à transmission (MET)	84
3.3.3.	Analyses thermiques	85
3.3.3.1.	Analyse thermique différentielle	85
3.3.3.2.	Calorimétrie différentielle à balayage	85
3.3.4.	Caractérisations thermoélectriques	86
3.3.4.1.	Coefficient de Seebeck et résistivité électrique	86
3.3.4.1.	Mesure de la concentration de porteurs de charges et de leur mobilité par effet Hall	87
3.3.4.2.	Conductivité thermique	88
3.3.4.3.	Mesure résolue spatialement du coefficient de Seebeck	90
3.3.5.	Méthodes de caractérisations complémentaires	90
3.3.5.1.	Granulométrie laser	90
3.3.5.2.	Analyse par spectroscopie des photoélectrons X (XPS)	91
Chapitre 4	Elaboration par solidification de matériaux à base de ZnSb	92
4.1.	Optimisation des conditions de synthèse de ZnSb	95
4.1.1.	Protocole classique	95
4.1.1.1.	Caractérisation par diffraction des rayons X	95
4.1.1.2.	Caractérisation par analyse thermique différentielle	96
4.1.1.3.	Observation par microscopie électronique à balayage	98
4.1.2.	Protocole optimisé	100
4.1.2.1.	Caractérisation par analyse thermique différentielle	100

4.1.2.2.	Caractérisation par diffraction des rayons X	101
4.1.2.3.	Observation par microscopie électronique à balayage	102
4.1.3.	Tracé du diagramme de Tammann	103
4.1.3.1.	Caractérisation microstructurale par microscopie électronique à balayage	105
4.1.3.2.	Analyse thermique différentielle	110
4.1.3.3.	Détermination de la composition	112
4.2.	Etude du dopage par solidification du matériau ZnSb	113
4.2.1.	Etude du dopage pour différentes concentrations de tellure	114
4.2.1.1.	Diffraction des rayons X et affinement de Rietveld	115
4.2.1.2.	Mise en évidence de ZnTe	116
4.2.1.3.	Mise en évidence du dopage par le tellure	117
4.2.2.	Mécanisme du dopage au tellure	118
4.2.2.1.	Influence du traitement thermique	118
4.2.2.2.	Influence de l'état liquide	122
4.2.2.3.	Influence du temps de recuit	124
4.2.2.4.	Diffusion du tellure dans ZnSb	125
4.2.2.5.	Discussion	127
4.2.1.	Mesure du coefficient de Seebeck résolue spatialement	127
4.2.2.	Dopage de ZnSb au tellure : méthode de Bridgman	129
4.2.2.1.	Observation macroscopique	130
4.2.2.2.	Caractérisation microstructurale par microsonde de Castaing (EPMA)	130
4.2.2.3.	Discussion	132
4.2.2.4.	Mesure du coefficient de Seebeck résolue spatialement	134
4.2.3.	Stabilité thermodynamique des défauts associés à la structure ZnSb	134
4.3.	Frittage des matériaux	137
4.3.1.	Détermination des paramètres de frittage	137
4.3.1.1.	Influence de la distribution granulométrique sur la température de frittage	138
4.3.1.2.	Influence de la présence de phases secondaires sur les paramètres de frittage	141
4.3.2.	Caractérisations des pastilles obtenues par SPS	141
4.3.2.1.	Masse volumique	141
4.3.2.2.	Mise en évidence d'antimoine par analyse thermique différentielle	142
4.3.2.3.	Diffraction des rayons X	143
4.3.2.4.	Microscopie électronique à balayage	144
4.3.2.5.	Caractérisation par microsonde de Castaing	145
4.3.3.	Conclusion	146
4.4.	Caractérisations thermoélectriques	146
4.4.1.	Matériaux non dopés	146
4.4.1.1.	Propriétés électriques	146
4.4.1.2.	Conductivité thermique	149
4.4.1.3.	Facteur de puissance et facteur de mérite	152
4.4.2.	Caractérisations thermoélectriques des matériaux issus des essais de dopage	153
4.5.	Conclusion	154
Chapitre 5	Elaboration par mécanosynthèse des matériaux à base de ZnSb	157
5.1.	Mise en place de la mécanosynthèse de ZnSb	160
5.1.1.	Influence de la composition initiale	160
5.1.1.1.	Caractérisation par analyse thermique différentielle	161
5.1.1.1.	Caractérisation par diffraction des rayons X	162
5.1.2.	Conclusion	164
5.1.3.	Optimisation du temps de broyage	164
5.1.3.1.	Caractérisation par analyse thermique différentielle	165
5.1.3.1.	Caractérisation par diffraction des rayons X	165

5.1.4.	Etude de l'influence d'agents de contrôle sur l'agglomération des poudres	166
5.2.	Frittage des matériaux	170
5.2.1.	Caractérisations morphologiques des poudres	170
5.2.2.	Mise en forme du matériau	171
5.2.2.1.	Caractérisations des pastilles obtenues par SPS	171
5.2.2.2.	Optimisation de la mise en forme	172
5.3.	Comparaison des propriétés thermoélectriques	181
5.3.1.	Propriétés électriques	181
5.3.2.	Conductivité thermique	185
5.3.3.	Facteur de mérite	187
5.4.	Etude de la stabilité du matériau « ZnSb 3h SPS-4 »	187
5.5.	Conclusion	188
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES		191
Annexes		197
	Annexe 1 : Caractérisations des matériaux obtenus lors des essais de dopage de ZnSb par Al, Y et Ti	199
	Annexe 2 : Caractérisations thermoélectriques des matériaux obtenus lors des essais de dopage	203
	Annexe 3 : Theoretical and experimental search for ZnSb-based thermoelectric materials	205
	Annexe 4 : Etude du dopage par mécanosynthèse du matériau ZnSb	219
A.	Synthèse et caractérisations	219
B.	Caractérisations électriques	220
Références bibliographiques		223

Introduction Générale

Les modules thermoélectriques, formés par la jonction de deux matériaux thermoélectriques de type p et n, constituent des générateurs convertissant directement un gradient thermique en électricité. Ce sont des systèmes petits, sans partie mobile, fiables et peu chers. Malheureusement, leur développement est limité par leur faible rendement, la présence d'éléments peu abondants, leur manque de stabilité à haute température, le relatif manque d'intérêt du monde industriel. Cependant, la gamme de températures 300-700K pour laquelle de nombreuses applications industrielles peuvent être envisagées comme la récupération d'énergie thermique sur la ligne d'échappement des véhicules ou sur les tuyauteries dans le domaine de l'industrie a été peu exploitée. Les partenaires industriels, Hutchinson et Total, ont de nombreuses applications dans lesquelles des flux de chaleur réguliers, à basses températures (300 à 700K), peuvent être valorisés par la thermoélectricité avec des puissances pouvant aller de 0,5 kW à plusieurs dizaines de kW, en application automobile, camion ou aéronautique pour Hutchinson, en raffineries ou sites pétrochimiques ou applications solaires concentrées pour Total. Dans la gamme de température 300-700K, si on exclut les tellures, les matériaux les plus prometteurs sont les antimoniures de zinc : Zn_4Sb_3 et $ZnSb$.

Dans le cadre d'une collaboration entre Hutchinson et l'équipe Modélisation et Elaboration de Solides multifonctionnels (MESO) de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (UMR 5253), un projet de développement de matériaux thermoélectriques pour ces applications a été mis en place. Ce projet vise à développer des matériaux thermoélectriques pour une gamme d'application entre 300 et 700 K en s'affranchissant des inconvénients des matériaux thermoélectriques actuels : un coût élevé et des performances faibles.

La première étape de ce projet s'est conclue en 2013 par le doctorat de Kinga Niedziolka dont le sujet de thèse était : « Improving the thermoelectric properties of materials via numerical simulations. The case of zinc antimonides. » [1]. L'objectif de ses travaux était de prédire les meilleurs dopants éventuels pour l'amélioration des propriétés thermoélectriques du matériau $ZnSb$. Il s'agissait en particulier d'identifier les dopants pouvant conduire à une conductivité de type n. En effet, seule la conductivité de type p a été rapportée comme stable dans la littérature. Les résultats des calculs réalisés ont conduit, en accord avec les spécifications formulées par Hutchinson, à sélectionner une liste de dopants potentiels permettant, en théorie, l'obtention d'un semi-conducteur de type n : Te, B, Al, Ti, Y.

L'objectif de cette thèse est la vérification expérimentale de la possibilité et de l'efficacité du dopage par ces éléments. Il s'agit également, de manière générale, de trouver une voie d'amélioration des propriétés thermoélectriques du matériau $ZnSb$. Conformément aux spécifications liées aux impératifs industriels de production, nous ne considérerons que la synthèse et le dopage de polycristaux de $ZnSb$.

Dans cette optique, nous aborderons dans un **premier chapitre** une présentation générale de la thermoélectricité. Les effets thermoélectriques et leur description physique seront abordés. Nous évoquerons les principaux matériaux thermoélectriques ainsi que les voies d'amélioration des propriétés mises en œuvre dans la littérature.

Le **deuxième chapitre** concerne l'étude bibliographique du système zinc antimoine et plus particulièrement de la phase $ZnSb$. Nous aborderons en détail les voies de synthèse et les propriétés rapportées dans la littérature pour le matériau monocristallin et polycristallin. L'influence du dopage sur

les propriétés du matériau sera également détaillée. Nous rappellerons dans cette partie les résultats obtenus par Kinga Niedziolka.

Le **troisième chapitre** sera consacré aux techniques expérimentales. Cette partie traitera des méthodes de synthèse : la solidification et la mécanosynthèse ; de la méthode de frittage : le Spark Plasma Sintering. Les différentes méthodes de caractérisations physico-chimiques et thermoélectriques mises en œuvre seront également abordées.

Le **quatrième chapitre** traitera de la synthèse et des essais de dopage du matériau par solidification. L'optimisation du protocole de synthèse d'un matériau ZnSb de référence sera décrite ainsi que la mise en œuvre de la méthode de Tammann. Nous aborderons dans un deuxième temps les essais de dopage de type n des matériaux. Une attention plus particulière sera portée au cas du dopage de ZnSb par le tellure. La compréhension du mécanisme de dopage mis en évidence reposera sur des analyses microstructurales mais également sur de nouvelles simulations numériques. Enfin, nous évoquerons la mise en forme et les caractérisations thermoélectriques des matériaux obtenus.

Le **cinquième chapitre** de cette thèse traitera de la mise en œuvre d'une nouvelle voie de synthèse du matériau ZnSb : la mécanosynthèse. Celle-ci n'ayant, jusqu'à présent, pas été mise en œuvre dans le cas de ZnSb, nous détaillerons les étapes d'élaboration du protocole de synthèse. Avant d'aborder la caractérisation thermoélectrique, nous discuterons, en nous appuyant sur les simulations numériques réalisées, de la nature des matériaux obtenus par cette voie. Enfin une synthèse des résultats, les conclusions mais aussi les perspectives qui en découlent seront exposées.

Chapitre 1

Contexte de l'étude

Ce premier chapitre rappelle quelques notions sur la thermoélectricité. Nous aborderons dans un premier temps les effets thermoélectriques de manière générale avant d'aborder les différentes voies d'amélioration des propriétés thermoélectriques. Enfin nous décrirons quelques exemples d'application pour ces matériaux.

1.1. Effets thermoélectriques

1.1.1. Historique

Les effets thermoélectriques, au nombre de trois, sont des phénomènes physiques qui concernent la conversion réversible de l'énergie thermique en énergie électrique. Le premier à faire mention de l'un d'eux est Thomas Seebeck en 1822, qui décrit l'apparition d'un courant continu dans un circuit fermé constitué de deux conducteurs à des températures différentes. Il est rapidement suivi par Jean Charles Athanase Peltier en 1834, qui observe des anomalies de températures à des jonctions de conducteurs de natures différentes traversées par un courant continu. Enfin, William Thomson en 1857, fait état d'un troisième effet thermoélectrique et établit les relations entre les différents phénomènes. Le développement des applications, autres que la mesure de température par thermocouples, s'est fait grâce à l'essor des semi-conducteurs, matériaux pour lesquels les effets thermoélectriques sont importants.

1.1.2. L'effet Seebeck

Mis en évidence par Seebeck, ce phénomène correspond à l'apparition d'une différence de potentiel (dV) aux bornes d'un circuit constitué de deux conducteurs (a et b) quand les jonctions entre les deux conducteurs sont soumises à une différence de température ($T_c - T_f$), figure 1.

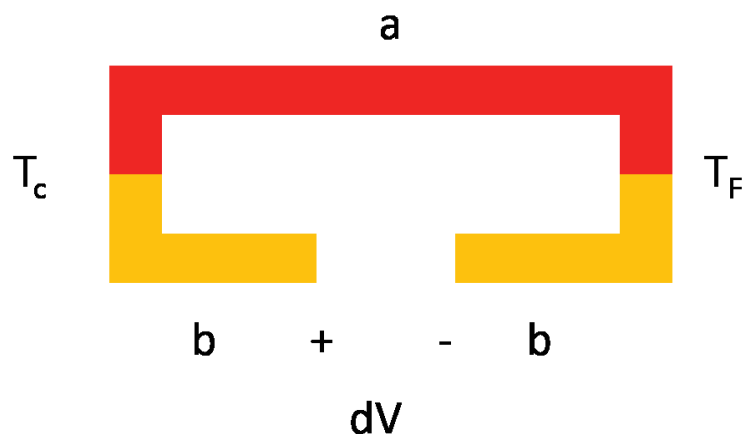


Figure 1 : illustration de l'effet Seebeck entre deux matériaux a et b

On définit alors α , en $V.K^{-1}$, le coefficient Seebeck (1) qui existe entre a et b tel que :

$$\alpha_{ab}(T) = \frac{dV}{T_c - T_f} = \alpha_a(T) - \alpha_b(T) \quad (1)$$

Qualitativement, si on considère les conducteurs a et b comme des semi-conducteurs respectivement de type n et p, on observe une migration des porteurs de charges qui cherchent à minimiser leur énergie, ce qui entraîne une accumulation de charges positives et négatives de part et d'autre de la jonction, figure 2.

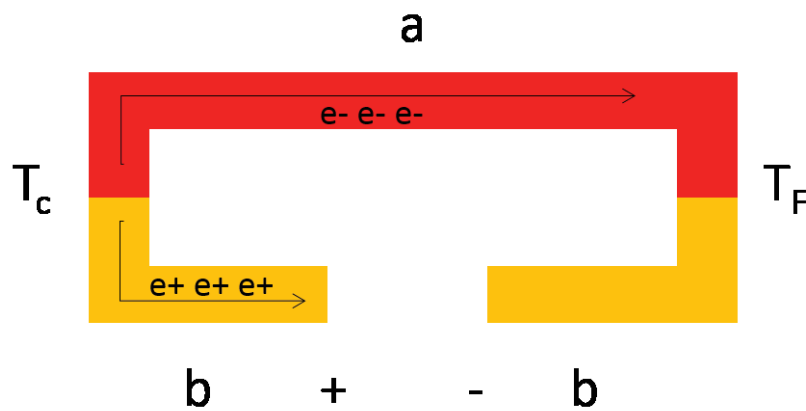


Figure 2 : illustration schématique de l'effet Seebeck

α_{ab} est, en fait, la différence des pouvoirs thermoélectriques des matériaux a et b. On parle également de pouvoir thermoélectrique lorsque l'on évoque le coefficient Seebeck absolu d'un matériau. En effet, le phénomène précédent de migration des porteurs a lieu au sein de chaque matériau.

Pour $\alpha > 0$ on parle alors de matériau de type p et pour $\alpha < 0$ de matériau de type n.

Il faut également signaler que le pouvoir thermoélectrique est une fonction de la température, mais que pour de faibles variations de température, l'équation 1 reste valable.

1.1.3. L'effet Peltier

La jonction de deux conducteurs a et b traversés par un courant (I) engendre une libération ou une absorption de chaleur à la jonction. Le flux de chaleur (Q) mis en jeu s'exprime par la relation (2) :

$$Q = I\pi_{ab} \quad (2)$$

Où π_{ab} est le coefficient Peltier du couple (a, b) exprimé en Volt.

Qualitativement, si on considère les conducteurs a et b comme des semi-conducteurs respectivement de type n et p, lors de leur passage du matériau a au matériau b, les électrons libèrent un excès d'entropie et en gagnent lors du passage des électrons de b vers a, figure 3.

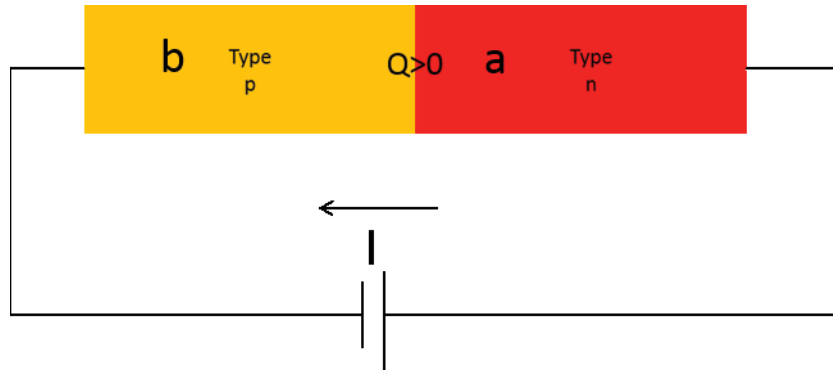


Figure 3 : effet Peltier entre deux matériaux de type n et p

1.1.4. L'effet Thomson

A la différence des deux effets précédents, il n'est pas nécessaire d'avoir une jonction pour observer ce phénomène mis en évidence par W. Thomson lord Kelvin. En présence d'un courant électrique (I) et d'un gradient de température (dT/dx) un conducteur échange, en plus de l'effet Joule, de la chaleur avec le milieu. L'expression du flux de chaleur (Q) est alors donnée par la relation (3) :

$$\frac{dQ(x)}{dx} = I\tau \frac{dT}{dx} \quad (3)$$

Avec τ le coefficient Thomson ($V.K^{-1}$).

Qualitativement, on peut considérer le matériau soumis à un gradient de température comme la jonction d'une succession de matériaux ayant des coefficients Peltier différents du fait de leurs températures. On a alors un effet Peltier sur toute la longueur du matériau, figure 4.

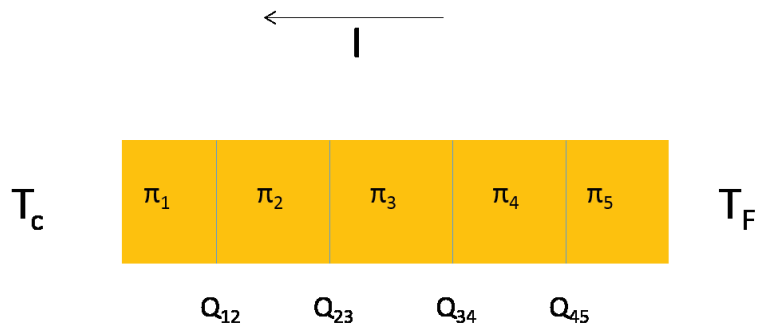


Figure 4 : effet Thomson dans un matériau

1.1.5. Relations de Kelvin

Les coefficients thermoélectriques sont liés par les relations de Kelvin ((4) et (5)) :

$$\pi_{ab} = T\alpha_{ab} \quad (4)$$

$$\tau = T \frac{d\alpha}{dT} \quad (5)$$

Avec τ le coefficient Thomson ($V.K^{-1}$).

1.2. Convertisseurs thermoélectriques

1.2.1. Le couple thermoélectrique

Pour des applications de réfrigération ou de génération d'électricité (Figures 5 a et 5 b) grâce aux effets thermoélectriques, on utilise un couple qui est usuellement constitué de semi-conducteurs de types n et p. Le contact électrique se fait par un matériau ayant un coefficient Seebeck supposé nul d'un côté, en général du cuivre, et par un générateur de courant ou circuit électrique de résistance R d'autre part.

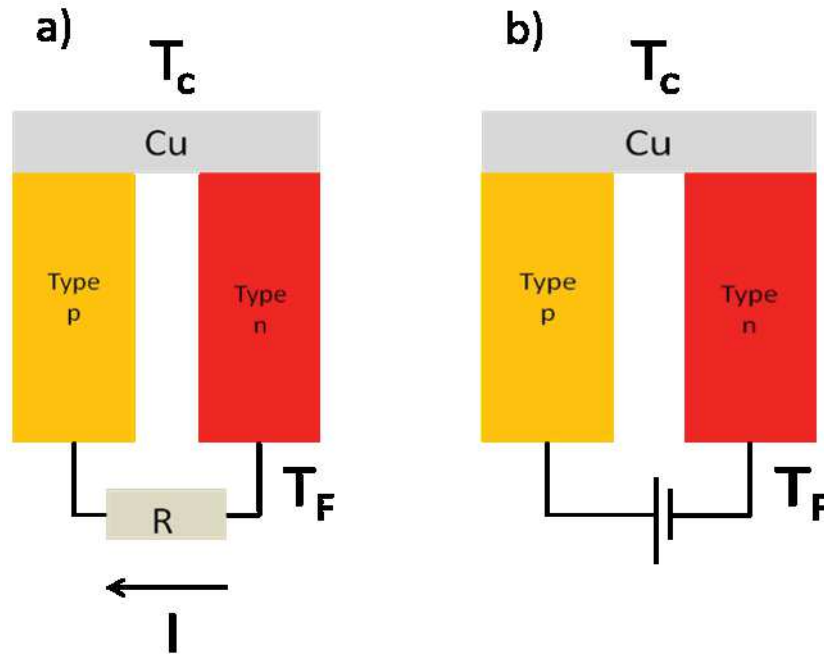


Figure 5 : couples thermoélectriques pour la thermogénération (a) et pour la réfrigération (b)

Dans le cas du générateur, E (V) la force électromotrice du couple est alors donnée par (6) :

$$E = \alpha_{ab} \Delta T \quad (6)$$

Avec :

α_{ab} le coefficient de Seebeck du couple ($V.K^{-1}$)

ΔT la différence de température entre les faces du couple (K).

1.2.2. Le module thermoélectrique

Les couples sont ensuite associés en série électriquement et en parallèle thermiquement, figure 6, afin de former un module thermoélectrique. On optimise ainsi le flux de chaleur (Q) arrivant à la surface du module. On augmente également la tension délivrée puisque les tensions de chaque couple s'ajoutent :

Pour N couples on a la relation (7) :

$$E = \alpha_{ab} \Delta T N \quad (7)$$

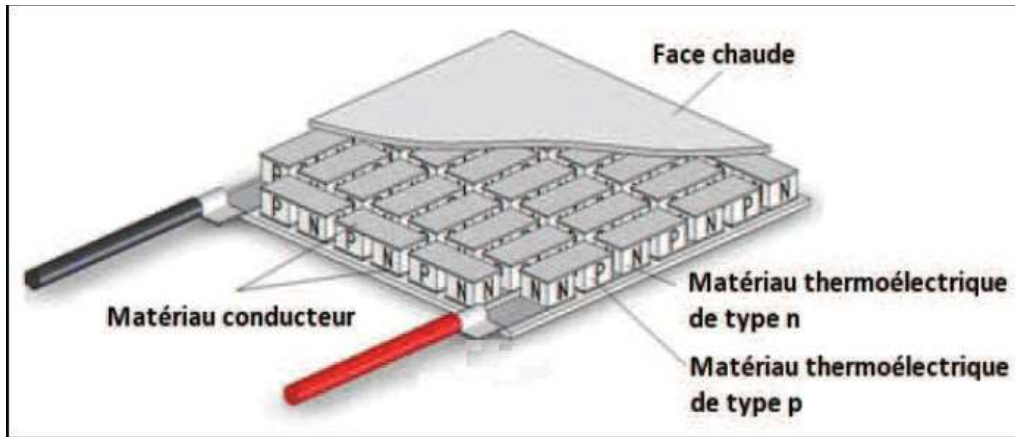


Figure 6 : module de thermogénération [2]

1.2.3. Rendement d'un générateur thermoélectrique

Le rendement d'un générateur thermoélectrique (η) est le rapport entre la puissance électrique (P) générée et la puissance thermique absorbée du côté chaud (Q_c). Il est donné par la relation (8) :

$$\eta = \frac{P}{Q_c} \quad (8)$$

La puissance électrique utile étant (9) :

$$P = RI^2 \quad (9)$$

La puissance thermique absorbée du côté chaud est la somme de la puissance thermique due au gradient, la puissance absorbée par effet Peltier et de la puissance libérée par effet Joule d'où la relation(10) :

$$Q_c = \kappa\Delta T + \alpha T_c I - \frac{1}{2} R_c I^2 \quad (10)$$

Avec : κ la conductance thermique totale ($W.K^{-1}$) telle que (11) :

$$\kappa_{ab} = \frac{S_a \lambda_a + S_b \lambda_b}{l} \quad (11)$$

R_c la résistance du couple thermoélectrique telle que (12) :

$$R_c = \left(\frac{\rho_a}{S_a} + \frac{\rho_b}{S_b} \right) * l \quad (12)$$

Où S_a , S_b et l sont les surfaces et la longueur des matériaux de type n (a) et p (b), λ_a λ_b les conductivités thermiques et ρ_a ρ_b les résistivités électriques.

Le rendement peut alors s'écrire selon la relation (13) :

$$\eta = \frac{RI^2}{\kappa\Delta T + \alpha T_c I - \frac{1}{2} R_c I^2} \quad (13)$$

1.2.3.1. Facteur de mérite

L'optimisation des performances peut se faire de deux manières en maximisant la puissance utile ou le rendement. Dans ce cas, on fait apparaître un terme ZT appelé facteur de mérite (14) :

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_c} * \frac{\sqrt{1 + ZT_m} - 1}{\sqrt{1 + ZT_m} \frac{T_c}{T_F}} \quad (14)$$

Avec T_m la moyenne de T_c et T_F

ZT est une grandeur adimensionnelle, et est défini par la relation (15) :

$$Z_{ab}T = \frac{\alpha_{ab}^2}{[(\lambda_a \rho_a)^{1/2} + (\lambda_b \rho_b)^{1/2}]^2} T \quad (15)$$

On peut également définir le facteur de mérite pour chaque branche du module (16) :

$$Z = \frac{\alpha^2}{\lambda \rho} = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} \quad (16)$$

Avec : α le coefficient de Seebeck ($V.K^{-1}$)

ρ la résistivité électrique ($\Omega.m$)

σ la conductivité électrique ($\Omega^{-1}.m^{-1}$)

λ la conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)

Le facteur de mérite qui ne dépend que des propriétés électriques et thermiques du matériau permet donc d'évaluer la valeur d'un matériau pour son application dans le domaine de la thermoélectricité. Une valeur de ZT élevée correspond à un facteur de puissance $\alpha^2 \sigma$ important et à une conductivité thermique faible.

La variation de ces différents paramètres en fonction de la concentration en porteurs de charges est présentée figure 7. On constate par exemple que le coefficient de Seebeck et la conductivité électrique ont des évolutions aux effets inverses en fonction du nombre de porteurs.

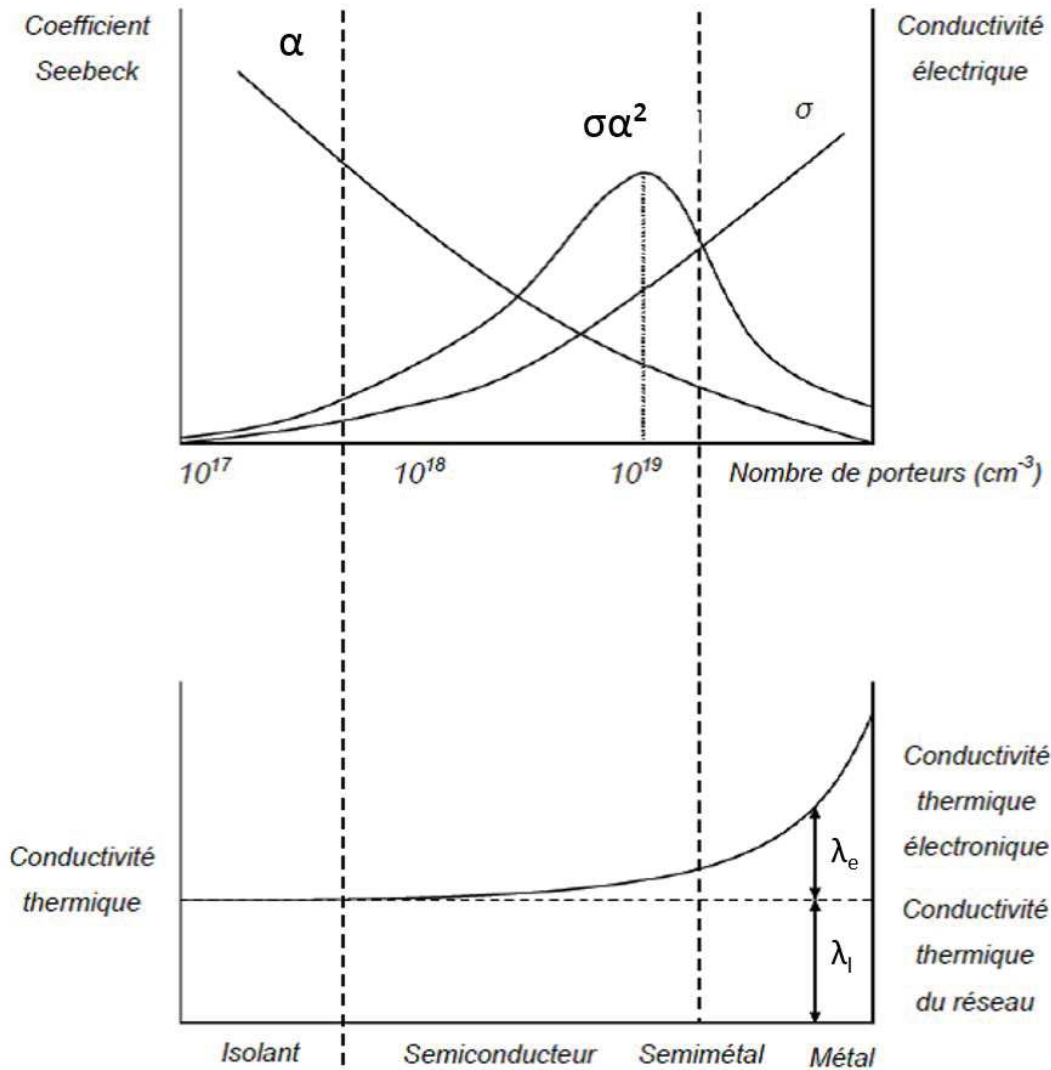


Figure 7 : évolution des différents paramètres en fonction de la concentration en porteurs de charges [3]

L'expression de ces paramètres pour des semi-conducteurs permet de se rendre compte que la recherche de matériaux aux propriétés idéales est difficile.

1.2.3.2. Transport électrique

Plusieurs approches permettent de décrire les phénomènes de transport dans les solides et sont largement décrites dans la littérature [4-8] : l'approche macroscopique avec la thermodynamique irréversible ou l'approche microscopique qui est basée sur l'équation de transport de Boltzmann. Il est ainsi possible d'écrire le flux de charge J_e et le flux de chaleur J_q , qui sont liés du fait des effets thermoélectriques, quand on ne considère qu'un gradient de température et un champ électrique comme (17) (18) [9] :

$$J_e = L^0 \vec{E} + L^1 \left(-\frac{\vec{\nabla} T}{T} \right) \quad (17)$$

$$J_q = L^1 \vec{E} + L^2 \left(-\frac{\vec{\nabla} T}{T} \right) \quad (18)$$

Où L^x sont des coefficients qu'on peut exprimer en se basant sur l'équation de transport de Boltzmann et l'approximation d'un temps de relaxation isotrope, sous la forme (19) :

$$L^x = e^{2-x} \left[\int_0^\infty D(E) v^2(E) \tau(E) (E - E_F)^x \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) dE \right] \quad (19)$$

Avec

$D(E)$ la densité d'états des porteurs

$v(E)$ la vélocité des porteurs

$\tau(E)$ le temps de relaxation des porteurs

f^0 la distribution de Fermi-Dirac

a. La conductivité électrique

L'expression classique de la conductivité électrique, issue de la loi d'Ohm locale, i.e. à l'échelle mésoscopique, est donnée par la relation (20) :

$$\sigma = 1/\rho = n e \mu = n e^2 \frac{\tau_e}{m^*} \quad (20)$$

Avec : ρ : la résistivité électrique ($\Omega.m$)

e la charge élémentaire de l'électron (C)

n la concentration en électrons (m^{-3})

μ la mobilité des électrons ($m^2.V^{-1}.s^{-1}$)

m^* la masse effective

τ_e : le temps de relaxation des électrons

A partir de l'équation (17), dans le cas d'un gradient de température nul, la conductivité peut également s'exprimer comme :

$$\sigma = \int_0^\infty e^2 \tau(E) v^2(E) D(E) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) dE = \int_0^\infty \sigma_d(E) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) dE \quad (21)$$

Avec σ_d la fonction de transport électronique telle que (22) :

$$\sigma_d(E) = e^2 \tau_e(E) v^2(E) D(E) \quad (22)$$

Ces expressions permettent de mettre en évidence la relation entre la conductivité électrique, le temps de relaxation et la concentration de porteurs. Il faut donc un temps de relaxation important qui correspond à une grande mobilité en même temps qu'un grand nombre de porteurs alors qu'on observe classiquement qu'une augmentation du nombre de porteurs diminue la mobilité. Il est donc intéressant de considérer la seconde forme présentée par la suite lorsque l'on s'intéresse également au coefficient de Seebeck.

b. *Le coefficient de Seebeck*

A partir de l'équation (17) il est possible d'établir une expression générale du coefficient de Seebeck, dans le cadre de l'équation de transport de Boltzmann, dans l'approximation du temps de relaxation isotrope, pour des électrons (23) [10, 11]:

$$\alpha = \frac{1}{eT} \left(\frac{\int_0^\infty \sigma_d(E) (E - \mu_i) dE}{\int_0^\infty \sigma_d(E) dE} \right) \quad (23)$$

Où μ_i est le potentiel chimique. On considère que le potentiel chimique est égal à l'énergie de Fermi E_f pour les températures d'utilisation des matériaux considérés [12].

A partir de cette expression générale, il est possible d'établir différentes expressions du coefficient de Seebeck selon le cas considéré : métal ou semi-conducteur fortement dégénéré¹, un semi-conducteur faiblement dopé ou le cas intermédiaire du semi-conducteur dégénéré. On peut, par exemple, exprimer le coefficient de Seebeck, pour un semi-conducteur fortement dégénéré ou un métal, sous la forme de l'équation de Mott, (24) [13] :

$$\alpha = -\frac{\pi^2 k_B T}{3 e} \left(\frac{\partial \ln(\sigma(E))}{\partial E} \right)_{E_F} \quad (24)$$

Et en utilisant l'expression de la conductivité électrique (20) on peut aussi écrire, [14] :

$$\alpha = -\frac{\pi^2 k_B T}{3 e} \left\{ \frac{1}{\tau_e} \left(\frac{\partial \tau_e(E)}{\partial E} \right)_{E_F} + \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n(E)}{\partial E} \right)_{E_F} - \frac{1}{m^*} \left(\frac{\partial m^*(E)}{\partial E} \right)_{E_F} \right\} \quad (25)$$

On constate sous cette forme que le coefficient de Seebeck est inversement proportionnel à la concentration de porteurs. De plus, à travers le terme $\frac{\partial n(E)}{\partial E}$, on retrouve que le coefficient de Seebeck est d'autant plus élevé que la densité d'états autour du niveau de Fermi est asymétrique. On ne manque pas de noter ici que la première condition évoquée est opposée à celle définie pour la conductivité électrique.

Pour un semi-conducteur où deux types de porteurs peuvent être présents la relation (26) de N.L Pisarenko d'après Ioffe [15] donne le coefficient de Seebeck .

$$\alpha = \frac{k_B}{\sigma} \left\{ \mu_- n_- \left[A + \ln \left(\frac{2(2\pi m_-^* k_B T)^{3/2}}{h^3 n_-} \right) \right] - \mu_+ n_+ \left[A + \ln \left(\frac{2(2\pi m_+^* k_B T)^{3/2}}{h^3 n_+} \right) \right] \right\} \quad (26)$$

Avec

¹ : Un semi-conducteur de type n dégénéré étant selon la définition donnée par J.M Ziman un semi-conducteur dopé au point où les électrons dans la bande de valence se comportent comme un gaz d'électron dégénéré. La fonction de distribution de Fermi-Dirac ne peut alors être approximée par la distribution de Maxwell-Boltzmann.

A : un paramètre adimensionnel fonction du mécanisme de diffusion des porteurs

μ_+ et μ_- : la mobilité des trous et des électrons

n_+ et n_- : la concentration de trous et d'électrons (également notée n et p)

On retrouve cependant dans la littérature l'expression (27) identifiée comme la relation de Pisarenko qui donne de manière qualitative le coefficient de Seebeck lorsqu'un type de porteurs est majoritaire :

$$\alpha = \frac{k_B}{q} \left\{ A + \ln\left(\frac{2(2\pi m^* k_B T)^{3/2}}{h^3 n_-}\right) \right\} \quad (27)$$

Enfin, pour un semi-conducteur avec un seul type de porteurs, en considérant une seule bande parabolique et un temps de relaxation qui dépend du mécanisme de diffusion, l'expression du coefficient de Seebeck est donnée par [4] [16] (28) :

$$\alpha = \frac{k_B}{q} \left[\frac{(r+2)F_{r+1}(\eta^*)}{(r+1)F_r(\eta^*)} - \eta^* \right] \quad (28)$$

Avec

F_r : l'intégrale de Fermi d'ordre r dont les valeurs sont tabulées [15]

r : le facteur adimensionnel de diffusion des porteurs

η^* : le potentiel chimique réduit telle que $\eta^* = \frac{\mu_i}{k_B T}$

1.2.3.3. Le transport thermique

La conductivité thermique est la somme de deux contributions telles que (29) :

$$\lambda = \lambda_{el} + \lambda_r \quad (29)$$

Avec λ_{el} la conductivité électronique donnée par la relation de Wiedemann-Franz (30) dans le cas de métaux :

$$\frac{\lambda_{el}}{\sigma} = L_0 T \quad (30)$$

Avec L_0 le facteur de Lorentz, pour un métal ou un semi-conducteur fortement dégénéré tel que (31) :

$$L_0 = \frac{\pi^2 k_B}{3 e} \quad (31)$$

Il est également possible d'exprimer le nombre de Lorentz pour un semi-conducteur dégénéré en fonction du paramètre de diffusion r et des intégrales de Fermi d'ordre r.

λ_r est la conductivité thermique de réseau liée à la diffusion des phonons dans le cristal (32) :

$$\lambda_r = \frac{1}{3} C v L = \frac{1}{3} C v^2 \tau_{ph} \quad (32)$$

Avec C la capacité calorifique par unité de volume ($J.K^{-1}.m^{-3}$)

L le libre parcours moyen (m)

v la vitesse du son dans le matériau ($m.s^{-1}$)

τ_{ph} le temps de relaxation des phonons (s)

Ainsi, on constate que la conductivité thermique électronique est proportionnelle à la conductivité électrique et qu'il faut lui ajouter la contribution de réseau, fonction du libre parcours moyen, pour décrire correctement le transport thermique.

1.3. Les matériaux thermoélectriques

Cette partie a pour objectif de présenter assez succinctement les matériaux thermoélectriques que l'on retrouve dans la littérature. Nous essaierons également d'avoir un regard critique sur ces matériaux en matière d'employabilité vis-à-vis des contraintes législatives, environnementales et économiques.

Comme on le constate sur les figures 8 et 9, les performances des matériaux thermoélectriques sont maximales sur une courte gamme de températures. Il s'agira donc dans les applications d'optimiser le choix du matériau en fonction du gradient thermique disponible.

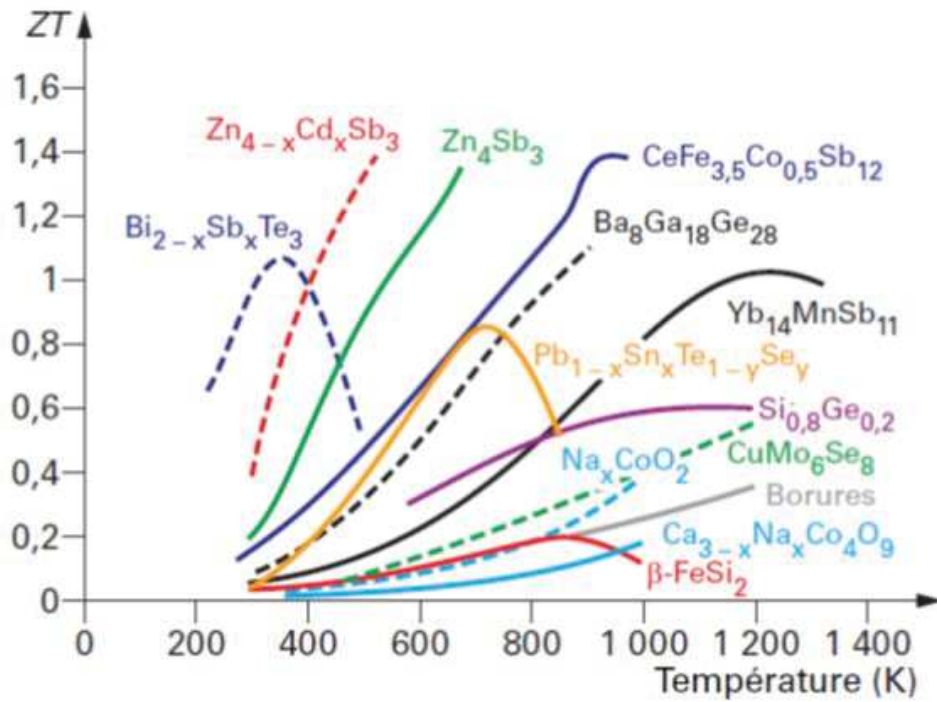


Figure 8 : facteur de mérite ZT, de différents matériaux de type p, en fonction de la température d'après [17]

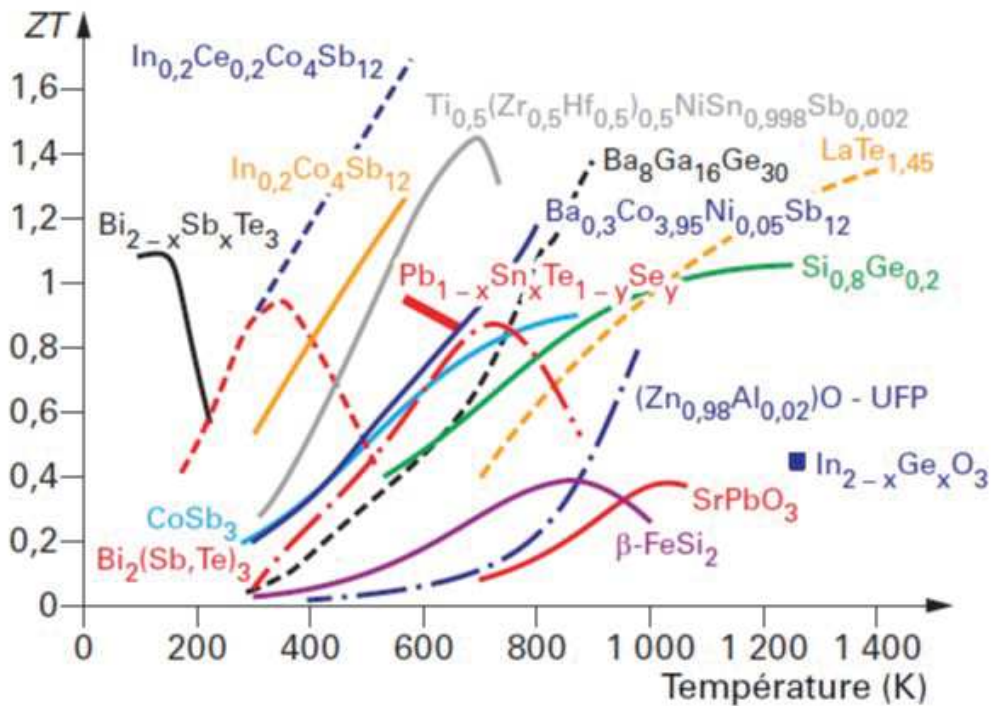


Figure 9 : facteur de mérite ZT, de différents matériaux de type n, en fonction de la température d'après [17]

Sans faire une revue exhaustive de l'ensemble des matériaux présentés dans les figures 8 et 9 nous pouvons simplement ne considérer que deux types de matériaux pour évaluer leurs contraintes législatives, environnementales et économiques :

- Les matériaux à base de Bi_2Te_3 qui sont actuellement utilisés dans les applications commerciales à température ambiante [18]. Ces matériaux constituent la référence à température ambiante pour les matériaux thermoélectriques.

- Les matériaux à base de PbTe qui se placent parmi les meilleurs matériaux à ce jour sur la gamme d'utilisation 573 à 773 K qui nous intéresse dans le cadre de nos travaux et qui correspond aux températures que l'on peut exploiter par exemple au niveau des gaz d'échappement d'un véhicule.

Le constat, si on ne considère que ces deux familles, est relativement négatif puisque si l'on observe la directive européenne RoHS (2002/95/CE) la concentration de plomb dans les équipements électroniques ne doit pas dépasser 0,1 % massique. Il est important de noter que cette réglementation ne s'applique pas, pour le moment, aux installations industrielles et aux moyens de transport ou aux dispositifs tels que les panneaux solaires. Néanmoins, le plomb et ses dérivés restent des substances nocives pour l'homme et pour l'environnement de manière générale. La présence de ces composés dans les matériaux thermoélectriques peut ainsi fortement limiter la diversification des applications hors du cadre industriel.

Si on considère l'aspect économique, au mois de juillet 2014 le prix moyen d'un kilogramme de tellure est de 92 euros. A titre de comparaison, comme son usage est plus répandu, le prix moyen d'un kilogramme de zinc est de 0,15 euros [19].

Enfin, sur une vision à plus long terme, les métaux ne sont pas une ressource renouvelable. Il faut donc choisir judicieusement les matériaux et maximiser leurs performances. Ces considérations sont valables pour d'autres éléments visibles sur les figures 8 et 9, notamment le cadmium et le cobalt en ce qui concerne la toxicité, le germanium, le baryum, l'indium et le gallium pour ce qui est des considérations économiques. Ce sont ces considérations qui justifient, en partie, le choix du matériau ZnSb dans le cadre de ce projet.

On peut cependant noter que de nouveaux matériaux thermoélectriques inorganiques ou organiques sont étudiés. En ce qui concerne les matériaux inorganiques ce sont principalement les oxydes tels que : Na_xCoO_3 , ZnO, CaMnO_3 ou SrTiO_3 qui présentent de bonnes propriétés thermoélectriques en plus d'être particulièrement stables en température [20]. La littérature fait également mention des séléniures et des sulfures qui peuvent comme dans le cas des tetrahédrites être des composés naturels [21]. Les matériaux organiques qui ont l'avantage de compenser les inconvénients des matériaux inorganiques pour une gamme de températures relativement proche de la température ambiante sont également étudiés. Bien que leurs performances ne soient pas encore à la hauteur des matériaux inorganiques, les avancées sont rapides et pourront permettre une diversification des usages grâce notamment à la facilité de mise en œuvre et aux coûts de production réduits [22].

Remarque : bien que ce ne soit pas un aspect que nous développerons, puisque nous ne disposons pas des compétences, il serait intéressant que dans le domaine de la thermoélectricité des analyses de cycle de vie soient réalisées sur un dispositif afin de valider ou d'infirmer le bénéfice réel de cette technologie pour la récupération de l'énergie.

1.4. Optimisation des propriétés thermoélectriques

Différentes voies d'amélioration des propriétés thermoélectriques ont été mises en œuvre. Les changements dans ce domaine étant permanents, ce qui était nouveau il y a quelques années peut paraître classique aujourd'hui. Nous exposerons donc les voies d'amélioration en évoquant d'abord les méthodes se basant sur l'amélioration d'un paramètre et dans un second temps sur des stratégies cherchant à maximiser le facteur de mérite global.

1.4.1. Optimisation d'un seul paramètre

1.4.1.1. Optimisation de la concentration de porteurs

La concentration de porteurs pourra être optimisée via le dopage, pour ainsi se rapprocher du maximum du facteur de puissance [23]. Cette constatation découle directement des expressions du coefficient de Seebeck et de la conductivité électrique, et est graphiquement visible sur la figure 7, puisque l'on voit que c'est dans la zone des semi-conducteurs fortement dopés que le facteur de puissance est le plus élevé.

Cette voie d'amélioration est l'une des plus classiques utilisées dans l'optimisation des matériaux thermoélectriques. Il est toutefois important de noter que comme le rappelle A. Zunger [24], le dopage ambipolaire des matériaux semi-conducteurs n'est ni toujours aisé ni toujours possible expérimentalement : le dopage du semi-conducteur GaAs avec du silicium est limité par la formation de lacunes de gallium V_{Ga} chargées négativement ce qui compense le dopage par le silicium.

Zunger donne ainsi quelques règles générales sur le dopage de matériau semi-conducteur qu'il convient d'avoir en mémoire, bien qu'elles ne soient qu'une piste de réflexion et ne répondent pas à toutes les problématiques. Certaines de ces règles sont résumées tableau 1 .

Tableau 1 : règles de dopage d'après A. Zunger [24]

	Dopage de type n	Dopage de type p
Défauts préjudiciables au dopage	V_{cation}^-	V_{anion}^+
Conditions pour limiter la formation de défauts préjudiciables	Synthèse en condition riche en espèce cationique ou/et passivation des lacunes cationiques par l'hydrogène [25]	Synthèse en condition riche en espèce anionique
Conditions pour augmenter la solubilité de l'élément donneur/accepteur sur le site anionique	Synthèse en condition riche en espèce cationique	
Conditions pour augmenter la solubilité de l'élément donneur/accepteur sur le site cationique	Synthèse en condition riche en espèce anionique	

1.4.1.2. Minimisation de la conductivité thermique

Afin de diminuer la conductivité thermique, il faut que le libre parcours moyen ou le temps de relaxation soit le plus petit possible. Cette limitation intervient lorsqu'il y a perturbation de la périodicité du réseau cristallin. On peut citer par exemple:

- L'utilisation de structures cristallines compactes constituées d'éléments lourds.

- L'introduction de centres de diffusion des phonons comme des atomes de masses atomiques importantes dans le réseau à travers la formation de solutions solides ou des dislocations ou encore des nanoparticules.
- L'utilisation de structures cristallines complexes comme dans le cas de Zn_4Sb_3 qui présente des propriétés structurales correspondant au modèle de « phonon glass electron cristal » PGEC, [26], [27], ce type de matériaux se comportant comme un verre lorsqu'il s'agit de conductivité thermique et comme un cristal en ce qui concerne la conductivité électrique.

1.4.1.3. Introduction de niveau résonnant

Proposée par Mahan et Sofo en 1995 [28], cette méthode mise en œuvre avec succès par Heremans *et al.* [29], se base sur l'introduction de niveaux d'énergie résonnants d'impuretés localisés autour du niveau de Fermi. Ce principe est illustré figure 10 où la bande de valence de PbTe non dopé est présentée en pointillés et la bande de valence avec l'effet du thallium, introduisant un niveau résonnant, est présentée en traits pleins. Ce niveau engendre une asymétrie plus importante de la densité d'états autour du niveau de Fermi.

Il en résulte une augmentation du coefficient de Seebeck d'après l'équation (24).

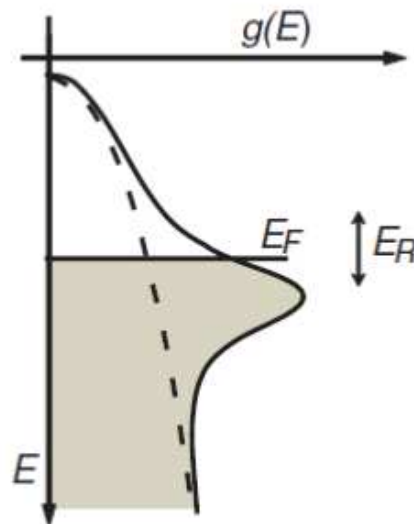


Figure 10 : illustration de l'effet d'un niveau résonnant, sur la bande de valence de PbTe, engendrant une distorsion de largeur E_R autour du niveau de Fermi E_F dans la densité d'états $g(E)$, d'après Heremans *et al.* [29]

1.4.2. Optimisation synergique de différents paramètres

L'ensemble des stratégies présenté jusqu'à présent s'attache principalement à optimiser soit l'un des deux termes du facteur de puissance ($\alpha^2\sigma$), en évitant parfois la dévalorisation du second terme, soit à améliorer la conductivité thermique. Nous allons aborder maintenant des approches qui ont l'avantage de s'attaquer simultanément au problème du facteur de puissance et de la conductivité thermique de réseau.

1.4.2.1. Alignement des cristallites

Industriellement, pour des raisons de coûts de procédés, les matériaux thermoélectriques utilisés sont généralement polycristallins. Or, les propriétés de transport des matériaux peuvent présenter une plus ou moins grande anisotropie. On peut alors dans certains cas avoir un effet de moyenne défavorable. Le tableau 2 d'après Dehkordi *et al.* [30], donne quelques valeurs d'anisotropie pour certains matériaux thermoélectriques.

Tableau 2 : anisotropie des propriétés thermoélectriques d'après Dehkordi *et al.* [30]

Matériau	Concentration de porteurs ($10^{19} \cdot \text{cm}^{-3}$)	α_{ab}/α_c	ρ_c/ρ_{ab}	λ_{ab}/λ_c
$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$	3,3	1	3	1,8
$\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$	5,9	0,88	2,6	2,15
$\text{Bi}_2\text{Sb}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$	4	1,04	5,05	2,21
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	-	1-2	5-15,5	2-3
NaCo_2O_4	2,4	-	42	-
$\text{MnSi}_{1,73}$	100	1-2,1	8,5	1,5

Où α_{ab}/α_c , ρ_c/ρ_{ab} et λ_{ab}/λ_c sont les rapports entre les coefficients de Seebeck, les résistivités électriques et les conductivités thermiques selon différentes directions cristallographiques.

Afin d'optimiser les propriétés thermoélectriques, l'alignement des cristallites selon une direction peut être mis en œuvre via différents procédés, on parle alors de texturation du matériau :

- Un alignement mécanique lors de la mise en forme, par exemple Ben-Yehuda *et al.* [31] obtiennent un facteur de puissance deux fois plus important dans la direction de la pression appliquée pour un alliage $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$. La mise en forme a été faite par application d'une pression de 800 MPa avant frittage.
- Un alignement basé sur des méthodes d'extrusion à haute température, qui requièrent toutefois une bonne ductilité du matériau et peuvent conduire à une bonne texturation et à de bonnes propriétés thermoélectriques [32].
- Un alignement basé sur la déformation plastique du matériau déjà mis en forme par « repressage ». Il s'agit de déformer, plastiquement, le matériau dans une matrice de dimension supérieure. Une augmentation de facteur de mérite de l'ordre de 50 % a ainsi été rapportée [33] [34].
- Pour les composés possédant également une anisotropie des propriétés magnétiques un alignement par un champ magnétique est également possible comme dans le cas de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [30].

1.4.2.2. Nano structuration

Comme on peut le supposer, la multiplication des interfaces liée à la nano structuration conduit à une diffusion plus importante des phonons et donc à une diminution de λ_{ph} , [35]. De plus, comme nous l'avons évoqué, une densité d'états asymétrique, à concentration de porteurs égale, favorise un coefficient de Seebeck élevé. L'utilisation de nanostructures permet un confinement quantique des porteurs, entraînant ainsi une forte asymétrie. De plus, de nouveaux phénomènes apparaissent et permettent d'envisager

d'influer de manière indépendante sur α , σ et λ_e . La figure 11, d'après [36] présente les densités d'état pour différentes structures nanométriques.

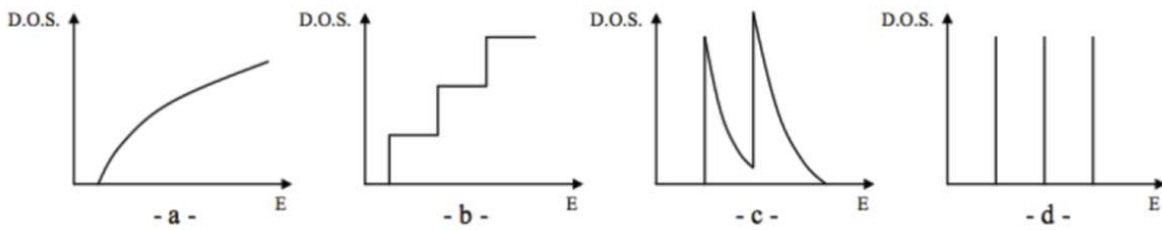


Figure 11 : densités d'états pour : a) un système nanocristallin (3D), b) une succession de puits quantiques (2D), c) un nanotube ou un nanofil (1D), d) des boîtes quantiques (0D).

On peut citer à titre d'exemples d'utilisation de nanostructures :

- Le cas de super réseaux de PbTe et $Pb_{1-x}Eu_xTe$ qui ont permis de faire la démonstration expérimentale d'une augmentation du facteur de mérite dans le cas de structures 2D par rapport au matériau massif [37] [38].
- Le cas de super réseaux constitué de boîtes quantiques (Quantum Dots SuperLattice : QDSL) à base de PbTe/ $PbSe_{0,98}Te_{0,02}$ sur un substrat de BaF_2 associé à une couche mince de PbTe ayant un facteur de mérite de 3,5 à 570 K [39].
- Le cas du bismuth qui subit une transition semi-métal semi-conducteur lorsque l'on utilise des nanofils de dimensions suffisamment petites ce qui permet d'exploiter le fort coefficient de Seebeck du matériau [40].

Comme on le constate, ces exemples sont liés aux technologies couches minces, excepté pour le bismuth mais il s'agit d'une application particulière. Les deux approches que nous allons aborder un peu plus en détail dans la suite sont des approches « facilement » applicables aux matériaux massifs, ceux-ci ayant une gamme d'application plus grande.

1.4.2.3. Filtrage en énergie (energy filtering)

Cette méthode exploite la nanostructuration de matériaux massifs, à travers l'introduction de barrières de potentiel, sous forme d'interfaces, qui vont permettre d'augmenter le coefficient de Seebeck avec une diminution réduite de la conductivité. Ce concept s'appuie sur le fait que le coefficient de Seebeck, pour un semi-conducteur dégénéré, est la somme de deux contributions de signes opposés : la contribution des porteurs de charge ayant une énergie inférieure au potentiel chimique et de ceux ayant une énergie supérieure au potentiel chimique (expression (23)). En effet, les porteurs ayant une énergie telle que la différence

$E - \mu_i$ soit négative contribuent de manière opposée aux porteurs dont l'énergie est telle que $E - \mu_i$ soit positive.

La figure 12 permet de visualiser l'effet de « filtrage en énergie » des porteurs au niveau d'une barrière de potentiel localisée aux joints de grains. Les porteurs de charges ont une distribution en énergie telle que l'énergie de certains porteurs est inférieure à la hauteur de la barrière de potentiel située par exemple

aux joints de grains. Une hauteur de barrière choisie correctement peut permettre d'éliminer les porteurs qui contribuent de manière négative au coefficient de Seebeck.

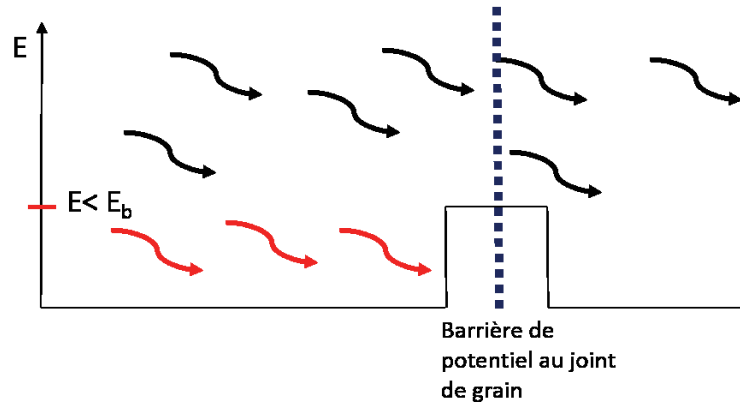


Figure 12 : schéma de principe de filtrage en énergie

L'effet de la barrière est en fait de diffuser préférentiellement les porteurs de basse énergie. Le fait de diffuser préférentiellement certains porteurs correspond à introduire une dépendance énergétique supplémentaire dans le terme $\tau(E)$. En effet, le temps de relaxation, qui correspond au temps entre deux collisions, peut s'exprimer selon la relation (33). On constate alors que la dépendance énergétique est liée au facteur de diffusion r :

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{E}{k_B T} \right)^{r-1/2} \tag{33}$$

Où τ_0 est un temps de relaxation indépendant de E

Et r est le facteur de diffusion qui dépend du mode de diffusion de porteurs de charge, dont différentes valeurs sont rapportées tableau 3.

Tableau 3 : facteurs de diffusion d'après [4]

Mode de diffusion des porteurs de charge	r : facteur de diffusion
Phonons acoustiques	0
Phonons optiques	1
Impuretés ionisées	2
Impuretés neutres	0,5

De nombreux travaux théoriques sur la nature de la barrière et ses effets attendus ont été réalisés récemment [41], [42], [43], [44]. Les principaux cas étudiés et qui prédisent un effet de filtrage en énergie étant :

- l'effet de nano inclusions créant localement des barrières
- l'effet d'une phase secondaire ségréguée aux joints de grains créant ainsi une barrière autour de chaque grain.

La conséquence du filtrage d'une partie des porteurs de charges est une diminution de la conductivité électrique (fonction de transport) mais elle est largement compensée par l'augmentation concomitante du coefficient de Seebeck, [10].

Les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature suggèrent que cette approche permet effectivement une amélioration du facteur de mérite. Heremans *et al.* [45], montrent que l'on passe d'un coefficient de Seebeck égal à $260\mu\text{V/K}$ à $480\mu\text{V/K}$ pour une concentration de porteurs similaire lorsque l'on passe de PbTe à PbTe nanostructuré. Ils montrent effectivement une différence de paramètre de diffusion mais la diminution de conductivité résultante dans cet exemple est trop importante pour être compensée par l'augmentation du coefficient de Seebeck.

Un second exemple effectif de filtrage en énergie a été mis en évidence sur un matériau particulièrement intéressant dans le cadre de notre étude : Zn_4Sb_3 . Ainsi Zou *et al.* [46], mettent en évidence un écart à la relation de Pisarenko dans un composite $\text{Zn}_4\text{Sb}_3 / (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,2}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,8}$ qu'ils attribuent au changement de mécanisme de diffusion lié à la présence de $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,2}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,8}$ au niveau des joints de grains. Ils obtiennent ainsi un facteur de puissance qui passe de $1 \cdot 10^{-3} (\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1})$ à $1,25 \cdot 10^{-3} (\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1})$ à 650 K. La présence de $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,2}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,8}$ induisant également une diminution de la conductivité thermique, le facteur de mérite passe de 0,7 à 1,1 à 650 K. Il faut toutefois prendre des précautions lors du choix des inclusions puisque, comme dans le cas d'inclusions de platine dans Sb_2Te_3 , un effet de dopage simultané peut venir amoindrir l'effet positif du filtrage en énergie, [47].

Enfin, très récemment, Berland *et al.* [48] étudient par calcul DFT et expérimentalement l'effet du filtrage en énergie des porteurs dans le cas de ZnSb. Ils simulent la présence d'une barrière de potentiel en supprimant la contribution du sommet de la bande de valence. Ils déterminent ainsi que pour des concentrations de porteurs élevées (10^{20} à 10^{21} cm^{-3}) il est théoriquement possible d'augmenter le facteur de puissance d'un ordre de grandeur. Expérimentalement, ils obtiennent via un broyage cryogénique, à 77 K, des cristallites de 70 nm. Le faible accord entre le modèle considéré et les résultats expérimentaux est expliqué par le fait que cette taille de cristallites est encore trop importante pour induire un effet de filtrage en énergie significatif. Les auteurs n'excluent cependant pas la possibilité de filtrage en énergie des porteurs pour de plus petites cristallites.

1.4.2.4. Dopage modulé

Le dopage modulé, qui a valu le prix Nobel en 1998 à Horst L. Störmer, est une forme de dopage qui a été mise en œuvre depuis de nombreuses années dans le domaine de la microélectronique et qui permet une augmentation de la conductivité électrique en limitant la diffusion par les impuretés.

Il s'agit, dans le cas du matériau massif, de réaliser un composite pour séparer spatialement les défauts à l'origine du dopage et les porteurs de charge. Cette séparation entraîne une diminution de la diffusion par les impuretés. On observe alors un dopage sans perte de mobilité, [49], ou autrement dit pour une même concentration de porteurs la mobilité est augmentée. La figure 13 illustre le principe du dopage modulé dans un matériau 3D massif avec des particules de même nature dopées.

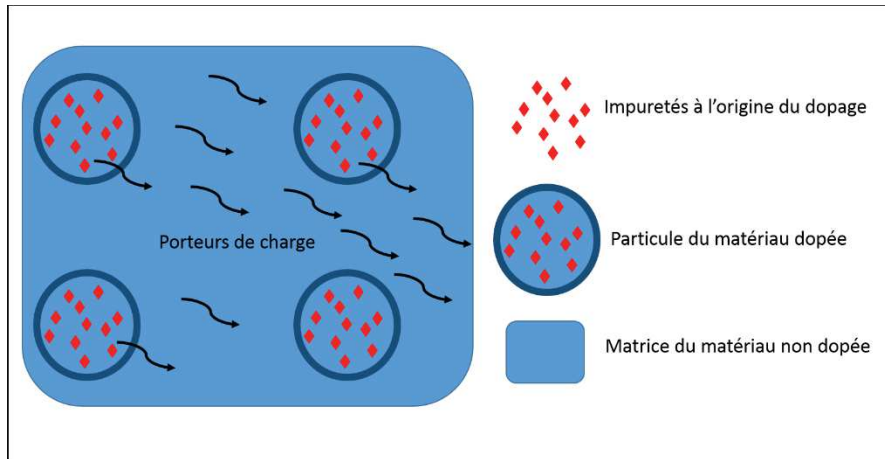


Figure 13 : illustration du principe de dopage modulé avec des particules dopées

Cette approche initialement réservée aux couches minces a été mise en œuvre avec succès dans le cadre des travaux réalisés par Zebarjadi *et al.* [49], sur l'inclusion de nanoparticules de silicium dopé au bore dans une matrice de SiGe. Les résultats montrent une augmentation du facteur de mérite qui résulte d'une augmentation de la conductivité électrique. La réduction de la conductivité thermique est limitée mais le facteur de mérite est également amélioré par rapport à un dopage classique, figure 14.

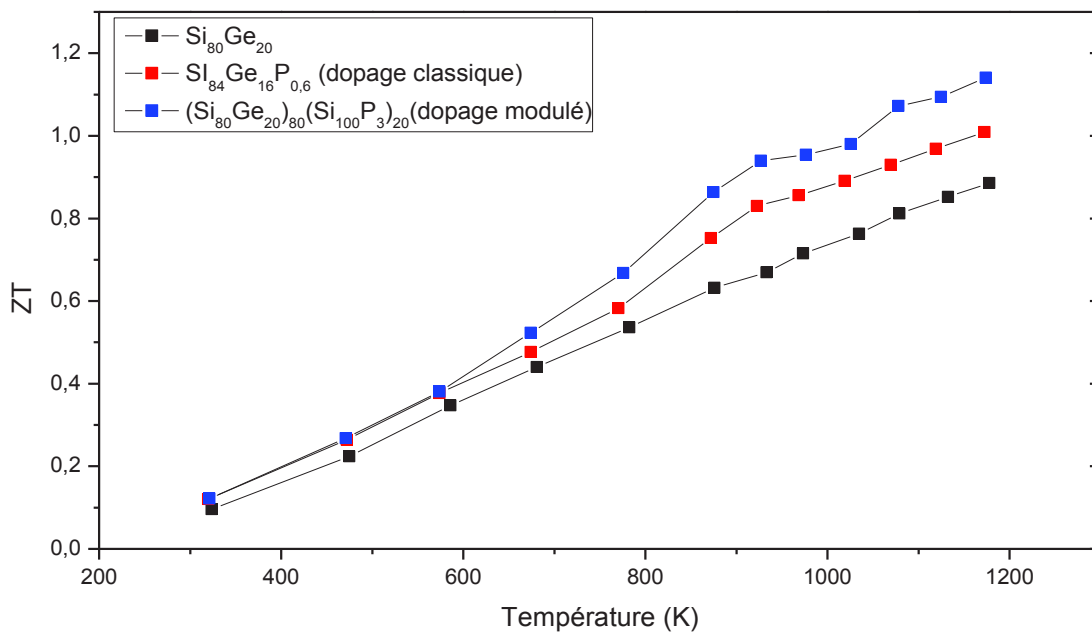


Figure 14 : facteur de mérite ZT pour différents matériaux à base de SiGe d'après [49]

Les auteurs proposent un modèle pour la détermination de la conductivité, du coefficient de Seebeck et de la conductivité thermique à température ambiante du composite (AB) à partir des valeurs obtenues pour les deux constituants (A et B).

Pour la conductivité électrique, une simple loi de mélange ne suffit pas puisqu'il y a une redistribution des porteurs de charge entre la matrice et les particules. Il faut alors faire intervenir des densités de porteurs modifiées (34) [49] :

$$\frac{1}{\sigma_{AB}} = \frac{v_A}{qn_A\mu_A} + \frac{v_B}{qn_B\mu_B} \quad (34)$$

Où

n_A et n_B sont les densités de porteurs modifiées de A et B

v_A et v_B sont les fractions volumiques de A et B

μ_A et μ_B sont les mobilités dans A et B

et q est la charge élémentaire.

Le coefficient de Seebeck est obtenu en considérant une association en série des deux constituants du composite (37):

$$\alpha_{AB} = \frac{\frac{\alpha_A v_A}{\lambda_A} + \frac{\alpha_B v_B}{\lambda_B}}{\frac{v_A}{\lambda_A} + \frac{v_B}{\lambda_B}} \quad (35)$$

Pour la conductivité thermique les auteurs adoptent l'approche d'une loi de mélange classique. Avec ce modèle simple les auteurs obtiennent un accord à 20 % près par rapport aux résultats expérimentaux.

D'autres essais plus récents peuvent également être évoqués :

- Yu *et al.* [50] rapportent le dopage modulé de $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ par des nanoparticules de $\text{Si}_{0,680}\text{Ge}_{0,291}\text{P}_{0,029}$. Dans ce cas, les nombreuses données sur les hétérojonctions dans ces systèmes ont permis aux auteurs de choisir les nano particules en fonction de l'alignement des bandes de valence de la matrice et des particules. Le facteur de mérite a , dans ce cas, été augmenté de 40 % à 1023 K.
- Wu *et al.* [51] rapportent une augmentation de 47 % du facteur de mérite grâce au dopage modulé de BiAgSeS par $\text{BiAgSeS}_{1-x}\text{Cl}_x$. La mise en évidence du phénomène de dopage modulé est faite par la mesure de la mobilité des matériaux qui montrent dans le cas du composite une mobilité, à concentration de porteurs égale, plus importante d'environ 40 %.

Jusqu'à présent, le matériau dopant était constitué de la même phase dopée [49-52]. On trouve aussi dans la littérature des cas de dopage modulé par des nanoparticules de nature différente : Koirala *et al.* [53] attribuent à la présence de nanoparticules de cuivre les bonnes performances en terme de conductivité électrique du matériau FeSb_2 . L'ajout des nano particules de cuivre ayant pour effet d'également diminuer la conductivité thermique, le facteur de mérite observé est rapporté comme augmenté de 0,01 à 0,021 soit 110 %.

1.4.3. Limitations pratiques liées aux conditions d'utilisation du matériau

Les stratégies présentées impliquant des nanostructures ont l'avantage de permettre une augmentation globale du facteur de mérite. Cependant, si l'on considère le matériau final dans le cadre de son utilisation, les bénéfices peuvent être beaucoup moins importants qu'envisagés. En effet, l'ensemble des modifications apportées aux matériaux doivent être stables dans le temps et en température. Ceci est valable pour la nano structuration mais pour le dopage également. La plupart des études sur les matériaux thermoélectriques se contente de présenter une méthode d'amélioration des propriétés avec une valeur

de ZT et ne considèrent pas l'aspect stabilité qui est pourtant primordial dans le cadre d'une exploitation réelle du matériau.

On peut, par exemple, citer le cas des matériaux à base de BiCuSeO qui ont été présentés comme alternatives intéressantes aux matériaux à base de plomb. En effet, le composé $\text{Bi}_{0,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuSeO}$ possède un facteur de mérite de 1,4 à 923 K [34]. Néanmoins, l'étude de stabilité réalisée par Barreteau *et al.* [54], montre que ces matériaux ne sont pas utilisables à moins de développer des barrières face à l'oxydation ou de travailler sous vide, avec les contraintes que cela impose. En effet, sur une pastille du matériau dense, une couche d'oxyde de 10 μm se forme en moins de 48 heures à seulement 623 K.

Diverses autres illustrations de l'instabilité des propriétés thermoélectriques suite à une modification de la structure, de la morphologie ou de la composition sont disponibles dans la littérature [55, 56]. Nous pouvons citer le cas particulier du matériau ZnSb : le broyage cryogénique, à la température de l'azote liquide, permet une réduction significative de la conductivité thermique du matériau, qui passe d'une valeur de 1,7 W/m.K à 1,2 W/m.K à température ambiante via la nano structuration [57]. Néanmoins, les auteurs rapportent que ce gain est diminué de 20 % après un traitement thermique à 723 K en raison du grossissement granulaire constaté.

Il faut donc prendre soin de vérifier la cyclabilité des propriétés des matériaux thermoélectriques particulièrement lorsque celles-ci se basent sur des phénomènes comme la nano structuration ou même la présence de phases secondaires qui pourront par exemple disparaître, ou apparaître, suite à la diffusion activée par l'histoire thermique du matériau.

1.5. Les applications

1.5.1. Applications en réfrigération

Les applications de refroidissement par effet Peltier représentent la majorité des applications : près de 88 % des 364 millions de dollars du marché des thermoélectriques en 2014 [58] [59].

Les applications sont surtout observées en électronique pour le refroidissement des microprocesseurs, figure 15, [60]. Ainsi, on retrouve des applications dans de nombreux domaines :

- la défense et l'aérospatial
- les applications médicales
- l'industrie
- les télécommunications
- l'automobile

Le second domaine d'application pour le refroidissement à effet Peltier est le domaine du bâtiment en associant des modules à effet Peltier avec des panneaux solaires afin de refroidir l'air en chauffant de l'eau pour l'usage domestique en parallèle.

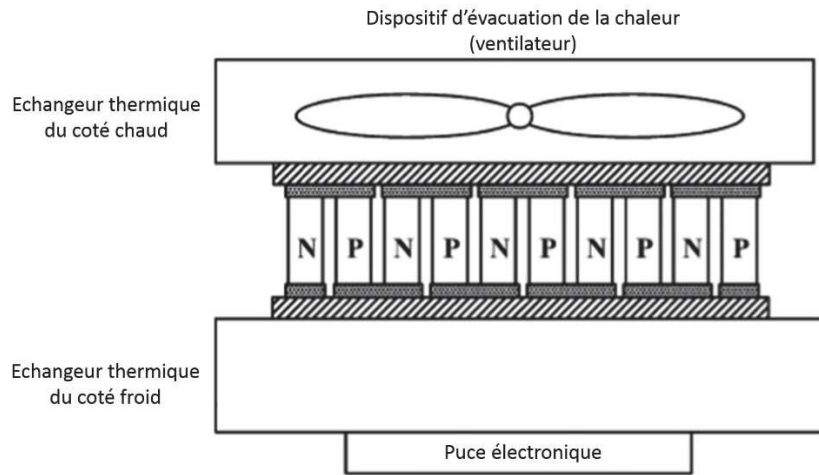


Figure 15 : illustration du refroidissement de puce électronique par un module à effet Peltier d'après [61]

On peut noter que de nouveaux usages sont développés tous les jours : récemment une start-up proposant des vêtements refroidis par effet Peltier, permettant une consommation accrue de calories par l'organisme, a vu le jour [62].

1.5.2. Application en thermogénération

Bien que représentant une part de marché moindre, cet aspect, avec les considérations environnementales et les besoins croissants en énergie, prend de plus en plus d'ampleur. L'une des plus célèbres applications de thermogénération remonte à l'utilisation de module thermoélectrique en URSS datant des années 1960, composé d'un couple ZnSb/Constantan, afin d'alimenter une radio, figure 16.

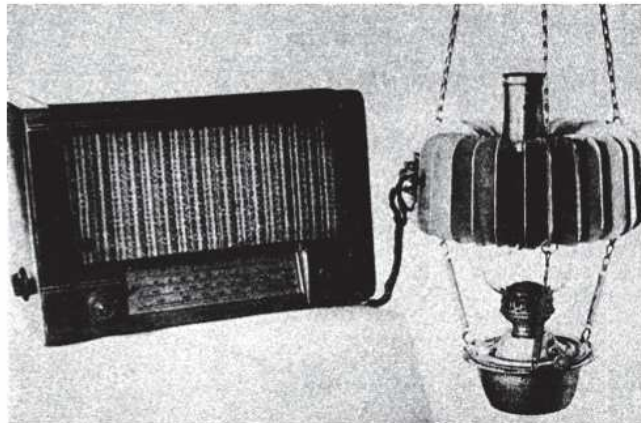


Figure 16 : lampe à pétrole surmontée d'un générateur thermoélectrique alimentant une radio, [15]

Le développement de la thermoélectricité doit beaucoup aux travaux réalisés pour la production de générateurs thermoélectriques à radio isotopes (RTG) utilisés dans les sondes spatiales Pioneer (1972-2003), Voyager 1 et 2 (1977), mais aussi des rover tel que Curiosity (2002). Historiquement, ce sont des alliages de type silicium-germanium qui étaient utilisés comme couples thermoélectriques mais dans le cas de Curiosity ce sont de nouveaux matériaux : PbTe/TAGS(Te-Ag-Ge-Sb)/ PbSnTe [63]. Dans le cas des RTG la source chaude est en général un matériau radioactif comme de l'oxyde de plutonium.

En ce qui concerne le grand public, outre les lampes de l'ère soviétique, de nouvelles applications se développent rapidement :

- une montre dont l'alimentation provient de la différence de températures entre la peau et l'environnement a été commercialisée en 1998 [64].
- un pneu comprenant des modules thermoélectriques et piézoélectriques permettant une recharge des véhicules électriques a été présenté au salon de l'automobile de Genève en 2015 [65].
- un chargeur USB utilisant la chaleur d'un feu de bois et des modules thermoélectriques est commercialisé depuis peu, [66].

On peut également citer, en ce qui concerne des applications un peu moins « anecdotiques », bien que toute chaleur perdue et récupérée soit un gain, les projets développés par les industriels de l'automobile, figure 17 :

- Ford avec un prototype basé sur des alliages de type half-Heusler et Bi_2Te_3 , pour des gaz d'échappement autour de 723 K qui permettent d'obtenir une température chaude de 523 K [67].
- General Motors avec un prototype à base de Bi_2Te_3 uniquement pour la même gamme de températures [68].
- Renault Trucks et Volvo avec un projet Renoter basé sur les siliciures (Mg_2Si et $\text{MnSi}_{1.77}$) [69].

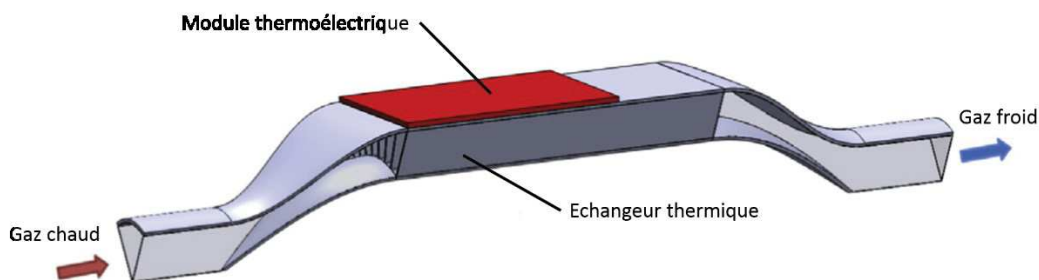


Figure 17 : illustration d'un système de récupération d'énergie à partir des gaz d'échappement [61]

Chapitre 2

Le système Zn-Sb

Les antimoniures de zinc sont étudiés pour les applications thermoélectriques depuis près de deux siècles [70]. Parmi les phases présentes dans le système zinc-antimoine, on distingue deux matériaux thermoélectriques Zn_4Sb_3 et $ZnSb$. Récemment, les efforts se sont concentrés sur l'étude du matériau Zn_4Sb_3 (140 articles depuis 2010 @ Web of science) au détriment de $ZnSb$ (70 articles depuis 2010 @ Web of science). Les difficultés de synthèse de $ZnSb$ dues à la présence d'un invariant péritectique à 820 K et les meilleures propriétés, au premier abord, de Zn_4Sb_3 peuvent en partie expliquer ce manque d'intérêt. Cependant, on observe, depuis quelques années, un regain d'intérêt pour $ZnSb$, notamment pour sa stabilité en température.

L'usage des simulations numériques comme outil prédictif pour le choix des matériaux thermoélectriques se développe comme en témoigne le nombre croissant de publications et de travaux concernant le « ciblage à haut débit » de matériaux aux propriétés potentiellement intéressantes [71]. On peut citer à titre d'exemples les travaux de Mingo *et al.* [72] qui analysent un ensemble de 450 composés half Heusler pour obtenir une liste de 75 matériaux thermoélectriques ayant de bonnes propriétés, calculées, de stabilité mécanique et thermique. Bjerg *et al.* [73] rapportent également, dans le cadre d'une étude par simulation numérique sur de nombreux alliages à base de zinc et d'antimoine, que le matériau $LiZnSb$ pourrait avoir un facteur de mérite ZT compris entre 1,8 et 2,3 à 700 K. Les travaux réalisés dans le cadre de la thèse de Kinga Niedziolka s'inscrivent dans cette optique d'outil prédictif afin de sélectionner les dopants potentiels pour le matériau $ZnSb$. En utilisant le code VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) [74, 75] l'influence sur les propriétés électroniques, mécaniques et thermiques de différents dopants et de défauts de structure a été étudiée [76-78]. Pour pouvoir réaliser ces calculs en prenant en compte les contraintes que sont le temps de calculs et la puissance de calcul disponible il est nécessaire de limiter la taille des systèmes. De fait, la modélisation de défauts tels que les joints de grains, ou des dislocations pour des systèmes tels que $ZnSb$ sont difficilement envisageables. L'utilisation du code Boltztrap [79], basé sur les équations de transport de Boltzmann a permis le calcul de l'influence de ces dopants et défauts sur les propriétés thermoélectriques des matériaux étudiés.

Notre intérêt pour ce composé provient, en plus de résultats récents prometteurs, des travaux de modélisation de Kinga Niedziolka réalisés dans le laboratoire qui ont mis en évidence la possibilité par un dopage innovant d'obtenir à partir de $ZnSb$ pur un semi-conducteur de type n ou de type p.

Nous aborderons brièvement dans ce chapitre le diagramme de phases du système Zn-Sb et les principales phases mises en évidence. Nous présenterons ensuite une étude bibliographique de la synthèse et des propriétés du composé $ZnSb$ monocristallin et polycristallin. Les résultats des calculs obtenus dans le cadre de la thèse de Kinga Niedziolka seront également rappelés.

2.1. Généralités

Comme nous venons de le rappeler, le système Zn-Sb a beaucoup été étudié ces dernières années surtout dans sa partie riche en zinc. Nous ne développerons pas ici la totalité des études réalisées pour ce système. Une étude exhaustive a été menée dans la thèse de Véronique Izard [80]. Nous nous contenterons de présenter les travaux de cette thèse ainsi que les résultats de Liu *et al.* [81], précédemment réalisés dans le laboratoire sur la modélisation par la méthode CalPhad, figure 18, et la détermination expérimentale du diagramme de phases, figure 19.

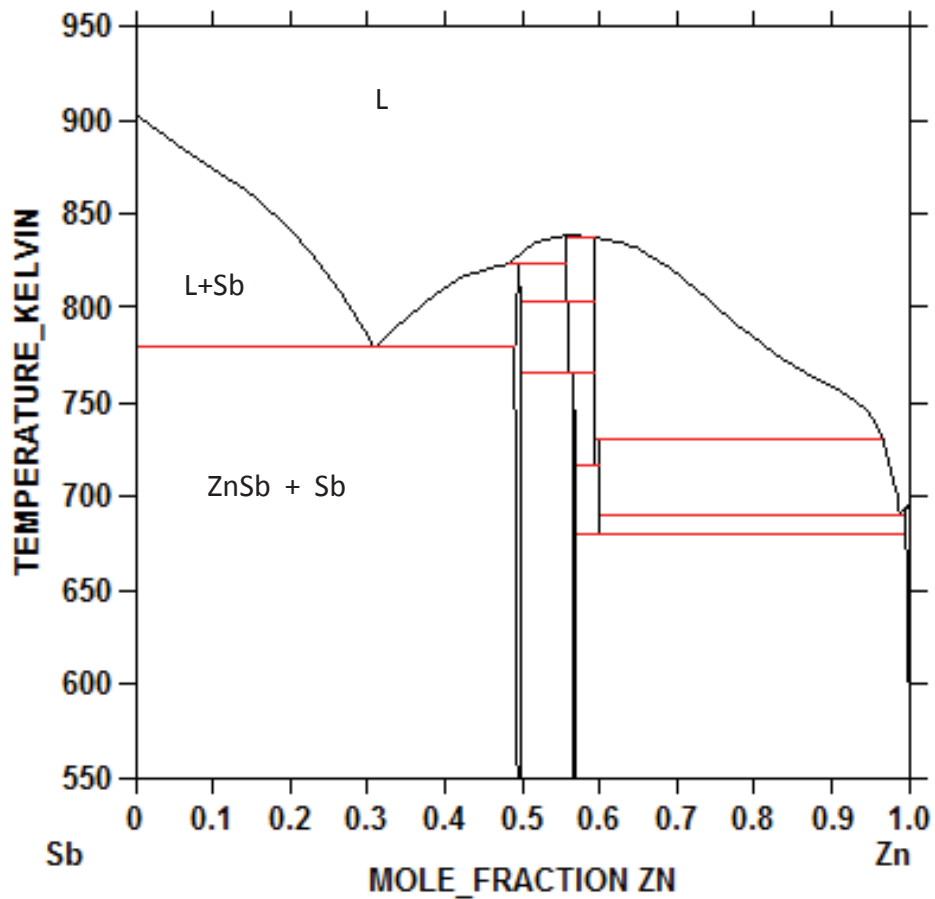


Figure 18 : diagramme de phases modélisé d'après les résultats de [81]

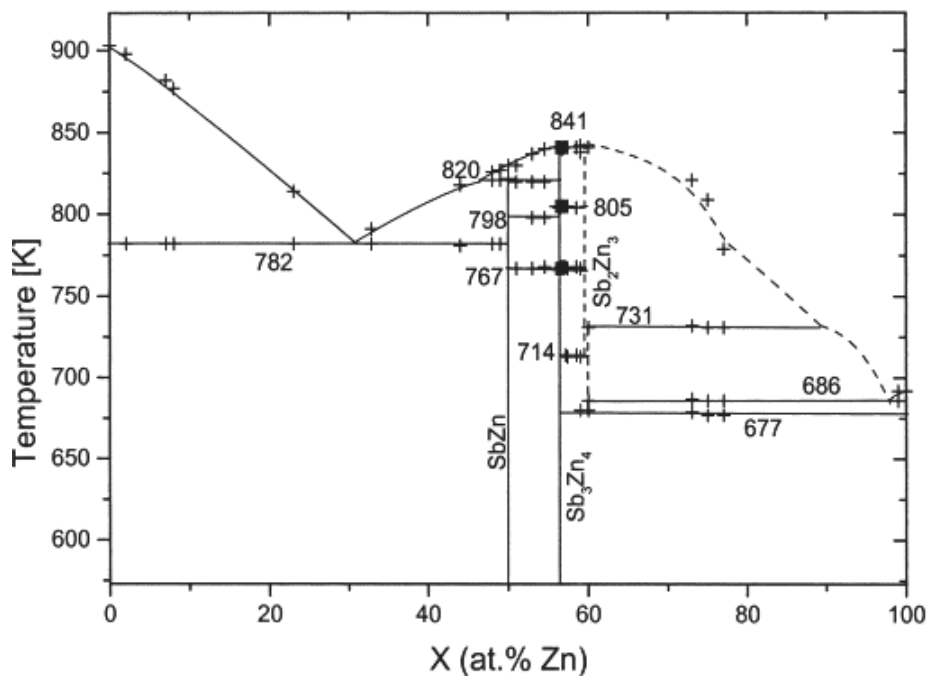


Figure 19 : diagramme de phases expérimental établi d'après [80]

Historiquement, seule l'existence de deux phases binaires stables dans ce système est reconnue : les phases ZnSb et Zn_4Sb_3 qui présentent de bonnes propriétés thermoélectriques. Néanmoins, on peut noter la présence de la phase Zn_3Sb_2 métastable à température ambiante ainsi que la présence de deux phases

mises en évidence récemment, α -Zn₈Sb₇ et β -Zn₈Sb₇ qui contrairement à ce que pourrait le suggérer la notation, ne sont pas deux formes allotropiques de la même phase, [82-84].

2.2. Zn₄Sb₃

2.2.1. Structure cristalline

Le composé Zn₄Sb₃ cristallise dans une structure rhomboédrique (groupe d'espace n° 167 R-3C) avec des paramètres de mailles a=12,233 Å et c=12,428 Å et six positions atomiques distinctes. Le tableau 4 reprend les coordonnées atomiques pour cette structure [27].

Tableau 4 : données cristallographiques de Zn₄Sb₃ issues de [27]

Sites atomiques et positions de Wyckoff	X	Y	Z	Occupation
Zn(1) 36f	0,0792	0,2439	0,4033	0,899
Sb(1) 18e	0,3555	0	0,25	1
Sb(2) 12c	0	0	0,1364	1
Zn(2) 36f	0,1574	0,4207	0,0715	0,046
Zn(3) 36f	0,2420	0,4600	0,2000	0,056
Zn(4) 36f	0,1260	0,2367	0,2760	0,063

Il est intéressant de noter que la nomenclature Zn₄Sb₃ est utilisée par les auteurs pour un ensemble de compositions en zinc qui varient de 51,8 % at à 57 % at, cette dernière valeur correspondant à la stœchiométrie Zn₄Sb₃. L'ensemble de ces phases a une structure cristalline identique et identifiée par la méthode de Rietveld [3].

2.2.2. Propriétés générales

De très nombreuses études sur la synthèse, les propriétés thermoélectriques et le dopage de Zn₄Sb₃ pour des applications thermoélectriques ont été réalisées : la meilleure valeur de ZT obtenue est de 1,3 à 673 K, pour un composé de type p.

Cependant, le composé présente des inconvénients en matière de stabilité vis-à-vis de la température et de l'oxydation. En effet, on observe sur la figure 20 l'évolution de la fraction massique des différentes phases qui apparaissent lors de la décomposition de Zn₄Sb₃ : à 673 K, le composé majoritaire est ZnSb issu de la recombinaison de l'antimoine et du zinc non oxydé. Bien qu'il soit possible, en adaptant certains paramètres (comme le dopage, les cycles thermiques et l'atmosphère), de stabiliser Zn₄Sb₃, la décomposition de celui-ci en ZnSb confirme une plus grande stabilité de ce dernier.

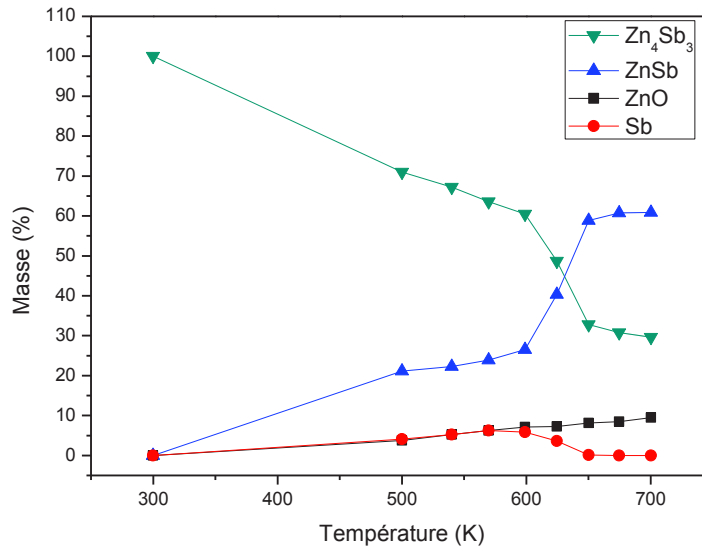


Figure 20 : évolution des fractions massiques dans Zn_4Sb_3 lors de sa décomposition en température d'après [85]

2.3. $Zn_{1+x}Sb$ (α - Zn_8Sb_7)

Birkel *et al.*, [83], rapportent en 2010 la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle phase stable à l'échelle nanométrique : $Zn_{1+x}Sb$. Celle-ci a été obtenue uniquement par réaction à l'état solide, à une température n'excédant pas 573 K, à partir de précurseurs obtenus par voie chimique. Elle n'est donc pas présente dans les diagrammes de phases figures 18 et 19. Cette phase a été tout d'abord identifiée comme Zn_4Sb_3 par diffraction des rayons X, PXR (Powder X Ray Diffraction) mais l'utilisation de techniques poussées de diffraction électronique ADT (Automated Diffraction Tomography) permet de mettre en évidence une structure différente et d'aboutir à la composition $Zn_{51,6}Sb_{48,4}$. La structure ainsi mise en évidence présente une pseudo-symétrie hexagonale (groupe d'espace triclinique P-1 n°1), tableau 5.

Tableau 5 : données cristallographiques des différentes phases mises en évidence par [83]

$Zn_{1+x}Sb$			
Paramètres maille	de	ADT	PXR
a		15,31	15,25
b		15,31	15,72
c		7,81	7,81
α		88,87	90
β		89,42	90
γ		11,4	120

Néanmoins, cette phase n'est pas stable puisqu'après un traitement thermique à 373 K, on observe sa décomposition partielle en ZnSb, Zn, ZnO et Sb. La densification du matériau par SPS conduisant au même phénomène de décomposition, ses propriétés thermoélectriques n'ont pas été évaluées [86].

Pomrehn *et al.* [84] ont calculé les propriétés de conduction et l'énergie de formation pour le composé α - Zn_8Sb_7 dont la stœchiométrie correspond au matériau obtenu par Birkel *et al.* Ils suggèrent que la

formation de cette phase est possible en cas de forte stabilisation par l'énergie de surface à l'échelle nanométrique par exemple, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par Birkel *et al.*

2.4. β -Zn₈Sb₇

Mise en évidence récemment, par Wang *et al.*[82], la phase β -Zn₈Sb₇ est rapportée comme étant métastable à température ambiante. Cette phase dont la composition est proche de α -Zn₈Sb₇ a été synthétisée par deux méthodes : par voie chimique et par réaction haute température, à 923 K, suivie d'une trempe rapide. Ce composé possède une symétrie orthorhombique et cristallise dans le groupe d'espace Pmn2₁ (n°31). Les auteurs rapportent la décomposition de cette phase par une réaction peritectoïde à 825 K, qui entraîne la formation de ZnSb et de Zn₄Sb₃. Le facteur de mérite pour ce matériau a été mesuré à 0,34 à 400 K.

2.5. Etude bibliographique du composé ZnSb

Bien qu'expérimentalement notre objectif concerne le matériau polycristallin, il est pertinent pour la compréhension du matériau d'aborder les résultats obtenus pour les monocristaux. En effet, les modélisations effectuées, notamment dans le cadre de la thèse de Kinga Niedziolka [1], concernent le matériau à l'état monocristallin. Nous aborderons ensuite le cas du matériau polycristallin.

2.5.1. ZnSb monocristallin

Le composé ZnSb cristallise dans une structure orthorhombique (groupe d'espace N° 61 : Pbc_a), les atomes de zinc et d'antimoine occupant les positions de Wyckoff 8c donc avec 16 atomes par maille élémentaire. Les paramètres de maille sont a = 6,2016 Å b= 7,7416 Å et c=8,0995 Å. [81]. Le tableau 6 reprend les coordonnées atomiques pour cette structure qui est représentée figure 21 .

Tableau 6 : données cristallographiques de ZnSb [87]

Sites atomiques et positions de Wyckoff	X	Y	Z	Occupation
Zn 8c	0,042	0,1104	0,1327	0,96
Sb 8c	0,3584	0,4178	0,391	1

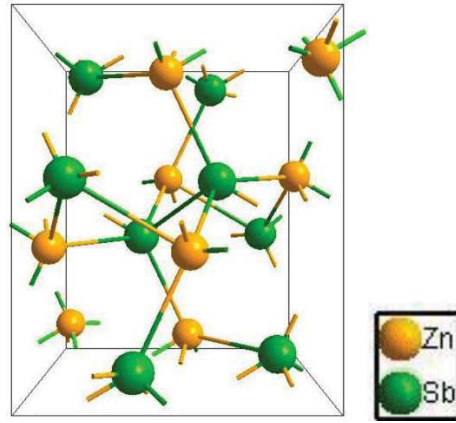


Figure 21 : représentation de la maille conventionnelle de ZnSb d'après [1]

2.5.1.1. Méthodes de synthèse

Nous distinguerons dans cette partie les méthodes « classiques » impliquant un passage à l'état liquide des éléments purs qui conduisent à la formation de monocristaux macroscopiques et les méthodes couches minces telles que la MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*) par exemple, ou les voies chimiques qui permettent l'obtention de couches minces monocristallines ou de monocristaux.

a. Méthodes impliquant un passage à l'état liquide

La difficulté principale pour la synthèse de ce composé sous forme monocristalline est qu'il n'est pas à cristallisation congruente. On observe dans la littérature la fusion congruente de monocristaux de ZnSb. Cependant, lors de la recristallisation du liquide obtenu, la formation en premier lieu de Zn_4Sb_3 entraîne un enrichissement du liquide en antimoine et conduit à la formation de ZnSb, en épitaxie des cristaux de Zn_4Sb_3 . La formation de Zn_4Sb_3 résulte de la présence de clusters moléculaires à l'état liquide dont la stabilité dépend de la composition et de la température. Dans le cas du liquide de composition ZnSb, une faible différence de température, par rapport à la température de fusion, suffit à stabiliser les clusters conduisant à la cristallisation primaire de Zn_4Sb_3 [88] [89]. Ainsi, les techniques classiques de préparation de monocristaux ne peuvent s'appliquer. L'une des premières synthèses de ZnSb monocristallin a été réalisée dans les années 1960 et depuis différentes autres méthodes ont été mises en œuvre.

La première technique de synthèse dite « normal-freeze » permet d'obtenir des petits monocristaux en forme d'aiguilles. Il s'agit, en fait, d'une variante de la méthode Bridgman. La taille des cristaux est limitée puisque cette technique, schématisée figure 22, consiste à refroidir lentement, à travers un gradient thermique, un mélange $Zn_{40}Sb_{60}$. Lors du refroidissement lent de ce liquide, la première phase qui se forme est ZnSb. L'enrichissement du liquide en antimoine, résultant de la cristallisation de ZnSb, conduit à la réaction (liquide = ZnSb + Sb) lorsque le liquide atteint la composition de l'eutectique. De plus, du fait que ZnSb existe dans une petite zone de solution solide on observe dans ce cas une différence de composition entre les deux extrémités du cristal, celui-ci contenant de plus en plus d'antimoine [90].

La taille maximale des monocristaux formés est fonction de la taille totale du lingot L et de la fraction de ZnSb maximale que l'on peut obtenir, X_{ZnSb} qui est donnée par la règle des moments appliquée au diagramme de phases Zn-Sb (36) :

$$X_{ZnSb} = \frac{C_L - C_E}{C - C_E} \quad (36)$$

Avec C_L : la composition du liquide, C_E la composition de l'eutectique et C la composition de l'alliage

Ainsi la longueur de monocristal maximale $L_{cristal}$ est donnée par la relation (37) :

$$L_{cristal} = X_{ZnSb} * L \quad (37)$$

Eisner *et al.*[90] estiment une longueur maximale théorique telle que $L_{cristal} = 0,44 L$. Néanmoins, la longueur de monocristal que l'on peut obtenir du mélange est bien inférieure. En pratique, elle est de 0,1 L. Ceci témoigne d'une accumulation d'antimoine plus importante à l'interface solide-liquide.

C'est la forme particulière du creuset ou de l'ampoule de quartz contenant le liquide et la vitesse de déplacement à travers le gradient qui permettent la croissance de quelques monocristaux uniquement.

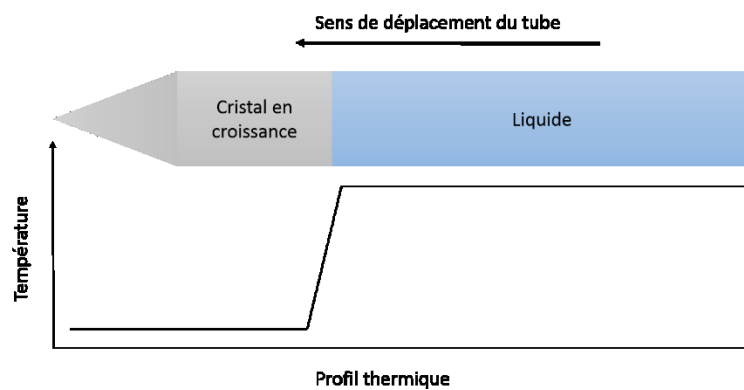


Figure 22 : schéma de principe de la technique « normal-freeze »

La seconde méthode mise en œuvre est une technique de fusion de zone, qui consiste à juxtaposer à un germe de ZnSb, une zone de composition $Zn_{40}Sb_{60}$, puis une zone de composition stœchiométrique. On procède alors, à l'aide d'un dispositif approprié, à la fusion de la zone riche en antimoine. On déplace la zone fondue de manière à avoir une fusion locale du germe. Puis le déplacement, lent, de cette zone fondue, vers la zone stœchiométrique, entraîne la cristallisation de ZnSb à l'interface solide-liquide entre le germe et le liquide. Les vitesses rapportées dans la littérature sont de l'ordre de $0,3 \mu\text{m/s}$. Le germe étant monocristallin, la cristallisation se fera selon une direction préférentielle. De plus, on n'observe pas de modification de la composition du liquide. En effet, lorsque ZnSb cristallise d'un côté, un mélange stœchiométrique passe à l'état liquide de l'autre côté compensant ainsi l'enrichissement en antimoine du liquide [90].

Une variante de la méthode Czochralski a également été mise en œuvre en 1963 par Hruby *et al.* [91]. Un bain fondu stœchiométrique alimente un bain enrichi en antimoine depuis lequel le cristal est tiré. La figure 23, présente un schéma de cette méthode. L'intérêt de l'utilisation de ZnSb stœchiométrique étant le même que celui évoqué précédemment, l'ajout continu de ZnSb permet de conserver la composition du liquide. Cette méthode est celle qui a été le plus largement employée pour la synthèse de monocristaux de ZnSb [92],[93].

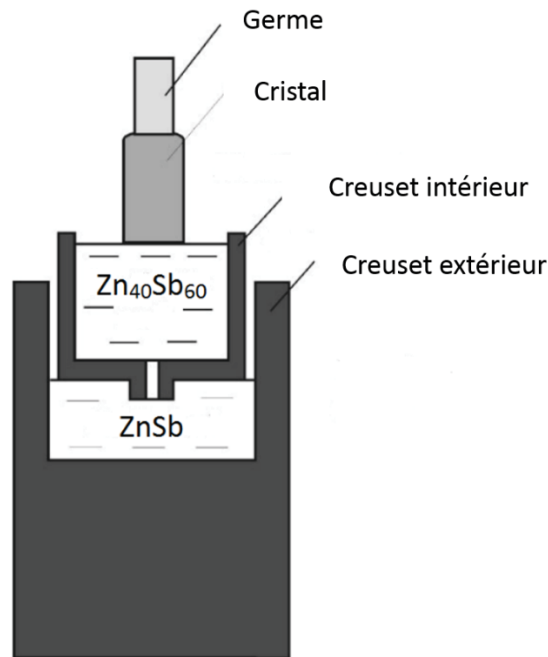


Figure 23 : principe de la méthode Czochralski modifiée d'après [94]

Une dernière méthode de synthèse de monocristaux de ZnSb a été mise en œuvre plus récemment par Eklök *et al.* [95]. Il s'agit de la croissance de ZnSb dans un flux de bismuth. Un mélange de composition 23 % at. Zn, 27 % at Sb et 50 % at. Bi est placé dans une ampoule en quartz dans lequel un système de filtration en fibre de quartz est disposé. Le dispositif est illustré figure 24, d'après [96]. Dans le cas de cette synthèse, la solubilité du bismuth dans ZnSb est supposée nulle, et celui-ci sert de milieu de croissance pour les monocristaux. L'hypothèse de la non-solubilité du bismuth dans ZnSb est confirmée par les résultats obtenus par ailleurs par Bouharkat *et al.* [97]. L'ampoule de quartz est placée dans un récipient en acier inoxydable calorifugé pour permettre un refroidissement lent. Cet ensemble est porté à

973 K pendant 24 h pour obtenir un liquide homogène. La température est ensuite diminuée à 653 K à 5 K/h et maintenue durant 100 h afin de permettre la croissance de monocristaux millimétriques de ZnSb. Le récipient en acier est alors immédiatement retourné et centrifugé afin de forcer la séparation, à travers le filtre du bismuth (milieu de croissance) et des cristaux.

N.B. : les monocristaux étant millimétriques, les auteurs ont choisi de les caractériser après un broyage, et un pressage à froid, la nature monocristalline n'a ainsi pas été conservée.

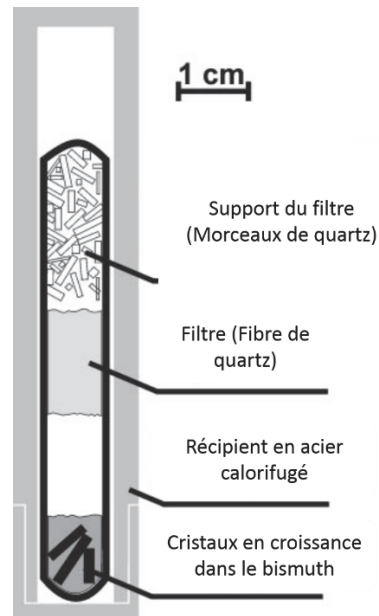


Figure 24 : illustration du principe pour la croissance de ZnSb dans un flux de bismuth

b. Méthodes couches minces

Les méthodes de croissance en couches minces peuvent, sous certaines conditions, conduire à la croissance de cristaux par épitaxie en voie gazeuse. Venkatasubramanian *et al.*[98] rapportent ainsi la synthèse par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD) de couches monocristallines de ZnSb. Le substrat utilisé lors de cette synthèse est le semiconducteur GaAs puisque celui-ci possède des propriétés électriques permettant par la suite la mesure de celles de la couche de ZnSb. Le choix de GaAs provient également de sa structure cristalline, cubique (F-43m) puisque l'on peut considérer la structure de ZnSb comme étant une structure cubique déformée.

Les organométalliques utilisés comme sources de zinc et d'antimoine sont le diethylzinc et trisdiméthylaminoantimoniure. Les auteurs constatent une bonne reproductibilité pour ce qui est de la stœchiométrie pour les différents films préparés bien qu'une variation de la température de croissance puisse entraîner un déficit en antimoine. Les auteurs pointent également une direction préférentielle de croissance pour la couche mince selon la direction cristallographique [221].

2.5.1.2. Propriétés thermoélectriques

Les caractérisations des monocristaux obtenus ont été faites pour différentes gammes de température et dans différentes conditions. Nous essaierons de résumer, en nous basant sur le travail de synthèse réalisé par Arushanov [99], les principaux résultats, exceptés ceux obtenus dans le cas de la MOCVD qui seront présentés séparément.

a. Coefficient de Seebeck

Le matériau ZnSb monocristallin présente un coefficient de Seebeck positif. Ce point fait consensus dans la littérature sur une large gamme de températures, de 4 à 673 K, et pour différentes méthodes de synthèse. Néanmoins, son caractère anisotrope et sa valeur sont plus sujets à discussions. En effet, Shaver *et al.* [100] évoquent un coefficient de Seebeck isotrope à 273 K contrairement à Arushanov [99]. Kot *et al.* [101] présentent des mesures de coefficient de Seebeck, montrant une anisotropie, dans une gamme de températures allant de 100 à 525 K, figure 25. On constate sur cette figure une discontinuité entre

deux séries de mesures (I et II) selon le même axe. Les auteurs attribuent cette différence à une variation de la concentration de porteurs après un traitement thermique à 500 K entre les deux mesures de coefficient de Seebeck.

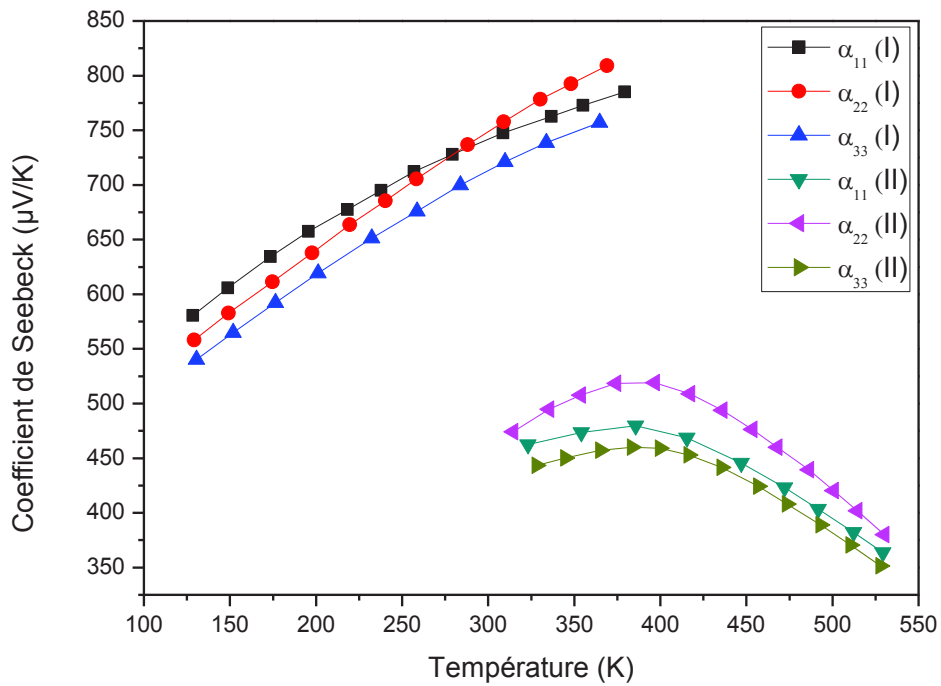


Figure 25 : évolution du coefficient de Seebeck selon différentes directions pour un monocristal de ZnSb d'après [101]²

D'autres mesures de coefficient de Seebeck ont été réalisées mais l'orientation cristalline est souvent absente des considérations. Le tableau 7 reporte les valeurs disponibles dans la littérature.

² La notation utilisée ici est définie par les auteurs comme : α_{11} , α_{22} , α_{33} coefficient de Seebeck dans la direction X_1 , X_2 , X_3 , où X_1 est la direction perpendiculaire au plan de clivage le mieux défini, X_2 la direction perpendiculaire au plan de clivage « moins bien défini » et X_3 la direction orthogonale à X_1 et X_2 . D'après Eisner *et al.* les plans de clivages les mieux définis sont les plans (100) et (001), ainsi les directions X_1 , X_2 et X_3 sont probablement les directions [100], [001] et [010].

Tableau 7 : coefficients de Seebeck mesurés pour des monocristaux de ZnSb

Référence	Coefficient de Seebeck ($\mu\text{V/K}$)	Pureté des matériaux de départ	Méthode de synthèse	Température de mesure (K)
[90]	560	-	fusion zone	273
[102]	110	-	-	300
[92]	500	-	Czochralski	300
[103]	490	4 N	fusion zone	273
[103]	702	6 N	fusion zone	273
[104]	710	6N	fusion zone	323
[105]	714	6N	Fusion zone	273

La diversité des valeurs pour le coefficient de Seebeck peut avoir comme origine les méthodes de préparation et/ou de mesure. Nous pouvons également rappeler l'importance des matériaux de départ lors de la synthèse. L'utilisation de la fusion de zone par Justi *et al.* [103], avec des constituants de départ de puretés différentes, 4 et 6 N, met en évidence une importante différence en terme de coefficient de Seebeck. L'évolution observée correspond bien à un dopage par les impuretés qui entraîne une augmentation de la concentration de porteurs et donc la diminution de coefficient de Seebeck.

b. Résistivité électrique et mobilité des porteurs

La résistivité électrique pour les monocristaux de ZnSb est rapportée dans la littérature comme étant anisotrope. La figure 26, d'après Kot *et al.*[101], présente l'évolution de la résistivité, montrant une anisotropie, pour un monocristal de ZnSb non dopé entre 100 et 525 K. La discontinuité observée entre les deux séries de mesures (1) et (2) a la même origine que dans le cas du coefficient de Seebeck (figure 25).

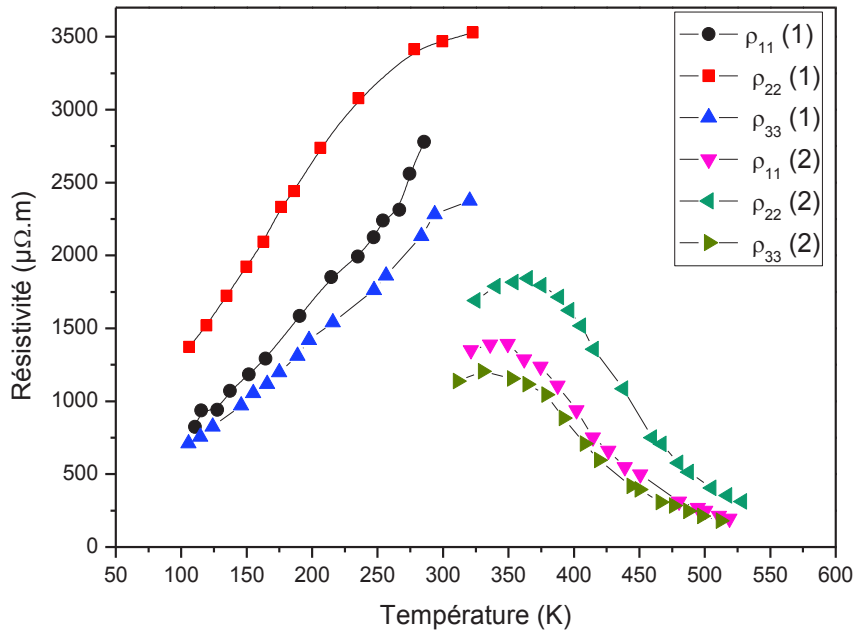


Figure 26 : évolution de la résistivité selon différentes directions pour un monocristal de ZnSb d'après [101]

Différentes valeurs de résistivité pour les monocristaux sont rapportées dans la littérature, sans indication de l'orientation cristallographique. On constate, tableau 8, une variation importante de la résistivité pour le matériau selon les auteurs. Une explication possible en plus de la différence de pureté et de méthode de préparation est que la température de passage à un régime de conduction intrinsèque se situe autour de 300 K [90, 93, 101].

Tableau 8 : résistivités électriques mesurées pour des monocristaux de ZnSb

Référence	Résistivité ($\mu\Omega.m$)	Température de mesure
[104]	115	300 K
[105]	7700	300 K

Les résultats s'accordent pour montrer une mobilité, et donc une résistivité, qui diffèrent selon la direction cristallographique et semble s'échelonner selon l'ordre :

$$\mu_c > \mu_a > \mu_b$$

Où a, b et c correspondent respectivement aux directions [100], [010] et [001] du cristal.

Le tableau 9 présente les valeurs disponibles dans la littérature selon différents auteurs pour la mobilité de porteurs lorsque l'orientation est indiquée. On peut éventuellement citer le cas de Kostur *et al.* [106] qui donnent une valeur, sans précision d'orientation, de $560 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ à 300 K. Müller *et al.* [105], qui donnent la valeur de $350 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ à 300 K, tracent également l'évolution de la mobilité en fonction de la température, entre 77 et 300K, et déterminent une dépendance en $T^{-1,32}$ de la mobilité, suggérant une diffusion des porteurs par les phonons acoustiques.

Les auteurs proposent différents modèles pour expliquer cette différence. Ainsi Shaver *et al.* [100] proposent un modèle de bande de valence parabolique avec un temps de relaxation et une masse

effective anisotropes. Cependant, ce modèle est contesté par Mlnarikova *et al.* [93] qui supposent une anisotropie de la masse effective et un temps de relaxation isotrope.

Tableau 9 : mobilité des porteurs de charge pour les différentes directions cristallographiques pour des monocristaux de ZnSb

	μ_c (cm ² /(V.s))	μ_a (cm ² /(V.s))	μ_b (cm ² /(V.s))	Température de mesure (K)
[100]	820	480	300	273
[101]	575	475	350	293

c. Concentration de porteurs

Les valeurs de concentration de porteurs de charge pour ZnSb varient dans une large gamme mais l'ordre de grandeur se situe autour de 10¹⁶ cm⁻³ (tableau 10).

Tableau 10 : concentration de porteurs de charge selon les différentes méthodes de synthèse et les différentes puretés

Référence	Concentration de porteurs (10 ¹⁶ /cm ³)	Pureté des matériaux départ	Méthode de synthèse
[90]	1	-	fusion de zone
[102]	400	-	-
[91]	[2,8-4,1]	-	Czochralski
[103]	32	4N	fusion de zone
[103]	2	6N	fusion de zone
[100]	2	-	fusion de zone
[101]	5	-	fusion de zone
[104]	11	6N	fusion de zone

Shaver *et al.*[100] ont réalisé une étude sur l'influence de l'historique thermique sur la concentration en porteurs de charge. Ils mettent ainsi en évidence une augmentation, réversible, de la concentration en porteurs de charge lors d'un recuit à des températures supérieures à 513 K. Le retour à la concentration de porteurs mesurée à température ambiante se fait, lorsque l'échantillon est stocké à température ambiante, sous deux régimes : un régime de court terme et un régime de long terme. Ces résultats sont en accord avec ceux mis en évidence par Kot et al [101]. Les auteurs vérifient sur un nombre important d'échantillons qu'il ne s'agit pas d'un effet de surface et suggèrent un effet similaire à la précipitation de Pb et Te au niveau des dislocations dans les cristaux de PbTe, sans toutefois fournir une explication.

d. Largeur de la bande interdite expérimentale et masse effective

La littérature fait état de différentes valeurs de la largeur de la bande interdite ou « gap » expérimental et de la masse effective des trous dans ZnSb, à travers des mesures de magnétorésistance (tableau 11).

Tableau 11 : valeurs de bande interdite « gap » expérimental et de masse effective suivant la direction considérée

Référence	[90]	[102]	[92]	[100]	[105]
« Gap » expérimental (eV)	0,49	0,53	0,57	-	-
Masse effective (m_e)	-	-	0,175 [100] 0,148 [001] [010]	0,42 [100] 0,69 [010] 0,26 [001]	0,55 à 300 K 0,19 à 80 K

e. Conductivité thermique

La conductivité thermique a été déterminée comme anisotrope pour ZnSb [99], sa valeur le long de la direction a étant plus faible à cause de la faible déformation du réseau le long de cette direction. Shaver *et al.*[100] estiment cette anisotropie à 12 % maximum à 273 K et établissent l'ordre suivant pour les valeurs des conductivités thermiques :

$$\lambda_c > \lambda_b > \lambda_a.$$

Dans cette étude, les auteurs déterminent un ZT maximal à 273 K pour un flux de chaleur et de charge dirigé selon l'axe c. Les différentes valeurs obtenues à 300 K situent la conductivité thermique autour de 3,2 W/(m.K). La figure 27 présente l'évolution de la conductivité thermique pour différents matériaux à base de ZnSb et notamment pour un monocristal obtenu par la méthode de fusion de zone. La valeur de la conductivité thermique à 300 K est d'environ 5,8 W/(m.K) pour le monocristal. On note ici que l'orientation cristalline n'est pas précisée par les auteurs.

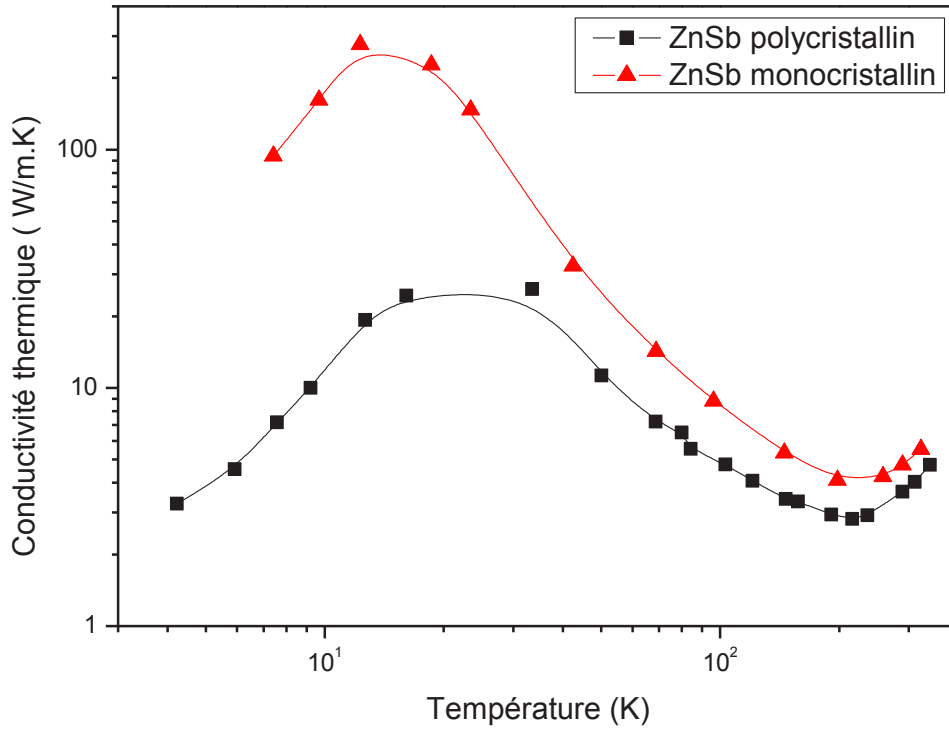


Figure 27 : évolution de la conductivité thermique pour ZnSb monocristallin et polycristallin d'après [107]

f. Couches monocristallines de ZnSb

D'après Venkatasubramanian *et al.*[98], la concentration de porteurs de charge des couches minces obtenues, quelle que soit leur épaisseur, est très élevée par rapport aux monocristaux massifs. Elle s'établit autour de 10^{20} cm^{-3} .

L'augmentation de l'épaisseur de la couche conduit à une diminution du nombre de porteurs, figure 28. Cette baisse de la concentration de porteurs est attribuée à la diminution de l'importance des défauts liés au désaccord de réseau entre le substrat et le matériau. On constate également sur la figure 28 une augmentation de la mobilité avec l'épaisseur qui est associée à la même cause.

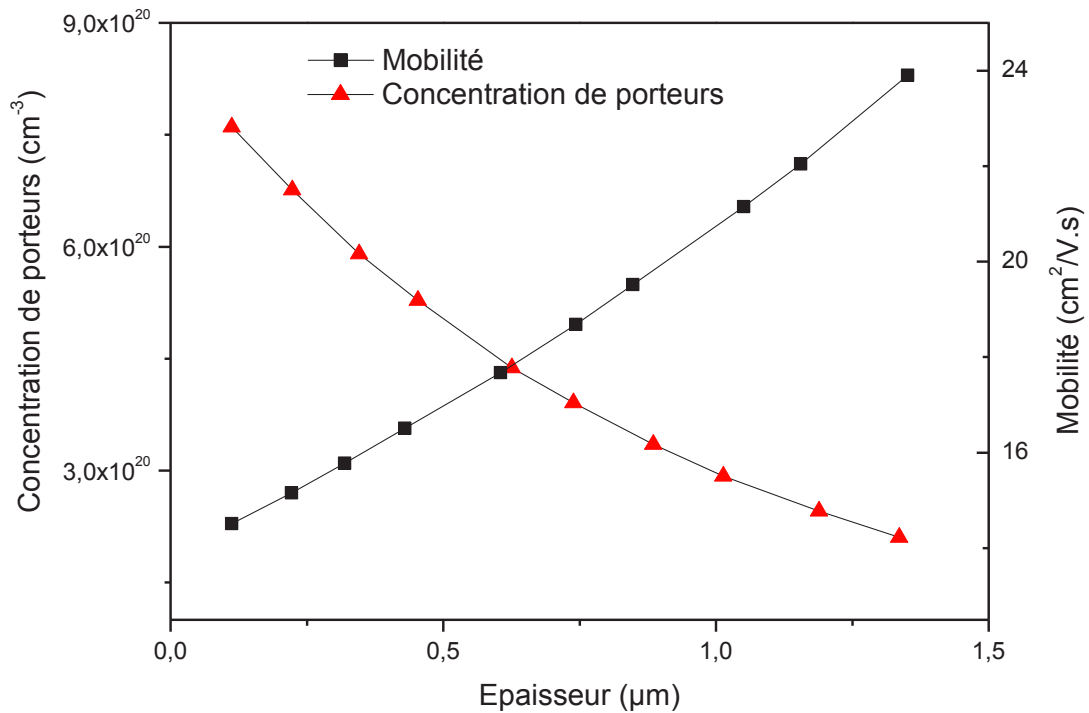


Figure 28 : évolution de la concentration de porteurs de charge et de la mobilité en fonction de l'épaisseur pour une couche monocristalline de ZnSb d'après [98]

Les valeurs de résistivité pour ces couches minces s'établissent autour de $10^{-5} \Omega.m$. Les auteurs constatent, comme dans le cas des monocristaux massifs, une influence de l'histoire thermique sur les propriétés des matériaux : après un recuit à 473 K, les valeurs de résistivité augmentent d'un facteur 10. Néanmoins, dans ce cas, Venkatasubramanian *et al.*[98] attribuent ce changement à un processus chimique irréversible au sein de la couche mince sans toutefois le démontrer.

Les mesures de coefficient de Seebeck réalisées sur les couches suggèrent une stabilité en température jusqu'à 448 K. La figure 29 présente l'évolution du coefficient de Seebeck pour deux couches d'épaisseur différente. La forte concentration de porteurs constatée pour les couches minces induit un faible coefficient de Seebeck, par rapport aux monocristaux massifs.

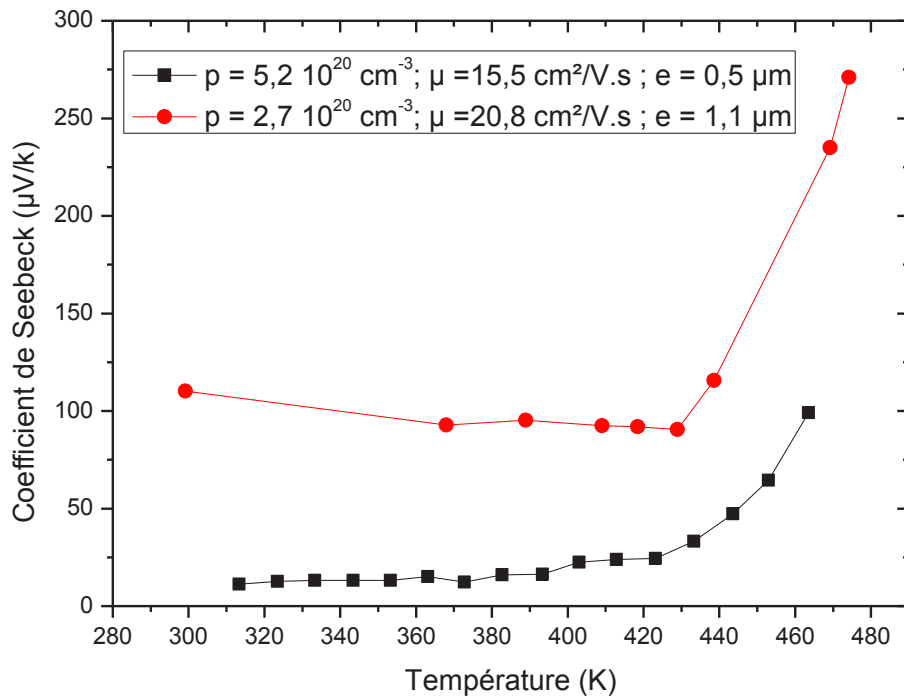


Figure 29 : évolution du coefficient de Seebeck pour deux couches minces d'épaisseurs différentes d'après [98]

D'après Venkatasubramanian *et al.*[98], la conductivité thermique des couches minces monocristallines déterminée par la méthode 3ω , diminue de manière significative avec la concentration de porteurs, ce qui suggère que la contribution à la conductivité thermique des porteurs de charge est importante. Les valeurs obtenues pour les échantillons non dopés, dont la concentration de porteurs reste élevée, se situe entre 3,3 et 1,1 W/(m.K).

g. Simulations numériques : Résultats des calculs de simulation numérique pour le matériau non dopé

La maille conventionnelle, de groupe d'espace $Pbca$ (61) contenant 16 atomes, telle que représentée figure 21 a été utilisée comme cellule élémentaire pour les calculs sur le matériau non dopé. Les calculs réalisés montrent que le matériau ZnSb à l'état monocristallin et sans défaut est théoriquement un semi-conducteur de type n entre 50 et 700 K.

Les défauts de structure ou les défauts intrinsèques (Schottky et Frenkel) pouvant avoir une grande influence sur les propriétés des matériaux semi-conducteurs, leur stabilité a été étudiée en utilisant une super-cellule composée de $2*2*2$ cellules élémentaires (soit 128 atomes). Ainsi, le défaut ponctuel ayant l'énergie de formation la plus favorable est déterminé comme étant la lacune de zinc V_{Zn} (tableau 12). Ce résultat qui est en accord avec la littérature [108] permet également d'obtenir par le calcul un coefficient de Seebeck positif.

On peut noter également que d'autres défauts tels que les défauts de Schottky ($V_{Zn}; V_{Sb}$), bien que légèrement moins probables, donnent également un caractère semi-conducteur de type p au matériau.

Tableau 12 : coefficient de Seebeck pour un monocristal sans défauts (Zn₆₄Sb₆₄), avec lacunes de zinc (V_{Zn}) d'après [1]

Composé	Enthalpie de formation (kJ.mol ⁻¹) à 0 K	Enthalpie de formation du défaut (kJ/mol de défaut)	Concentration de trous ³ (10 ¹⁸ .cm ⁻³)	Coefficient de Seebeck à 300 K (μV/K)
Zn ₆₄ Sb ₆₄	-2,99104	-	-4,02	-169
Zn ₆₃ Sb ₆₄	-2,31565	77	8,95	129

h. Conclusion

Le matériau ZnSb sous forme monocristalline massif est donc un semi-conducteur à petit gap situé autour de 0,5 eV. Il possède un coefficient de Seebeck mesuré à une valeur proche de 500 μV.K⁻¹ dans la majorité des cas. On observe, de plus, une forte variation de ce coefficient en fonction des méthodes de préparation. Ce fort coefficient de Seebeck est en accord avec la faible concentration en porteurs de l'ordre de 10¹⁶/cm³. La mobilité, la conductivité électrique et la conductivité thermique sont anisotropes dans ce matériau. Dans le cas de couches monocristallines de ZnSb, on observe une forte augmentation du nombre de porteurs associée à la présence de défauts supplémentaires liés au désaccord de réseau inhérent à la méthode de préparation. Cette augmentation de la concentration de porteurs impacte inévitablement la résistivité et le coefficient Seebeck du matériau. Les résultats des calculs réalisés en considérant la présence de lacunes de zinc sont en accord avec les données expérimentales en ce qui concerne le signe du coefficient de Seebeck.

2.5.2. Dopage de ZnSb monocristallin

Le dopage d'un matériau thermoélectrique peut avoir deux objectifs différents : le premier est l'amélioration des propriétés de conduction sans changement de type de porteurs majoritaires, le but étant d'atteindre une concentration proche de 10¹⁹/cm³. Le second type de dopage est celui qui vise à changer le type de porteurs majoritaires.

Le dopage du matériau ZnSb monocristallin a été réalisé expérimentalement avec divers éléments : Ag, Au, Cu, Ga, In, Pb, Sn et Te. Certains de ces éléments montrent un comportement d'accepteur et permettent donc une augmentation de la concentration de trous. Pour l'ensemble de ces éléments, les premiers résultats n'ont pas mis en évidence un comportement donneur et donc un passage à une conductivité de type n. Néanmoins, Schneider *et al.* [109] rapportent le dopage à l'indium de ZnSb qui conduit à l'obtention d'un semi-conducteur de type n. La poursuite de ces travaux permettra la mise en évidence d'une conductivité de type n pour un dopage au tellure et au gallium par [110] [111] .

Nous détaillerons d'abord les résultats obtenus avec les dopants conduisant uniquement à une conductivité de type p puis nous aborderons le cas de l'indium, du gallium et du tellure. Pour chaque type (accepteur ou donneur) de dopage nous rappellerons au préalable les résultats obtenus par les calculs, notamment ceux réalisés par Kinga Niedziolka [1] .

³ : Le signe négatif pour la concentration de porteurs indique une concentration d'électrons.

2.5.2.1. Résultats des calculs pour le dopage avec des éléments accepteurs

Les résultats des calculs effectués par la *théorie de la fonctionnelle de la densité* (DFT) pour différents éléments accepteurs sont rassemblés dans le tableau 13. A titre de comparaison, l'enthalpie de formation du cristal avec le défaut le plus stable, V_{Zn} , est également indiquée. Les calculs ont permis la détermination de la position du niveau de Fermi du matériau dopé par rapport au maximum de la bande de valence du matériau pur, et ainsi de déterminer le type de semi-conducteur, mais aussi pour une concentration de défauts donnée (1/128 atomes) le coefficient de Seebeck.

Tableau 13 : énergies de formation et propriétés pour les différents dopants accepteurs d'après [1]

Composé	Enthalpie de formation (kJ.mol ⁻¹) à 0 K	Enthalpie de formation du défaut (kJ/mol de défaut)	Concentration de trous (10 ¹⁸ .cm ⁻³)	Coefficient de Seebeck à 300 K (μV/K)
Zn ₆₄ Sb ₆₄	-2,99	-	-4,02	-169
Zn ₆₃ Sb ₆₄	-2,31	77	8,95	129
NaZn ₆₃ Sb ₆₄	3,47	83,1	0,37	410
KZn ₆₃ Sb ₆₄	4,05	89,7	0,46	362
CuZn ₆₃ Sb ₆₄	-2,70	395	0,52	422
PZn ₆₃ Sb ₆₄	-2,02	126,5	14,7	61

Les enthalpies de formation (à 0 K) positives pour les compositions KZn₆₃Sb₆₄ et NaZn₆₃Sb₆₄ indiquent que ces dopages ne sont pas énergétiquement favorables. A contrario, le dopage au cuivre et au phosphore sont, d'après les calculs, énergétiquement possibles.

2.5.2.2. ZnSb monocristallin dopé avec des éléments accepteurs

La synthèse des cristaux dopés a été majoritairement réalisée par ajout des dopants dans un mélange initial riche en antimoine (Zn₄₀Sb₆₀). Toutefois, Kostur *et al.* [106] basent leur méthode sur le dopage préalable de monocristaux Zn₄Sb₃ qui, par ajout d'antimoine et au moyen d'un procédé de fusion de zone, forment un cristal de ZnSb dopé. Cette méthode a été mise en œuvre pour l'intégralité des dopants, excepté le cuivre.

L'argent, l'or et le cuivre sont employés en substitution du zinc dans l'alliage. Ils agissent comme accepteurs puisqu'ils conduisent à une augmentation de la concentration de trous. Cette augmentation de la concentration de porteurs s'accompagne classiquement d'une augmentation de la conductivité électrique et d'une diminution du coefficient de Seebeck [106] [100].

Le plomb et l'étain, en substitution de l'antimoine, agissent également comme accepteurs, bien que le plomb diminue la conductivité, ce qui est attribué à la forte diminution de la mobilité constatée [106].

Le meilleur résultat en terme de facteur de puissance $\alpha^2\sigma$, à température ambiante, est celui obtenu par Kostur *et al.* [106], qui rapportent une valeur qui passe de $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ W.K}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$ pour ZnSb à une valeur de $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ W.K}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$ pour ZnSb dopé avec de l'argent.

2.5.2.3. Résultats des calculs pour le dopage avec des éléments donneurs

Les résultats des calculs effectués pour différents éléments donneurs sont rassemblés dans le tableau 14 . A titre de comparaison, l'enthalpie de formation du cristal avec le défaut le plus stable, V_{Zn} , est également indiquée. Les compositions $CaZn_{63}Sb_{64}$ et $BZn_{63}Sb_{64}$ sont énergétiquement déterminées comme défavorables par le calcul.

Tableau 14 : énergie de formation et propriétés pour les différents dopants donneurs d'après [1]

Composé	Enthalpie de formation (kJ/mol) à 0 K	Enthalpie de formation du défaut (kJ/mol de défaut)	Concentration de trous ($10^{18}.cm^{-3}$)	Coefficient de Seebeck à 300 K ($\mu V/K$)
Zn₆₄Sb₆₄	-2,99	-	-4,02	-169
Zn₆₃Sb₆₄	-2,31	77	8,95	129
CaZn₆₃Sb₆₄	2,70	73,4	0,06	-463
AlZn₆₃Sb₆₄	-2,60	57,5	-0,95	-170
ScZn₆₃Sb₆₄	-3,47	-51,8	-0,53	-214
TiZn₆₃Sb₆₄	-2,41	81,9	-0,38	-141
YZn₆₃Sb₆₄	-3,76	-95,8	-0,92	-197
BZn₆₃Sb₆₄	5,59	1102	-0,27	-331
Zn₆₄Sb₆₃Te	-2,99	3,4	-0,77	-176

Afin de ne pas négliger l'influence des défauts ponctuels, comme les lacunes de zinc, l'association d'éléments donneurs et de lacunes a été étudiée ainsi que le co-dopage dans le cas du tellure et du bore. Les résultats obtenus sont rassemblés tableau 15.

Tableau 15 : énergie de formation et propriétés pour les différentes associations de défauts d'après [1]

Composé	Enthalpie de formation (kJ/mol)	Enthalpie de formation du défaut (kJ/mol de défaut)	Concentration de trous ($10^{18}.cm^{-3}$)	Coefficient de Seebeck à 300 K ($\mu V/K$)
Zn₆₄Sb₆₄	-2,99	-	-4,02	-169
Zn₆₃Sb₆₄	-2,31	77	8,95	129
BZn₆₃Sb₆₃Te	6,75	620,3	-0,53	-203
Zn₆₃Sb₆₃Te	-2,89	11,6	1,2	133

L'association des défauts Te_{sb} et B_{zn} permet de stabiliser le défaut de bore mais le composé possède toujours une enthalpie de formation positive. De plus, l'association du défaut tellure en substitution de l'antimoine Te_{sb} associée au défaut V_{zn} ne permet pas de conserver le caractère de semi-conducteur de type n pour le matériau. Le défaut V_{zn} est l'une des clefs qui permet d'expliquer la conductivité du matériau ZnSb.

L'évolution de la stabilité de ce défaut a été calculée par Bjerg *et al.* [108], qui utilisent une approche de DFT différente de celle utilisée au laboratoire : ils considèrent la charge du défaut ponctuel. Ils confirment la plus grande stabilité de ce défaut par rapport aux autres défauts ponctuels. Ils montrent également que la plus grande stabilité relative de ce défaut est conservée lorsque la position du niveau de Fermi évolue, ce qui arrive lors d'un dopage. On peut également signaler les résultats des calculs récemment réalisés par

Faghaninia *et al.* [112]. Dans cette étude basée sur Zn_4Sb_3 ils indiquent qu'un dopage par le tellure de ZnSb en substitution de l'antimoine est thermodynamiquement favorable mais que celui-ci conduirait à un dopage accepteur et non donneur et donc à un semi-conducteur de type p.

2.5.2.4. ZnSb monocristallin dopé avec des éléments donneurs

Comme évoqué précédemment, les premiers essais de dopage avec des éléments donneurs n'ont pas conduit à l'obtention de monocristaux de type n. Lors du dopage de ZnSb avec 1 à 10 % massique de tellure on observe la formation de ZnTe et de Sb, due à la faible solubilité de ZnTe du côté ZnSb dans le quasi-binaire ZnSb-ZnTe. De plus, la force de la liaison Zn-Te, plus élevée que celle de la liaison Zn-Sb, dans ZnSb conduit à la formation de ZnTe dans ZnSb [106]. L'effet donneur du tellure en faibles proportions a été vérifié. On obtient avec un dopage entre 0,001 et 0,5 % at de tellure une conductivité de type n à température ambiante. L'effet donneur du tellure est attribué à la formation des liaisons Zn-Te dans le réseau ZnSb plus qu'à la substitution des atomes d'antimoine [88] [109].

Le dopage à l'indium a été réalisé et la formation d'InSb est rapportée pour des taux de dopants compris en 1 et 5 % massiques. En faible proportion, 0,1 % at, il permet également l'obtention d'un monocristal semi-conducteur de type n. Comme dans le cas du tellure, on observe facilement la formation de phases secondaires Zn et InSb [105]. Les auteurs rapportent de plus l'importance du traitement des matériaux de départ avec de l'hydrogène, ainsi que la fusion sous hydrogène du mélange des constituants dans l'obtention du monocristal de type n.

L'effet donneur du gallium lors de son incorporation dans un monocristal de ZnSb est mis en évidence pour des taux d'incorporation importants. L'effet donneur ne permet qu'une compensation partielle et conduit à une diminution de la concentration de porteurs selon Kostur *et al.* [106] mais permet un passage à une conduction de type n selon Abou-zeid *et al.* [111].

Néanmoins, pour l'ensemble des dopages n qui ont été réalisés, les propriétés ne semblent pas être stables. En effet, Abou-zeid *et al.* [111] constatent un changement de signe pour ces cristaux en fonction du temps et de l'atmosphère à température ambiante. De plus, les auteurs insistent sur l'importance de l'atmosphère et la pureté des dopants utilisés lors de la synthèse du monocristal, ces deux paramètres influençant le type de conductivité obtenu et la stabilité du matériau.

La figure 30 présente l'évolution du coefficient de Seebeck, noté α , en fonction du logarithme de la conductivité électrique $\log(\sigma)$, à température ambiante, par Abou-zeid *et al.* [111] en ce qui concerne la stabilité et le dopage de ZnSb avec du tellure, de l'indium et du gallium. On constate que l'échantillon le plus stable est un cristal de ZnSb dopé avec 0,1 % at de tellure stocké sous vide. Les auteurs qualifient cet échantillon « d'approximativement stable ». L'influence de l'oxygène est clairement identifiée lorsque l'on compare l'évolution des propriétés de l'échantillon dopé à 0,1 % at

d'indium dont le signe du coefficient de Seebeck change au bout de 3400 heures sous vide et au bout de 2500 heures sous air.

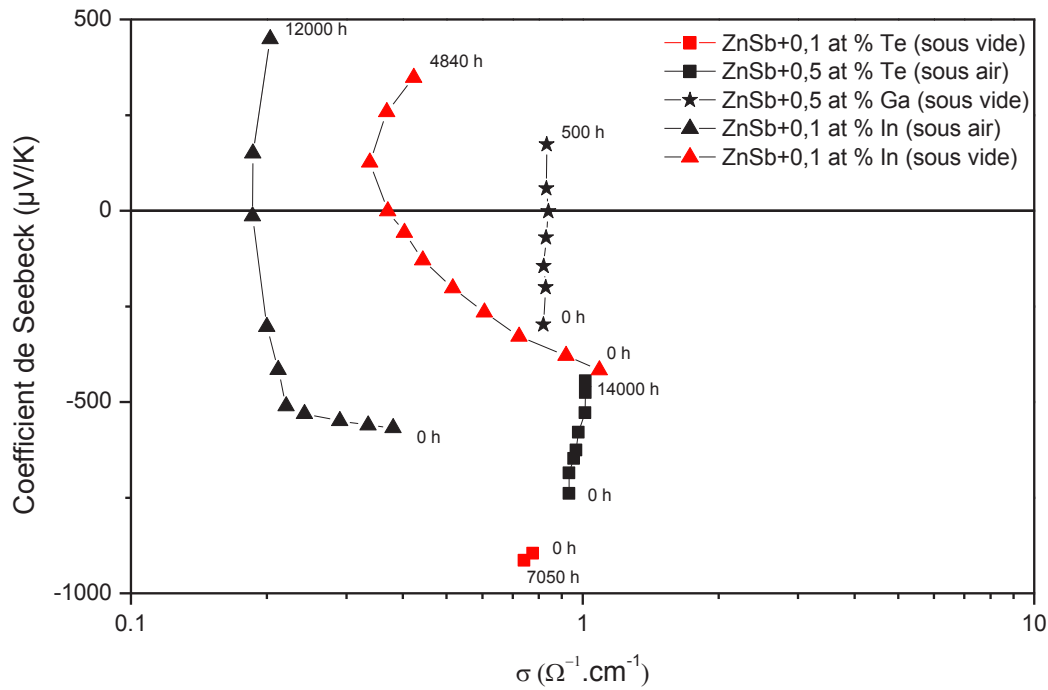


Figure 30 : évolution du coefficient de Seebeck en fonction de la conductivité pour divers taux de dopants d'après [111]

En plus de l'instabilité des propriétés à température ambiante, on constate un changement de signe du coefficient de Seebeck en fonction des différents traitements de surface et des différents traitements thermiques lors du dopage au tellure. La figure 31 présente les résultats obtenus par Abou-Zeid *et al.* lors du dopage de monocristaux de ZnSb avec 0,5 % at de tellure. L'échantillon P(Te) 3 (I) correspond à un monocristal dopé qui n'a subi aucun traitement particulier, hormis une soudure au cryostat pour la mesure à basse température. On constate alors que le signe du coefficient de Seebeck est positif, pour une température inférieure à 175 K. Le nettoyage des surfaces et un recuit sous vide permettent d'obtenir respectivement les résultats P(Te) 3 (II) et P(Te) 3 (III). L'échantillon P(Te) 4 correspond à un monocristal dont les surfaces ont été nettoyées avec soin et qui a été connecté au cryostat au moyen d'une soudure froide. L'ensemble de ces résultats ajoutés aux précautions prises lors de la synthèse de ces matériaux : traitement thermique sous hydrogène et élimination des oxydes sous vide, renforcent l'hypothèse d'une forte influence de l'oxygène.

De plus, les auteurs mentionnent que la mesure du coefficient de Seebeck pour des températures supérieures à la température ambiante, dans la gamme d'utilisation souhaitée de ZnSb, engendre un passage à un type p lorsque le régime de conduction intrinsèque est atteint pour tous les échantillons [111].

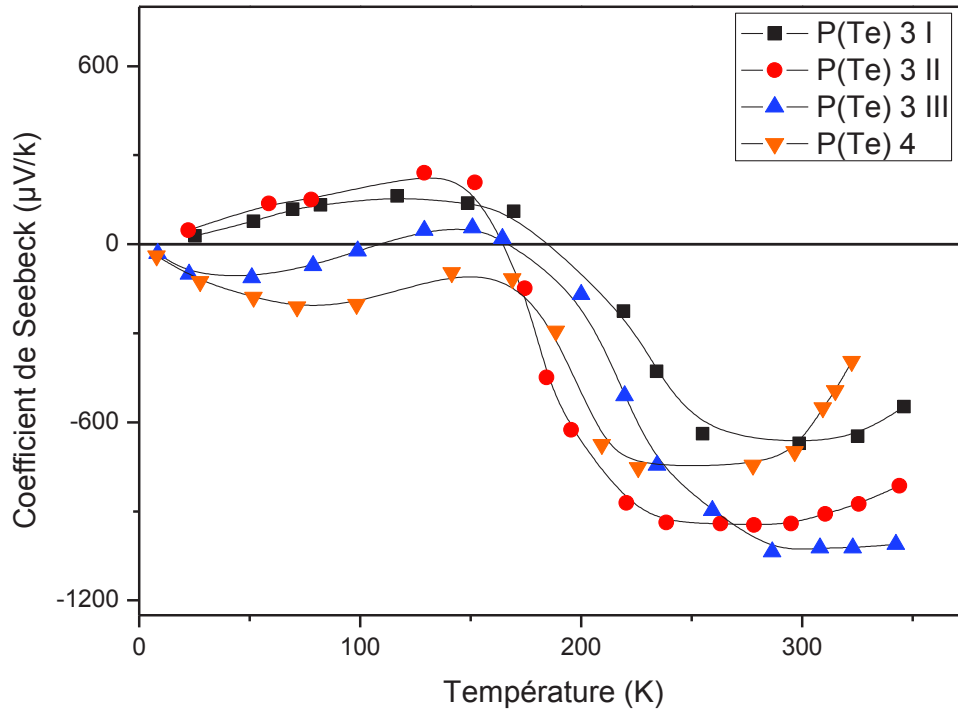


Figure 31 :

évolution du coefficient de Seebeck pour deux échantillons P(Te) 3 et P(Te) 4 [111]

Les difficultés du dopage de type n du matériau ZnSb monocristallin sont résumées par Müller *et al.* [105]: La faible solubilité des dopants, environ 0,5 % at, la sensibilité à l'oxygène ou la nécessité de travailler sous hydrogène et le phénomène d'enrichissement du liquide en antimoine qui induit une variation de composition (dans le cas de la méthode fusion de zone qui est la plus utilisée expérimentalement) [105].

Lors des synthèses de couches minces par Venkatasubramanian *et al.*[98] un dopage au tellure a également été mis en œuvre. Les forts taux de dopage conduisent à la perte de l'état monocristallin pour la couche mince alors que de faibles taux conduisent à une faible baisse de la concentration de porteurs de charge par effet donneur du tellure.

2.5.2.5. Conclusion

Le dopage de ZnSb monocristallin avec des éléments accepteurs permet, comme dans le cas de l'argent, d'obtenir une augmentation de la conductivité au détriment du coefficient de Seebeck. Néanmoins, l'influence de l'ajout de dopants n'a pas été étudiée en matière de conductivité thermique. Le dopage du matériau ZnSb monocristallin n'a pas permis jusqu'à présent l'obtention d'un semi-conducteur de type n stable. L'effet donneur du tellure, du gallium et de l'indium a cependant été vérifié.

2.5.3. ZnSb polycristallin

En vue d'une diversification des applications de la thermoélectricité et dans un but pratique, l'utilisation de monocristaux de ZnSb n'est pas la solution privilégiée. On préférera la synthèse de matériaux polycristallins en essayant de faire tendre leurs propriétés vers celles du matériau monocristallin modèle.

2.5.3.1. Synthèse de ZnSb et caractérisation

Dans la littérature, on retrouve les différentes voies de synthèse pour le matériau ZnSb : la solidification, la mécanosynthèse, l'électrochimie, les voies chimiques et les procédés couches minces. Nous aborderons dans ce chapitre brièvement et en première partie les méthodes chimiques, de couches minces et électrochimiques qui n'ont pas été mises en œuvre dans le cadre de cette étude. Dans une seconde partie nous aborderons plus en détail la solidification et la mécanosynthèse.

a. Synthèse électrochimique

ZnSb n'a pas comme seule application la thermoélectricité. En effet, celui-ci est également étudié en tant que matériau d'intercalation du lithium pour les batteries Li-ion par diverses équipes [113], [114], [115]. La surface des électrodes étant un enjeu important dans ce domaine, l'utilisation de structures telles que les nanotubes ou les nanostructures de grandes surfaces spécifiques est intéressante. Saadat *et al.* [115, 116] mettent ainsi en œuvre une méthode de déposition électrochimique de ZnSb. Des électrodes d'ITO (*Indium Tin oxide*) ou de cuivre sont placées dans une cuve électrochimique à 3 électrodes avec une contre-électrode en platine et une électrode de référence utilisant le couple Ag/AgCl. La solution utilisée est de l'éthylène glycol contenant $ZnCl_2$ et $SbCl_3$ avec un ratio molaire $ZnCl_2/SbCl_3$ égal à 1,6. Le potentiel est fixé constant à 9 V pour des temps de dépôts de 200 ms. Ces conditions permettent l'obtention de nanotubes. Changer le potentiel utilisé peut conduire à la formation de nano « flocons » ou de nanoparticules.

Les caractérisations EDX réalisées par microscopie électronique à transmission suggèrent un ratio Zn/Sb égal à 52/48 et 51/49 dans les cas respectifs des nanotubes et des nano « flocons ». Dans ce cas également, la structure mise en évidence par diffraction des rayons X est une structure hexagonale (JCPDS 18-0140) qui avait été mise en évidence dans le cas de la réaction entre précurseurs activés.

L'application visée dans ces études étant l'utilisation comme matériau d'intercalation du lithium, aucune caractérisation thermoélectrique n'a été réalisée.

a.a. Synthèse par voie chimique

L'intérêt porté aux nanostructures et donc aux nanomatériaux qui se développent pour des raisons de coûts mais aussi de gains d'efficacité, a été mis en évidence dans le cas des matériaux Zn_4Sb_3 comme en témoignent les travaux de thèse de A.Denoix [3]. Récemment, ces méthodes de chimie douce ont été mises en œuvre pour le matériau ZnSb. Schlecht *et al.* [117] et Zhong *et al.* [118] mettent ainsi en œuvre des synthèses de ZnSb à l'échelle nanométrique selon deux approches différentes. Bien que ces deux approches concernent des synthèses de matériaux monocristallins, du fait de la taille nanométrique, la nécessité de mise en forme les rapproche des matériaux polycristallins.

◆ Synthèse par précurseurs activés

Le principe de la synthèse mise en œuvre par [117, 119] est d'obtenir des précurseurs de zinc et d'antimoine dits « activés » c'est-à-dire de taille nanométrique qui seront ensuite traités thermiquement à « basse » température entre 548 et 573 K, afin de les faire réagir. Les précurseurs de zinc et d'antimoine

sont obtenus par réduction chimique de chlorures, $ZnCl_2$ et $SbCl_3$ par du $Li[Et_3BH]$. Les auteurs rapportent ainsi la formation de ZnSb nanométrique, les particules observées au microscope électronique à transmission ayant une taille approximative de 20 nm. La taille des cristallites est estimée, par les auteurs, d'après la formule de Scherrer, à 18 nm, ce qui suggère une nature monocristalline des nanoparticules. Un traitement thermique à 573 K pendant 15 heures d'un mélange de zinc et d'antimoine conduit à la formation de ZnSb et de zinc. Le zinc excédentaire est éliminé par un traitement à l'acide acétique.

Aucune caractérisation thermoélectrique de la phase ZnSb n'a été réalisée dans cette étude.

◆ Synthèse solvothermale

Zhong *et al.* [118] présentent une synthèse solvothermale de ZnSb avec un contrôle de la nanostructure et notamment la possibilité d'obtenir des nano-bâtonnets monocristallins de ZnSb. La synthèse s'effectue en autoclave à 453 K pendant 24 h en présence de bromure de cétyltriméthylammonium, comme agent structurant, de chlorures de zinc et d'antimoine et de N,N-diméthylformamide comme solvant.

Les nano-bâtonnets synthétisés par ce procédé ne présentent cependant pas la structure orthorhombique de ZnSb mais une structure hexagonale. Les analyses par EDX réalisées par les auteurs confirment la stœchiométrie et les analyses de microscopie électronique à transmission, la structure hexagonale (JCPDS 18-0140). L'utilisation de composés organiques, agissant comme agents structurants, lors de la synthèse peut être à l'origine de cette structure différente. Ni la stabilité de cette phase ni ces propriétés thermoélectriques n'ont été évaluées.

b. Synthèse par procédés couches minces

L'un des avantages de la thermoélectricité au sens large, est la possibilité de miniaturisation des systèmes de refroidissement, des capteurs ou des systèmes de génération d'énergie. L'utilisation de technologies telles que les couches minces permettent une avancée dans ce sens. De plus, ces technologies peuvent permettre une amélioration des propriétés par des effets de confinements quantiques [38]. Cette amélioration significative est constatée par Sun *et al.* [120] qui mettent en œuvre la synthèse par pulvérisation cathodique magnétron de films de ZnSb. Le procédé utilisé implique un contrôle de la température du substrat utilisé, qui a été fixée à 573 K pour la production de ZnSb. La caractérisation par analyse EDX du film confirme la composition 50 % at. Zn pour le film ainsi déposé et l'analyse par microscopie électronique à balayage met en évidence une très forte orientation préférentielle selon la direction [211].

Zheng *et al.* [121] rapportent également la synthèse par pulvérisation cathodique magnétron d'un film mince de ZnSb de 600 nm d'épaisseur. Ce matériau est obtenu après traitement thermique de la couche alors que celle-ci non recuite est simplement composée d'antimoine et de zinc métallique. Les auteurs font état ici d'une composition nominale proche de 59 % at. Zn alors que la diffraction des rayons X leur permet d'identifier les pics de diffraction de ZnSb (JCPDS 37-1008 et JCDPS 05-0714). Aucun affinement de structure n'a été réalisé pour confirmer cette identification.

c. Solidification

Il s'agit, dans cette partie, de traiter de la voie la plus classique de synthèse de ZnSb qui consiste en la fusion des éléments, en quantités stœchiométriques, avant trempe et recuit. Différents protocoles de synthèse par cette voie sont disponibles dans la littérature. La caractéristique commune est l'introduction

des éléments dans une ampoule en quartz scellée sous vide, le mélange étant ensuite porté à l'état liquide selon divers traitements thermiques avant une trempe.

Ce traitement conduit en général à la formation de micro et de macro fissures dans les lingots obtenus. De plus, la vitesse de trempe n'étant pas infinie, la solidification d'un mélange stœchiométrique conduit à la formation de Zn_4Sb_3 et à un enrichissement en antimoine du mélange, avant la cristallisation de ZnSb.

Après la trempe on obtient donc, selon les cinétiques des transformations et celle de refroidissement, un mélange contenant ZnSb ainsi que l'eutectique ZnSb + Sb et la phase Zn_4Sb_3 . Un recuit prolongé permet la diffusion des espèces et donne lieu à la réaction décrite par l'équation (38) qui conduit à la formation de ZnSb.



Le tableau 16 reporte les traitements thermiques que l'on retrouve dans la littérature. Certains auteurs ne font pas mention d'un recuit dans l'étape dite de synthèse mais cette étape peut avoir lieu après la mise en forme du matériau. De même, certains auteurs font référence à une étape de broyage avant le recuit. Celle-ci est indispensable avant la mise en forme mais est parfois réalisée après le recuit.

Tableau 16 : conditions de synthèse issues de la littérature pour le matériau ZnSb

Référence	Température de fusion (K)	Maintien à l'état liquide (h)	Conditions de trempe	Broyage	Température de recuit (K)	Durée du recuit (h)
[122]	923	3	eau	non	723	100
[123]	1173	-	eau	non	673	24
[124]	-	-	eau	non	783	72
[125]	-	-	eau	non	673	48
[126]	-	-	-	oui	778	72
[95]	-	-	eau	oui	785	120
[127]	-	-	air	-	768	120
[128]	1123	10	eau	simultané à la mise en forme		
[129]	923	0,6	air	simultané à la mise en forme		
[130]	1073	24	air	simultané à la mise en forme		

La pureté des échantillons obtenus peut être discutée. En effet, le manque d'information quant à l'acquisition des diffractogrammes de rayons X et la vitesse de montée en température pour les analyses thermiques différentielles ne permettent pas réellement de conclure à la présence de la seule phase ZnSb. De plus, certains auteurs rapportent la présence d'oxyde de zinc et d'antimoine visibles uniquement par microscopie électronique à balayage [95].

La pureté des échantillons sera discutée plus longuement dans la partie « mise en forme » puisque les différents processus de mise en forme peuvent induire la formation de phases secondaires.

Cette méthode de synthèse nécessitant un temps de recuit relativement long est celle la plus utilisée. Il existe cependant une autre méthode de synthèse qui ne nécessite pas de traitement thermique à haute température : la mécanosynthèse.

d. Mécanosynthèse

L'un des avantages de la mécanosynthèse est la durée de synthèse, mais il ne s'agit là que d'une considération pratique. Le véritable bénéfice de la mécanosynthèse est la possibilité d'atteindre, selon les conditions de broyage, de faibles tailles de cristallites et/ou de particules et donc d'envisager une nano structuration.

Les travaux réalisés dans le laboratoire [80] et [131], [132] sur la synthèse de Zn_4Sb_3 indiquent la formation de ZnSb et de Zn après une durée de broyage de 30 h. L'explication avancée est la plus grande stabilité de la phase ZnSb. En effet, l'augmentation de la durée de broyage correspond à une plus grande énergie apportée au système ce qui favorise la décomposition de Zn_4Sb_3 selon (39) :



Quelques mentions de la synthèse de ZnSb par mécanosynthèse sont faites dans la littérature notamment dans le domaine des anodes pour batteries lithium-ion [113]. En effet, comme indiqué précédemment, ZnSb est également utilisé pour l'intercalation du lithium dans les anodes de batteries. On peut, d'ores et déjà, signaler que dans ce dernier cas, aucune étape de densification et/ou de caractérisation thermoélectrique n'a été envisagée. Récemment, Tseng *et al.* [133], rapportent par ailleurs la synthèse par mécanosynthèse de ZnSb dans le cadre d'une étude sur l'influence de SiC sur la conductivité thermique d'un nanocomposite ZnSb/SiC. Les auteurs ne présentent qu'un diffractogramme de rayons X et ne précisent pas la composition du mélange initiale.

Les conditions de synthèse par broyage mécanique dans ces différentes études sont rassemblées dans le tableau 17.

Tableau 17 : conditions de mécanosynthèse permettant la formation de ZnSb

Référence	Type broyeur	de Composition en % at Zn du mélange initial	BPR	Temps de broyage (h)	Composition finale
[131]	SPEX 8000	57	5/1	30	ZnSb + Zn
[113]	SPEX 8000	50	20/1	6	ZnSb
[80]	Pulvérisette 7	57,1	2/5	48	ZnSb + Zn + Sb+ Zn_4Sb_3
[134]	Attriteur	50	-	33	ZnSb+ Zn_2Sb_3
[133]	Planétaire	52,3	30/1	2	ZnSb

Avec BPR : le ratio masse de bille/masse de poudre.

e. Synthèse directe par SPS

Les techniques de synthèses présentées jusqu'ici nécessitent des étapes de mises en forme des matériaux/poudres pour un usage comme matériaux thermoélectriques massifs. La méthode de Spark Plasma Sintering (SPS) dont les particularités seront évoquées en détail par la suite, peut permettre de combiner l'étape de mise en forme et de synthèse.

Iversen *et al.* ont mis en œuvre la synthèse directe de Zn_4Sb_3 et de $ZnSb$ par cette voie. Le procédé implique le mélange de poudres des matériaux de départ (50 -100 μm) dans un broyeur pendant une courte période afin d'obtenir un mélange uniforme. Les cycles de pression et de température mis en œuvre par les auteurs pour obtenir le matériau le plus pur sont l'application d'une pression de 100 MPa, une rampe de 10 minutes pour atteindre la température de 698 K et un maintien à cette température pendant 15 minutes.

Ces conditions permettent l'obtention d'un matériau dense, plus de 97 % de la densité théorique de $ZnSb$ [87] ($6,39 \text{ g.cm}^{-3}$). Toutefois, la pureté est relative. En effet, les auteurs font état du même phénomène que celui mis en évidence par Yin *et al.* [135], c'est-à-dire la migration de zinc lors du frittage par SPS d'antimoniure de zinc. En effet, on constate lors de la mise en forme par SPS de poudres de Zn_4Sb_3 une migration et une accumulation du zinc de l'anode vers la cathode. Ainsi, l'analyse par diffraction des rayons X et l'affinement de Rietveld montrent la présence de 4 % massique d'antimoine en mélange avec $ZnSb$ au bas de la pastille (anode). Le cœur de la pastille est composé à 95,8 % massique de $ZnSb$ en mélange avec Sb et on retrouve sur la partie haute (cathode) 20 % massique de Zn_4Sb_3 .

2.5.3.2. Mise en forme

La mise en forme est une étape nécessaire avant les caractérisations thermoélectriques. On peut citer pour exemple, le cas de Zn_4Sb_3 , pour lequel Pedersen *et al.* [136] suggèrent une forte influence de la densité sur les propriétés thermoélectriques. Les auteurs relativisent toutefois cet effet par rapport aux changements de composition possibles lors de la mise en forme. De plus, on comprend aisément que des fissures ou des porosités modifient les propriétés de transport électriques et thermiques. La figure 32, d'après Eklof *et al.* [95], présente l'évolution de la résistivité pour des échantillons qui possèdent des densités relatives très différentes. L'échantillon de $ZnSb$ pressé à froid (CP) possède une densité relative évaluée à 91,9 % alors que ceux pressés par SPS (420-SPS et 450-SPS) possèdent des densités relatives respectivement égales à 97,9 % et 99,7 %.

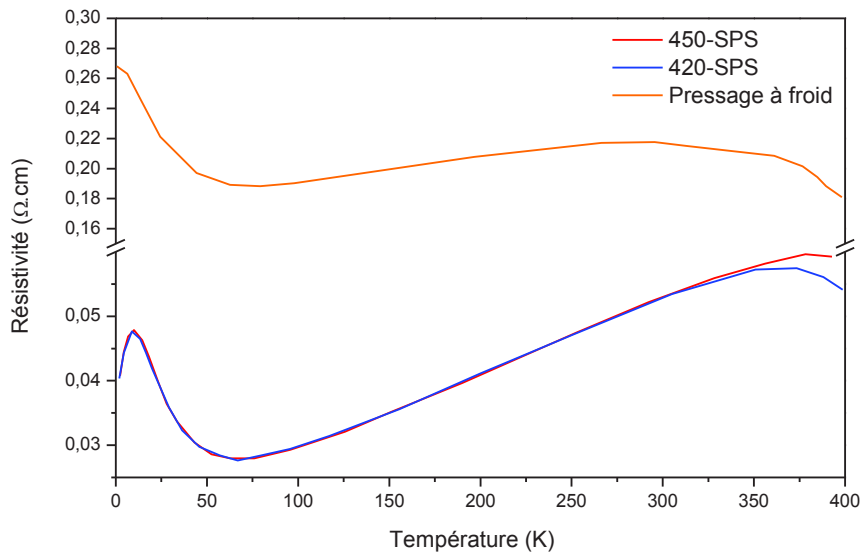


Figure 32 : influence de la méthode de mise en forme sur les propriétés de conduction de ZnSb d'après [95]

Les différentes techniques de mise en forme classiquement utilisées en science des matériaux ont été mises en œuvre pour la densification et la mise en forme de ZnSb. Nous n'aborderons pas dans cette partie le principe des méthodes mais les résultats obtenus, dans diverses conditions, dans la littérature.

a. Frittage naturel et pressage à froid

La méthode de pressage à froid a été mise en œuvre par Eklof *et al.*[95]. Elle permet d'aboutir à une densification relativement faible, avec une densité de 91,9 %, impactant ainsi les propriétés de conduction. Le fait qu'aucun processus thermique n'intervienne dans ce cas n'entraîne ni le grossissement granulaire, qui permet d'augmenter la densité, ni une éventuelle décomposition. Les conditions utilisées dans ce cas sont un pressage uni-axial avec une pression de 2 GPa pendant 30 minutes. Koyanagi *et al.*[137], rapportent également la mise en forme de ZnSb par frittage naturel. Néanmoins, peu de détails sur les conditions opératoires et les densités obtenues sont disponibles [137].

b. Pressage à chaud

La seconde méthode la plus utilisée pour la mise en forme de ZnSb est celle du pressage à chaud. Cette méthode conduit à l'obtention d'échantillons de densité relativement importante selon les différentes conditions utilisées. Les températures de frittage utilisées sont en général inférieures à 778 K qui est la température de l'invariant eutectique, la présence d'antimoine pouvant alors entraîner la formation de liquide à cette température. La densité moyenne des pastilles obtenues par cette méthode s'établit autour de 95 % mais dépend des conditions exactes de frittage. Le phénomène de grossissement granulaire auquel on peut s'attendre par cette méthode est mis en évidence sur des poudres issues du broyage mécanique de lingots de ZnSb [57]. On retrouve dans le tableau 18 la taille des cristallites des matériaux, pour deux tailles de cristallites initiales, en fonction de la procédure de frittage par pressage à chaud. La mention pressage à chaud « rapide » correspond à un cycle avec un refroidissement rapide, en 1 à 2 heures alors que le pressage à chaud correspond, ici, à un cycle avec un refroidissement pouvant durer plus de 20 heures.

Tableau 18 : évolution de la taille des cristallites selon les conditions de frittage

Taille initiale (nm)	30	19
Taille après un pressage à chaud « rapide » (nm)	178	68
Taille après un pressage à chaud (nm)	292	199

On peut noter ici que les cristallites de 19 nm ont été obtenues par un broyage cryogénique, à 77 K [48, 57], d'un lingot de ZnSb alors que des conditions plus classiques de broyage mécanique conduisent à la formation de cristallites plus grosses de 30 nm.

c. Spark Plasma Sintering (SPS)

La méthode SPS (*Spark Plasma Sintering*) a été utilisée pour la mise en forme de matériaux thermoélectriques classiques tels que SiGe, par exemple, depuis de nombreuses années [138]. Cette technique a également été utilisée dans le cas des antimoniures de zinc, avec de nombreux travaux en ce qui concerne Zn₄Sb₃ [3]. Dans le cas de ZnSb, les travaux de Eklof *et al.*[95], présentent les principaux résultats obtenus par cette méthode. Le tableau 19 regroupe les principales informations disponibles pour ces frittages. On constate sans surprise que les basses températures conduisent à une faible densification et on peut noter ici l'un des avantages de cette méthode qui est la rapidité de mise en œuvre. Suite au procédé de mise en forme, la caractérisation par diffraction des rayons X sur les échantillons pressés par SPS met en évidence la présence d'antimoine qui n'était pas visible dans le matériau de départ. Il faut donc prendre garde aux valeurs de densités données ici qui supposent une phase ZnSb pure.

Tableau 19 : paramètres de frittage de ZnSb d'après [95]

Référence	Température du palier (K)	Durée de palier (min)	Vitesse de chauffe (K.min ⁻¹)	Pression appliquée (MPa)	Densité
[95]	623	5	50	75	92,6
[95]	693	5	50	75	97,9
[95]	703	5	50	75	99,0
[95]	723	5	50	75	99,7

2.5.3.3. Propriétés thermoélectriques

De nombreux facteurs influencent les propriétés thermoélectriques du matériau. La variété des synthèses et des procédés de mise en forme pour le matériau ZnSb conduit inévitablement à une diversité de propriétés thermoélectriques. Nous n'aborderons ici que les résultats sans dopage. Toutefois, l'antimoine peut agir comme dopant de ZnSb et est également une phase secondaire présente dans de nombreux cas. C'est pourquoi les résultats concernant des excès d'antimoine par rapport au zinc seront également présentés dans cette partie.

L'ensemble des propriétés thermoélectriques est rassemblé dans le tableau 21 afin d'avoir une vision globale des propriétés selon les méthodes de synthèses et de mises en forme.

a. Coefficient de Seebeck

Les différents auteurs décrivent la même évolution pour le coefficient de Seebeck: on constate une augmentation du coefficient de Seebeck autour de la température ambiante avant un passage à un régime de conduction intrinsèque. La différence majeure entre les auteurs est la température de cette transition qui varie en fonction du dopage, non désiré ici, et donc de la pureté de l'échantillon synthétisé. La tendance par rapport au monocristal correspond à un coefficient de Seebeck bien plus faible comme nous pouvons le constater dans le Tableau 21.

La figure 33, d'après Guo *et al.*[139], présente l'évolution du coefficient de Seebeck pour différentes compositions ($Zn_{1-x}Sb$) où les seules phases identifiables sont ZnSb et Sb dans différentes proportions. Cette figure illustre bien l'importance de la pureté de l'échantillon, et l'influence de l'antimoine sur les propriétés thermoélectriques : un excès d'antimoine de l'ordre de 1 % diminue le coefficient de Seebeck de 400 à 280 $\mu V/K$ à 300 K. Les auteurs montrent également, par le tracé de la relation de Pisarenko, que la présence d'antimoine induit bien un dopage et non une modification des mécanismes de diffusion de porteurs de charges. En effet, les valeurs du coefficient de Seebeck, à température ambiante, pour les différents échantillons figure 33, suivent la variation théorique du coefficient de Seebeck si l'on considère une masse effective fixe et une diffusion par les phonons acoustiques.

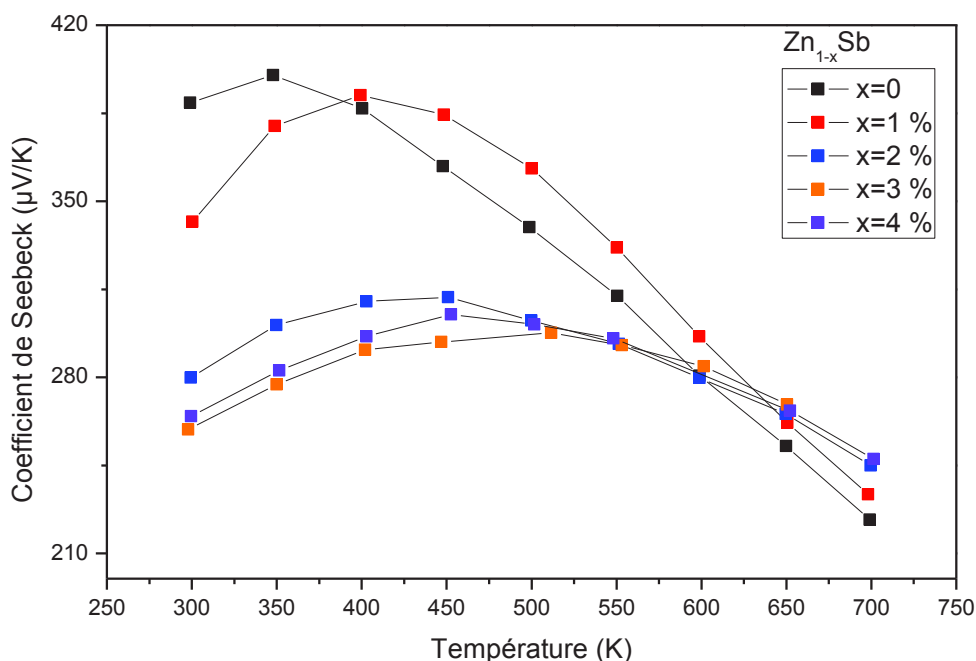


Figure 33 : coefficient de Seebeck pour différentes compositions d'après [139]

Dans le cas d'une synthèse directe par SPS, la mesure du coefficient de Seebeck par la méthode *Potential Seebeck Microprobe* (PSM) [140, 141] met en évidence une répartition de coefficient de Seebeck relativement homogène. La valeur moyenne est estimée à 200 $\mu V/K$ à température ambiante. Ceci s'explique par la présence d'antimoine en mélange avec ZnSb.

b. Résistivité électrique, mobilités et concentration de porteurs

Les résultats disponibles pour la résistivité, la mobilité et la concentration de porteurs de charge mettent en évidence des variations en fonction de la pureté et des méthodes de préparations, tableaux 20 et 21. Par rapport aux monocristaux, la résistivité des échantillons polycristallins est plus faible du fait d'une concentration de porteurs 10 à 100 fois plus élevée. Selon les cas, la présence de joints de grains favorise la formation de défauts tels que les lacunes de zinc et augmente ainsi la concentration de trous. Cette augmentation de la concentration de porteurs, par rapport aux monocristaux, s'accompagne d'une diminution de la mobilité.

Tableau 20 : mobilité et concentration de porteurs à 300 K pour le matériau ZnSb polycristallin

Référence	Mobilité ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Concentration de porteurs 10^{18} cm^{-3}
[128]	156	1,2
[142]	200	0,2
[143]	278	1,2
[126]	177	1.4
[139]	80	0,4

c. Conductivité thermique

La conductivité thermique adopte un comportement similaire, c'est-à-dire des différences en fonction de la méthode de synthèse et/ou de mise en forme. La conductivité thermique diminue de la température ambiante jusqu'à un minimum autour de 550 K. Au-delà, on observe une augmentation liée à la contribution des paires électron-trou formées à cette température : il s'agit du phénomène de conduction bipolaire, la conductivité thermique électronique est estimée à 1 % de la conductivité thermique totale. La nano-structuration mise en œuvre par Song *et al.* [57], permet d'aboutir à une réduction jusqu'à 66 % de la conductivité thermique du matériau, qui passe de 1,4 à 0,8 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 573 K. Néanmoins, le gain est diminué à 20 % dès le premier cycle thermique.

d. Facteur de mérite

Les facteurs de mérite rapportés dans la littérature, pour le ZnSb polycristallin, présentent inévitablement des différences selon le procédé de mise en forme utilisé, la pureté et la densité etc...

Tableau 21 : résultats expérimentaux disponibles pour ZnSb non dopé (* mesure à 573 K)

	Réf	Densification						Propriétés thermoélectriques							
		Méthode	température (K)	pression (MPa)	durée (min)	densité	Recuit secondaire	à 300 K				à 600 K			
								Coefficient de Seebeck ($\mu\text{V}/\text{k}$)	Résistivité ($\mu\Omega.\text{m}$)	Conductivité thermique ($\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	ZT	Coefficient de Seebeck ($\mu\text{V}/\text{k}$)	Résistivité ($\mu\Omega.\text{m}$)	Conductivité thermique ($\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	ZT
Fusion puis trempé	[122]	HP	673	147	-	99,7	-	400	330	1,41	0,1	410*	92*	-	0,81*
	[128]	HP	673	200	30	93,4	673 K /80 h	284	65	1,5	0,25	275	65	1.05	0,7
	[144]	HP	623	40	-	>95	-	390	1000	1,8	0,02	245	200	1,2	0,15
	[145]	HP	673	400	3	-	723 K /72 h	305	90	-	-	-	-	-	-
Fusion puis trempé et recuit	[95]	SPS	420	75	5	97,9	-	330	500	1,1	0,06	-	-	-	-
	[139]	SPS	653	40	5	-	-	390	2000	1,8	0,01	280	130	1,2	0,3
	[122]	HP	673	147	-	99,4	-	400	330	1,36	0,1	410*	115*	-	0,61*
	[143]	HP	798	30	30	-	-	330	190	-	-	290	-	-	-
	[130]	HP	623	50	30	>95	-	275	110	3,3	0,14	-	-	-	-
	[126]	HP	-	50	-	-	-	325	250	1,8	0,07	275	75	1	0,55
Mécanosynthèse	[133]	SPS	673	50	10	97,1	-	320	217	1,32	0,12	275	78	1,1	0,46

2.5.3.4. Conclusion

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre et résumés tableau 21 ne permettent pas d'établir une réelle tendance quant aux propriétés thermoélectriques de ZnSb polycristallin tant l'importance de la pureté des échantillons et de la microstructure, notamment de la porosité, est marquée. Toutefois, les mesures à température ambiante suggèrent une différence notable en ce qui concerne la concentration de porteurs par rapport au monocristal puisque celle-ci est rapportée comme étant de 10 à 100 fois supérieure du fait de la présence de défauts supplémentaires.

2.5.4. Dopage de ZnSb polycristallin

Comme dans le cas du monocristal, on distingue deux types de dopage : le dopage par des éléments accepteurs ayant pour but d'augmenter la concentration de porteurs ou le dopage par des éléments donneurs qui peut être utilisé soit pour diminuer la concentration de trous soit pour obtenir un semi-conducteur de type n.

2.5.4.1. ZnSb polycristallin dopé avec des éléments accepteurs

Parmi les éléments utilisés pour le dopage des monocristaux, le cuivre est celui qui a été le plus étudié dans le cas du polycristal [129] [146] [147] [143] [130]. Pour l'ensemble des auteurs, le dopage semble avoir été réalisé par un ajout en sur-stœchiométrie des dopants et non par substitution.

L'effet accepteur est encore une fois vérifié par les auteurs : par exemple Shabaldin *et al.* [147] rapportent que l'ajout de 0,15% de Cu permet une augmentation d'un facteur 20 environ de la concentration de porteurs. Un dopage plus important jusqu'à 0,6 % at n'entraîne cependant aucun changement significatif par rapport à 0,15 % at à température ambiante. Toutefois, la mobilité des échantillons fortement dopés est affectée. Les auteurs mettent en évidence une évolution singulière de la concentration de porteurs avec la température lorsque la concentration en cuivre varie, figure 34.

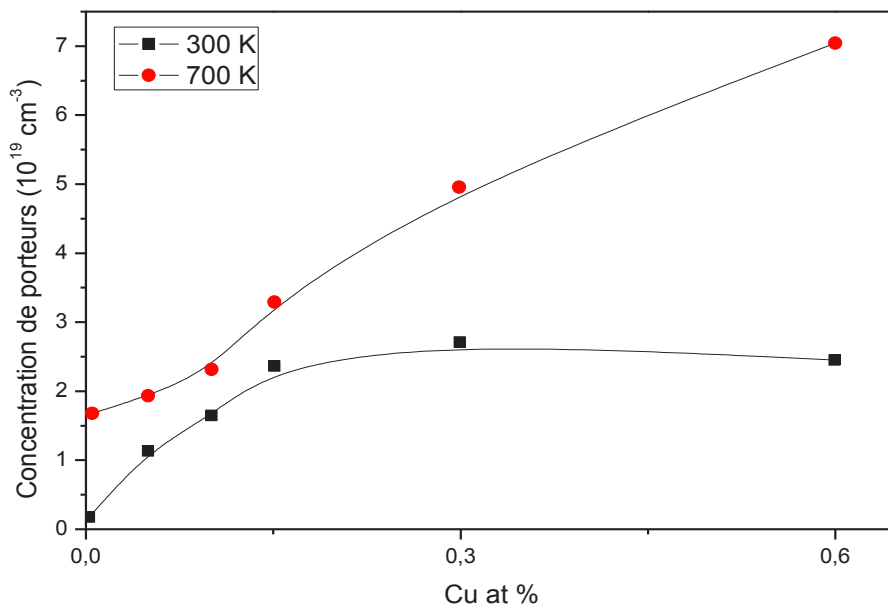


Figure 34 : évolution de la concentration de porteurs pour ZnSb dopé au cuivre à différentes températures d'après [147]

L'explication proposée est la suivante : pour une forte concentration en cuivre, à basse température en plus des défauts Cu_{Zn} (cuivre en substitution du zinc) on retrouve d'autres types de défauts tels que Cu_{Sb} (cuivre en substitution de l'antimoine) et Cu_i (cuivre en position interstitielle) ou aux joints de grains.

Pour des concentrations de cuivre allant de 0,3 à 0,6 % at et bien que la concentration de porteurs soit la même à température ambiante, la concentration de porteurs à 700 K est plus importante pour l'échantillon 0,6 % at. Cu. La relocalisation du cuivre sur la position du zinc à haute température conduit en effet à un dopage plus important. La concentration de défauts Cu_{Zn} est limitée à température ambiante puisque quel que soit le dopage, pour un % at. $Cu > 0,15$ %, la concentration de porteurs est constante. L'hypothèse de la présence de Cu_{Sb} et Cu_i est, elle, confirmée par la diminution de mobilité lorsque le % at. de cuivre augmente, ces défauts pouvant agir comme centres de diffusion.

Ce phénomène entraîne une hystérèse lors de la mesure des propriétés thermoélectriques puisque la concentration de porteurs change « brutalement » lorsque la solubilité du cuivre augmente. Un recuit à basse température permet de retrouver l'état d'équilibre initial.

Il est intéressant de noter que les auteurs réalisent également un dopage au cuivre via l'ajout de CuSb. L'effet immédiat est un dopage qui ne s'accompagne pas de diminution de la mobilité, ce qui évoque le phénomène de dopage modulé (cf. 1.4.2.4).

En terme de facteur de puissance, le dopage au cuivre permet pour Shabaldin *et al.* [147], un passage de $9,3 \cdot 10^{-4} \text{ W.K}^{-2}.\text{m}^{-1}$ à $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ W.K}^{-2}.\text{m}^{-1}$ lors de l'ajout de 0,15 % at Cu à température ambiante. Valset *et al.* [143] font état d'une augmentation de la conductivité thermique dans le cas du dopage de ZnSb par du cuivre qu'ils attribuent à un phénomène de conduction bipolaire à basse température ou à un transport thermique par les porteurs minoritaires.

En ce qui concerne les autres dopants, un dopage à l'argent a également été réalisé par Xiong *et al.* [128], qui mettent en évidence la présence d'une phase secondaire sous forme de nano inclusions riches en argent. Dans ce cas, le facteur de puissance pour un dopage correspondant à la composition $Zn_{0,98}SbAg_{0,02}$ soit 1 % at. Ag atteint $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ W.K}^{-2}.\text{m}^{-1}$ alors que l'échantillon non dopé possède un facteur de puissance de $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ W.K}^{-2}.\text{m}^{-1}$.

Fedorov *et al.* [146] ont réalisé un ensemble d'essais de co-dopage avec des éléments accepteurs du groupe I (Cu, Ag et Na) et du groupe IV (Ge, Sn et Pb). L'ajout de quelques pourcents atomiques de cadmium a également été réalisé en parallèle du dopage dans certains cas dans le but de diminuer la conductivité thermique de réseau en introduisant un centre de diffusion des phonons. Les auteurs confirment, à travers leurs résultats, l'effet accepteur de ces éléments excepté pour le sodium. De plus, ils mettent en évidence le même phénomène que celui observé avec le cuivre. Les facteurs de mérite déterminés dans cette étude sont de l'ordre de 0,8 à 600 K lors d'un dopage au cuivre et de 0,9 à 630 K pour un dopage à l'argent.

Récemment, Shabaldin *et al.* [145] ont mis en évidence les caractères accepteur et donneur simultanés de l'étain. En effet, un dopage de ZnSb par ZnSn conduit à une augmentation de la concentration de porteurs, l'étain substituant dans ce cas l'antimoine. Lors du dopage direct avec l'étain la substitution s'effectue sur le site du zinc et conduit à une diminution de la concentration de trous, soit par diminution de la concentration de lacunes de zinc soit par transfert de charge. Le caractère donneur ou accepteur de l'étain est conditionné par le potentiel chimique du zinc et de l'antimoine et dépend donc des conditions de synthèse et de la composition. Ainsi, pour un faible taux de dopage, 0,1 % at Sn, l'étain agit comme donneur et permet un dopage jusqu'à $1,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ce qui conduit à un facteur de mérite de 0,9 à 650 K.

2.5.4.2. ZnSb polycristallin dopé avec des éléments donneurs

La seule mention faite sur le dopage avec un élément donneur dans la littérature est le travail présenté par Ueda *et al.* [142]. Les auteurs rapportent qu'un dopage à 1,9 et 2,06 % atomique de tellure de ZnSb permet d'obtenir un matériau de type n alors qu'un dopage à 1 et 3 % ne modifie ni le type du semi-conducteur ni la valeur du coefficient de Seebeck, figure 35. Ce dernier point est surprenant puisque si le tellure est bien entré dans la structure de ZnSb dans chaque cas, on s'attend à une variation des propriétés électriques.

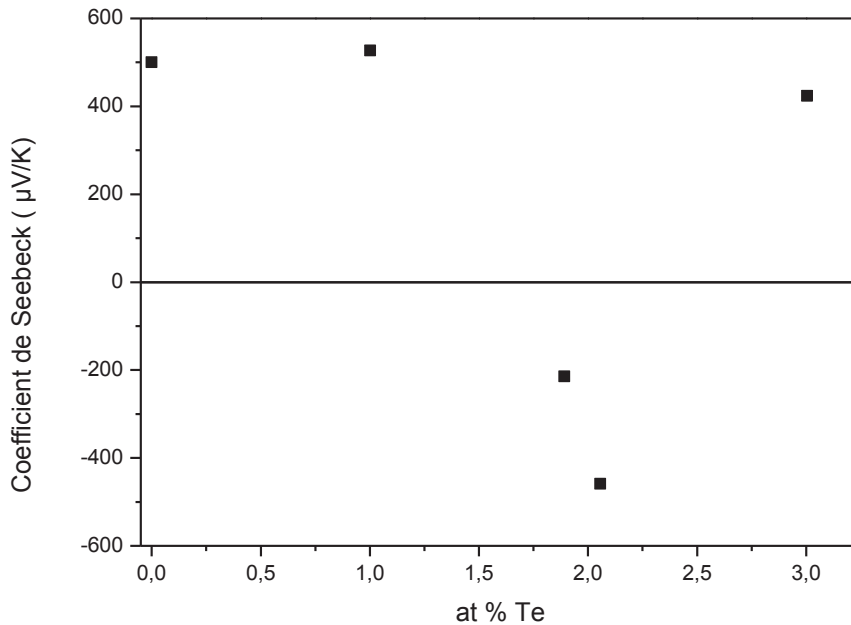


Figure 35 : évolution du coefficient de Seebeck à température ambiante pour différents taux de dopage au tellure d'après [142]

De plus, pour un dopage à 3 %, la présence de ZnTe est mise en évidence par diffraction des rayons X. La figure 36 présente les courbes de coefficient de Seebeck, conductivité électrique, concentration de porteurs et facteur de puissance déterminés par les auteurs pour le matériau dopé à 2,06 % et celui non dopé. En valeur absolue, on ne constate pas de grande différence sur les propriétés des échantillons. Le facteur de puissance mis en évidence est ainsi de $8,5 \cdot 10^{-4} \text{ W.K}^{-2}.\text{m}^{-1}$ à 573 K pour le matériau de type n.

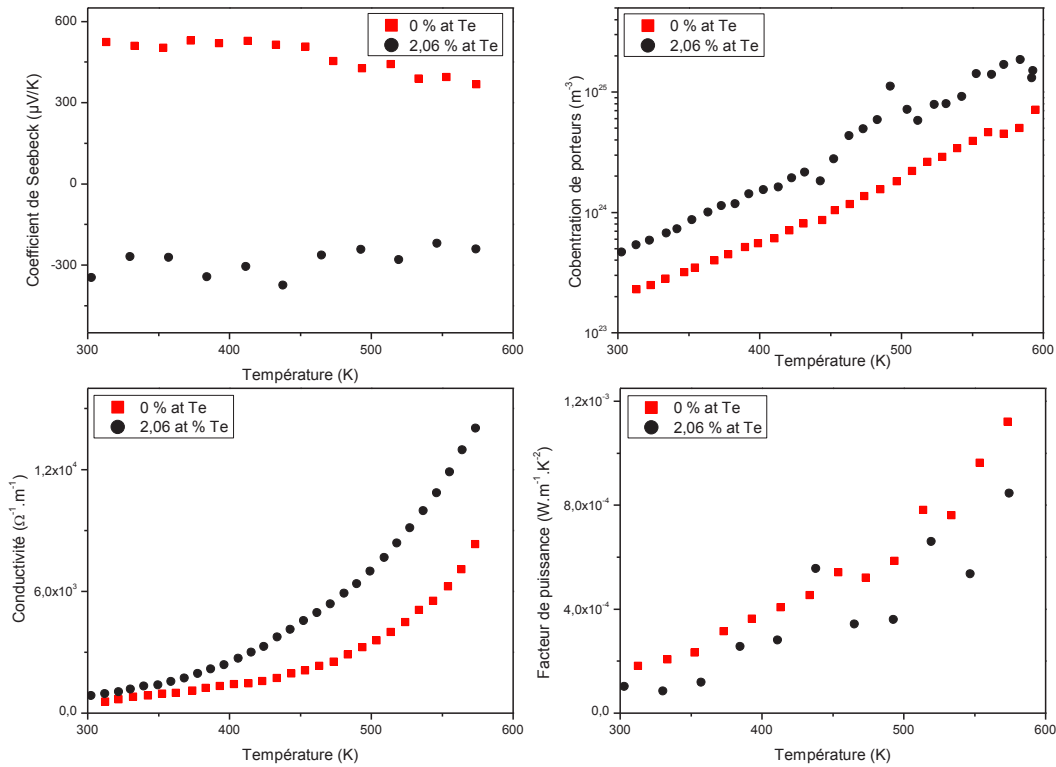


Figure 36 :
évolutions des propriétés thermoélectriques pour ZnSb non dopé et dopé avec 2,06 % at de tellure d'après [142]

2.5.4.3. Autres voies d'amélioration de ZnSb polycristallin

D'autres essais d'amélioration des propriétés thermoélectriques de ZnSb ont été mis en œuvre. On peut, par exemple, citer Valset *et al.*[126], qui en 2012, supposent un effet de dopage modulé lors de l'introduction conjointe de cuivre et de Zn_3P_2 , ce dernier formant des nano inclusions dans ZnSb. En effet, le cuivre permet un dopage important de Zn_3P_2 , les porteurs présents dans les inclusions peuvent alors diffuser dans la matrice ZnSb. Le résultat est une augmentation de la concentration de porteurs qui s'accompagne d'une augmentation de la mobilité. Ainsi, un échantillon contenant 2,5 % at de Zn_3P_2 et 0,1 % de cuivre possède un facteur de mérite de 0,9 à 600 K, cette valeur étant jusqu'à présent la plus importante rencontrée dans la littérature.

Récemment, Tseng *et al.* [133] ont mis en œuvre la synthèse de nanocomposites ZnSb/SiC par mécanosynthèse. Cette approche permet lors de l'ajout de 0,7 % volumique de SiC d'obtenir une augmentation du facteur de mérite de 35 % à 673 K à travers une diminution de la conductivité thermique de réseau. La multiplication des joints de grains engendrée par l'ajout de SiC entraîne une augmentation de la diffusion des phonons. De plus, cette approche permet d'augmenter de 31 % la ténacité du matériau.

2.6. Conclusion

Les résultats disponibles dans la littérature en ce qui concerne la synthèse, la mise en forme et la caractérisation du matériau ZnSb à l'état monocristallin et polycristallin ont été présentés dans ce chapitre. Les principaux résultats sont :

- Les matériaux mono et polycristallins sont naturellement de type p et un dopage accepteur est possible notamment avec les éléments du groupe I (Cu et Ag).
- Les propriétés de conduction des matériaux poly et monocristallin diffèrent du fait de la présence des joints de grains qui influencent fortement la concentration de porteurs.
- De nouvelles voies d'amélioration telles que le dopage modulé ont pu être mises en œuvre avec succès pour ce matériau mais ne sont pas encore développées.
- Le dopage pour obtenir un matériau de type n a été démontré avec le tellure, le gallium et l'indium dans le cas des monocristaux. Toutefois, ce dopage est instable et n'est pas valable sur la gamme de températures visée.

Une mention d'un dopage au tellure, cas le plus stable pour le monocristal, du matériau polycristallin est disponible sans autre confirmation.

Chapitre 3

Techniques expérimentales

Ce chapitre présente les différentes techniques expérimentales mises en œuvre dans le cadre de ce travail de recherche. Nous aborderons dans un premier temps les méthodes de synthèse ayant permis l'obtention des différents matériaux, puis celles de mises en forme avant d'aborder l'ensemble des techniques des caractérisations physico-chimiques utilisées pour l'évaluation des propriétés des matériaux et la compréhension des phénomènes mis en évidence.

3.1. Techniques de synthèse

3.1.1. Solidification

3.1.1.1. Principe général

La principale voie de synthèse du matériau ZnSb polycristallin présentée dans la littérature, cf Chapitre 2, est constituée de trois étapes :

- la fusion des constituants
- la trempe du liquide
- un recuit d'homogénéisation afin d'éliminer les phases secondaires, Zn_4Sb_3 et Sb, dans le cas du matériau non dopé, ayant pu se former lors de la trempe.

3.1.1.2. Protocole de préparation des ampoules

- Les ampoules de silice sont préalablement chauffées au rouge sous vide primaire dynamique afin d'éliminer les impuretés présentes en surface.
- Un dépôt de carbone est effectué via la pyrolyse de l'acétone à l'intérieur des ampoules. Ce dépôt permet de limiter les interactions silice/liquide.
- Les éléments purs, tableau 22, sont introduits dans l'ampoule en quantités correspondant à la stœchiométrie désirée.
- Les ampoules sont refroidies dans l'azote liquide et scellées sous vide dynamique secondaire (10^{-6} mbar) à l'aide de la flamme d'un chalumeau oxygène/propane. Le refroidissement de l'ampoule permet de limiter une éventuelle perte par sublimation des éléments présents dans la partie supérieure de l'ampoule lors du scellement.

Les ampoules utilisées présentent des diamètres de 10, 13 ou 20 mm, selon la masse de produit utilisé, pour une longueur approximative de 5 cm.

Tableau 22 : pureté et origine des éléments utilisés pour la solidification

Élément	Zn	Sb	Te	Al	Y	Ti	B
Pureté	5 N	5N	5N	99,5 %	3N	4N	4N
Origine	AlFa Aesar	AlFa Aesar	AlFa Aesar	AlFa Aesar	AlFa Aesar	AlFa Aesar	AlFa Aesar
Conditionnement	Morceau 2-4 mm	Morceau 6 mm	Morceau grossier	Poudre 7,5 μ m	Feuille 0,1 mm	Morceau grossier	Poudre 44 μ m

3.1.1.3. Protocole de fusion, trempe et recuit

La fusion a été réalisée dans un four tubulaire vertical préalablement étalonné. Le gradient thermique vertical est estimé à $5^{\circ}/\text{cm}$ à 1023 K. Différents protocoles de fusion ont été mis en œuvre et les principales variations concernent la vitesse de chauffe comprise entre $40 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ et $180 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$, la température du palier comprise entre 973 et 1023 K, ainsi que le temps de palier compris entre 30 min et 120 h. Un paramètre supplémentaire important a parfois été introduit : l'agitation ou non du liquide afin d'homogénéiser celui-ci. L'agitation verticale de l'ampoule est réalisée via un dispositif mécanique. La trempe du liquide obtenu a été réalisée dans la majorité des cas à l'eau, afin de figer la composition du matériau. Quelques essais de trempe à l'air ou de refroidissement naturel, dans l'enceinte calorifugée du four, ont également été réalisés. La température de recuit pour les différents matériaux ainsi obtenus a été fixée à 723 K pour des durées variables entre 100 h et 30 jours.

3.1.1.1. Description de la méthode de Bridgman utilisée

La synthèse du matériau par le procédé Bridgman [148] a été réalisée par Philippe Veber de l'*Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux* (ICMCB-UPR 9048). La charge permettant la croissance est introduite dans une ampoule de quartz, scellée sous vide dynamique secondaire (10^{-6} mbar), ayant une géométrie favorisant la formation d'un seul germe de croissance, figure 37.



Figure 37 : ampoule utilisée pour la synthèse selon le procédé Bridgman

L'ampoule est alors introduite dans un four vertical comprenant deux zones de température, figure 38. Le gradient thermique entre les deux zones est de $0,7 \text{ K}/\text{mm}$. L'ampoule est fixée à une canne rotative qui permet une agitation du liquide. Le traitement thermique employé pour la croissance comprend différentes étapes :

- Une montée à 973 K ($100 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$) avec un palier de 30 minutes.
- Une descente à 853 K ($60 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$).
- Un palier de 24h.
- Une descente à 763 K à une vitesse de $0,2 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$. Lors de cette étape, le gradient thermique se déplace dans le four.
- Un refroidissement jusqu'à 300 K à raison de $15 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$.

Lors du refroidissement, le gradient se déplace dans le four, la pointe de l'ampoule étant la première zone où la température passe en dessous du solidus. Pour des raisons techniques, nous n'avons pas pu utiliser la technique Bridgman-Stockbarger [149] qui consiste à déplacer l'ampoule à travers un gradient fixe, technique qui apporte un meilleur contrôle du gradient thermique.

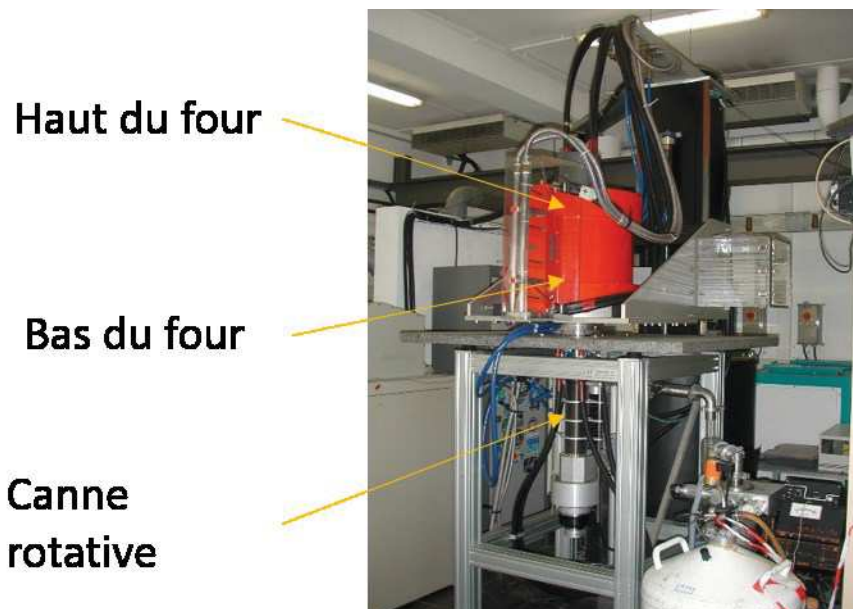


Figure 38 : four deux zones de l'ICMCB avec canne de rotation

3.1.2. Mécanosynthèse

3.1.2.1. Principe général

Voie de synthèse évoquée dans le chapitre précédent, la mécanosynthèse de ZnSb a été étudiée et mise en œuvre, dans le cadre de ce travail, au moyen d'un broyeur planétaire (pulvérisette 5, Fritsch). Dans ce dispositif, quatre jarres de broyage, cylindriques et identiques sont disposées sur un plateau horizontal subissant un mouvement de rotation. Chaque jarre subit elle-même un mouvement de rotation sur elle-même dans le sens opposé à celui du plateau, figure 39. Le choc entre les billes et les parois du bol permet un apport énergétique suffisant pour que la réaction à l'état solide puisse, à travers un processus de diffusion, avoir lieu.

3.1.2.2. Protocole de broyage

Les jarres et les billes de broyage sont en carbure de tungstène (CW). Ce matériau est utilisé pour deux raisons principales : sa dureté élevée 92,1 HRA [150] fait que ce matériau possède une très bonne résistance à l'abrasion et induit donc une plus faible contamination des matériaux obtenus. De plus, sa masse volumique importante de $14,95 \text{ g/cm}^3$ permet un apport énergétique plus important lors du broyage [151]. Afin de limiter l'élévation de température consécutive au dégagement d'énergie lors des chocs dans les jarres pour l'ensemble des essais réalisés le temps de broyage a été divisé en périodes de broyage de 30 minutes espacées de 30 minutes de pause pour permettre un refroidissement des jarres.

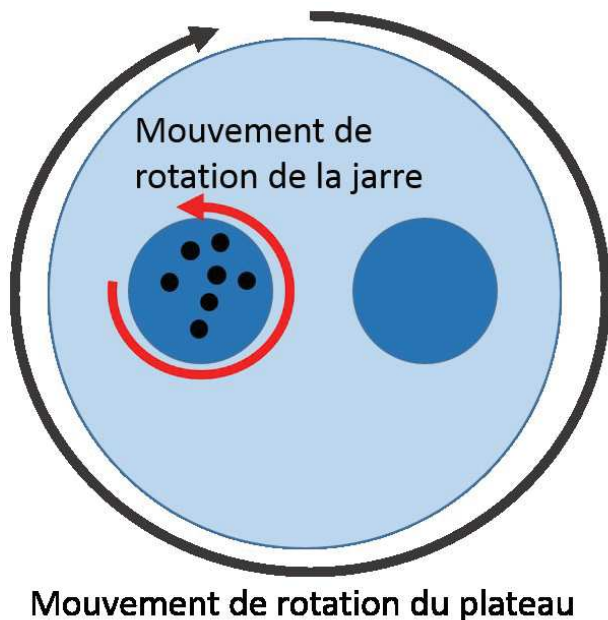


Figure 39 : schéma de mouvement des jarres et Pulvérisette 5 de Fritsch

L'objectif de notre travail étant dans un premier temps de vérifier la possibilité de synthèse de ZnSb par mécanosynthèse, de nombreux paramètres ont été ajustés lors de la mise en place du protocole expérimental :

- la composition nominale initiale
- le temps de broyage
- la vitesse de rotation du plateau principal (max 400 rpm)
- le BPR ou ratio masse de billes sur masse de poudre

Ces deux derniers paramètres conditionnent l'énergie apportée lors du broyage [151].

Les éléments, tableau 23, sont introduits avec le nombre adéquat de billes dans les jarres. Ce remplissage se fait en boîte à gants sous argon afin de prévenir les phénomènes d'oxydation lors du broyage. Les jarres sont ensuite fermées, dans la boîte à gants, à l'aide d'un dispositif comprenant un joint en téflon placé entre le couvercle et la jarre ainsi qu'un système de serrage assurant l'étanchéité, figure 40. L'ouverture des jarres de broyage, sauf cas particulier, a été effectuée à l'air et aucun phénomène de combustion des poudres n'a été observé.

Tableau 23 : pureté et origine des éléments utilisés pour la mécanosynthèse

Élément	Zn	Sb	Te
Pureté	3N	5N	5N
Origine		Alfa Aesar	Alfa Aesar
Conditionnement	Poudre 150 µm	Morceau 6 mm	Morceau 6 mm



Figure 40 : jarre avec système de serrage assurant l'étanchéité

L'utilisation de zinc en poudre se justifie par la ductilité de ce métal. Lors d'essais préliminaires, réalisés avec des morceaux de zinc, nous avons constaté un étalement important du zinc sur les billes et sur les parois des bols de broyage, figure 41.



Figure 41 : bille de CW prise dans une "ganguie" de zinc après un essai de broyage avec des morceaux de zinc

3.2. Mise en forme par Spark Plasma Sintering (SPS)

3.2.1. Principe général

La densification des poudres obtenues à l'issue de la mécanosynthèse ou du broyage en mortier d'agate des lingots de solidification a été effectuée par *Spark Plasma Sintering* (SPS). Cette technique de mise en forme des matériaux, illustrée figure 42, développée dans les années 1960 au Japon [152] pour les semi-conducteurs, s'apparente au pressage à chaud. Cependant, ici, l'élévation de température est produite par le passage d'un courant pulsé de haute intensité provoquant un échauffement très rapide par effet Joule, au sein du matériau ou de la matrice. De plus, des phénomènes d'arcs électriques, engendrés par le passage du courant entre les particules, induisent la formation de nombreux cous de frittage permettant une consolidation du matériau [153].

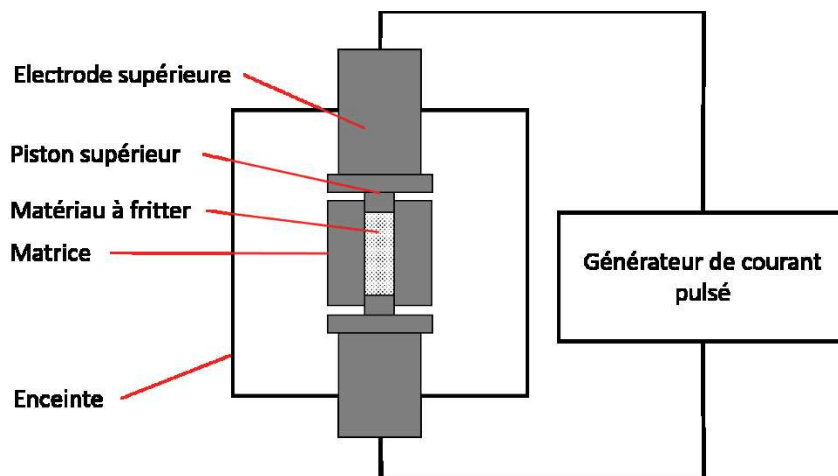


Figure 42: illustration du principe de fonctionnement du dispositif SPS

Cette technique de frittage est couramment utilisée pour le frittage de matériaux thermoélectriques et notamment dans le cas de poudres nanométriques ou préparées par mécanosynthèse tels que : SiGe [138], Bi₂Te₃ [154], Zn₄Sb₃ [3], et ZnSb [57]. On rappelle également que le SPS a été utilisé dans le cadre de la synthèse directe du matériau ZnSb [155].

3.2.2. Protocole de frittage

Le processus SPS a été effectué au sein de la plateforme nationale de frittage flash du CNRS à l'Université Paul Sabatier de Toulouse (PNF²) à l'aide d'un appareillage Sumitomo Dr Sinter 2080 .

Le frittage de la poudre s'effectue dans une matrice en graphite de diamètre variable 15 ou 20 mm. La masse de poudre introduite correspond à une épaisseur finale, en considérant une densité de 100 %, de 3 mm environ, soit entre 3 et 6 g de matériau. Afin de faciliter l'extraction de l'échantillon et d'assurer un bon contact entre les éléments de la matrice et la poudre, des feuilles de graphite (PAPYEX, 0,2 mm d'épaisseur) sont intercalées entre les pistons et la poudre ainsi qu'entre la matrice et la poudre, figure 43.

La gamme de températures utilisée pour le frittage de ZnSb, 300-700K, autorise une mesure à l'aide de thermocouples qui sont insérés dans un orifice de la matrice, figure 43. A ces températures, l'usage de pyromètre laser n'est pas adapté.



Figure 43 : matrice et piston en graphite et feuilles de graphite (papyex)

Lors du frittage, un capteur permet de suivre le déplacement des pistons avec le temps. La dérivée de ce déplacement est proportionnelle à la vitesse de densification de l'échantillon [138]. Afin de déterminer la température de frittage correspondant à la vitesse de densification la plus importante, des essais ont été

réalisés pour les différents matériaux. On trace alors l'évolution de la vitesse de déplacement du piston en fonction de la température. La figure 44 présente les cycles de pression et de température utilisés pour la détermination de la température de frittage de ZnSb. Le cycle de pression s'inspire de celui déterminé dans le cadre des travaux réalisés par A. Denoix sur Zn₄Sb₃ [3].

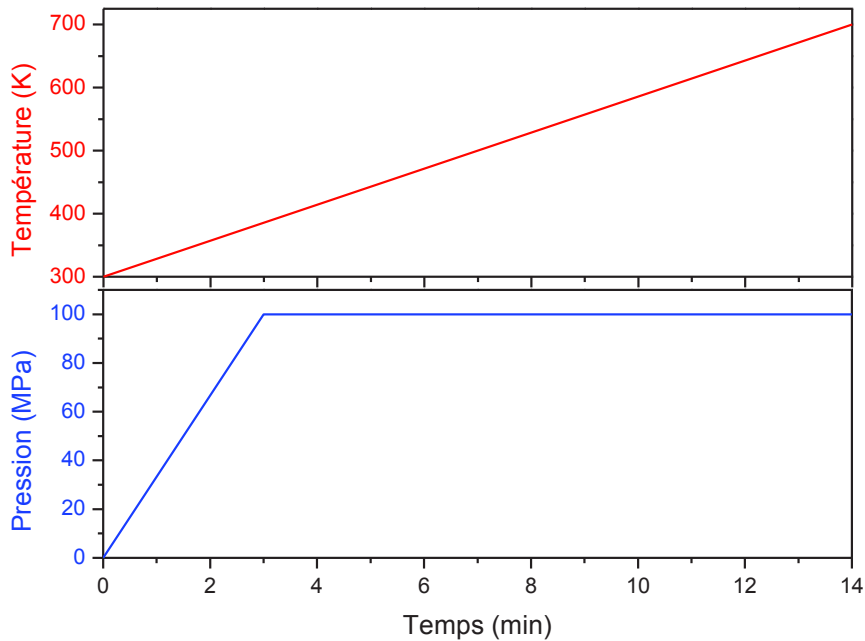


Figure 44 : cycles de pression et de température pour la détermination de la température optimale de frittage de ZnSb

3.3. Techniques de caractérisation des matériaux

3.3.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X sur poudre est une méthode d'analyse et d'identification des matériaux non destructive qui permet d'obtenir des informations sur les phases en présence : structures cristallines, formes et tailles des cristallites, mais aussi sous certaines conditions les proportions de différentes phases dans le cas de mélanges.

L'interaction des rayons X par diffusion cohérente avec la matière cristallisée peut donner lieu, sous certaines conditions, à des phénomènes d'interférences constructives : la diffraction. Les conditions de diffraction pour deux plans réticulaires séparés d'une distance d est donnée par la loi de Bragg (40) [156].

$$2 d \sin(\theta) = p \lambda \quad (40)$$

Avec :

d : distance inter-réticulaire

θ : angle d'incidence des rayons X ou angle de Bragg

p : ordre de diffraction (entier)

λ : longueur d'onde des rayons X incidents

La diffraction sur poudre a été effectuée sur un diffractomètre utilisant la géométrie Bragg-Brentano dite θ - θ , puisque la source et le détecteur forment chacun un angle θ avec l'échantillon, schématisée figure 45. Deux configurations ont été utilisées :

- La géométrie Bragg-Brentano utilisée avec un échantillon plan de poudre broyée et introduite dans un support en verre ne diffractant pas les rayons X.
- La géométrie Bragg-Brentano utilisée avec un échantillon plan de poudre broyée et introduite dans un support qui subit également un mouvement de rotation comme indiqué figure 45. Cette précaution supplémentaire permet de limiter un éventuel effet d'orientation préférentielle des cristallites.

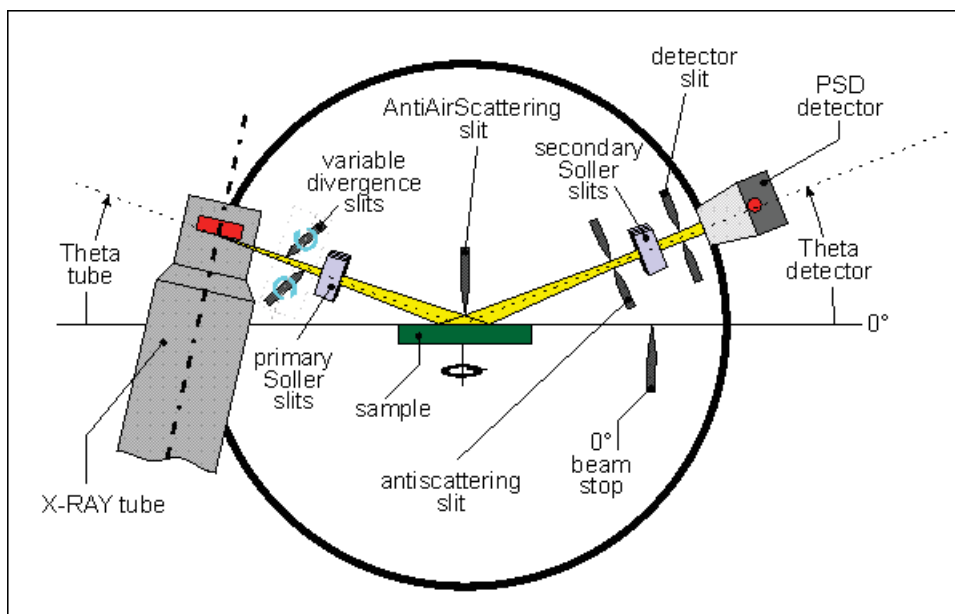


Figure 45 : schéma d'un diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano avec échantillon tournant d'après [157]

3.3.1.1. Paramètres d'acquisition

L'acquisition des diffractogrammes de rayons X a été effectuée sur un PANalytical X'Pert Pro-MPD utilisant une anode de cuivre ($K\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$ et $K\alpha_2 = 1,54439 \text{ \AA}$) et d'un filtre en nickel qui permet l'élimination des raies $K\beta$ du cuivre.

Les paramètres d'acquisition pour les diffractogrammes dans le mode « normal » et « spinner » (avec rotation) sont rassemblés dans le tableau 24 . Les diffractogrammes réalisés en mode « normal » sont utilisés comme outil d'analyse « rapide » alors que ceux réalisés avec le mode « spinner » sont réservés aux affinements structuraux par la méthode de Rietveld.

Tableau 24 : paramètres d'acquisition des diffractogrammes

Mode d'acquisition	Position de départ [$^{\circ}2\theta$]	Position de fin [$^{\circ}2\theta$]	Pas angulaire [$^{\circ}2\theta$]	Temps d'acquisition [s]	Paramètres du générateur
Normal	18	55	0,0170	100	30 mA, 40 kV
Spinner	18	80	0,008	365	30 mA, 40 kV

3.3.1.2. Affinement par la méthode de Rietveld

Un affinement de structure permet d'extraire du diffractogramme diverses informations telles que : les paramètres de maille, la taille et la forme des cristallites et les contraintes structurales. Les affinements de structure dans le cadre de ce travail ont été réalisés à l'aide du logiciel Fullprof [158].

Les raies d'un diffractogramme expérimental de rayons X ont une position, une forme et une intensité qui dépendent de différents paramètres. La position des raies, donnée par la loi de Bragg, dépend de la maille cristalline. La forme des raies peut être assimilée à la convolution de deux contributions : une contribution instrumentale, de forme gaussienne, et une contribution de l'échantillon, de forme lorentzienne, qui contient des informations sur la microstructure. Diverses fonctions permettent de décrire l'évolution angulaire des différents profils de raies [159] [156]. Nous avons utilisé la variation générale donnée par Thompson, Cox et Hasting (TCH , Npr=7 dans fullprof) pour nos affinements de structure.

Les fonctions gaussienne et lorentzienne sont décrites respectivement par les relations (41) et (42) , où, U, V et W sont des paramètres expérimentaux liés à l'optique de l'appareillage. Dans notre étude, ils ont été déterminés par l'affinement du diffractogramme de rayons X d'une poudre du matériau LaB₆ bien cristallisée. Dans ces conditions, le seul élargissement constaté provient de l'appareil ; il est alors possible d'extraire U,V et W.

$$H_G^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{P}{\cos^2 \theta} \quad (41)$$

$$H_L^2 = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad (42)$$

Les paramètres P et Y étant liés à la taille des cristallites, tels que (43) :

$$Taille = \frac{180K\lambda}{\pi Y} \quad (43)$$

Avec K la constante de Scherrer qui dépend de la forme des cristallites et qui est voisine de l'unité.

L'approche *Affinement de Profil avec Contrainte de Maille* (APCM) ou affinement de Le Bail ne prend en compte que la position et la forme des raies en ajustant l'intensité.

L'intensité des raies de diffraction est fonction des contraintes structurales : nature, position et nombre d'atomes contenus dans la maille, taux d'occupation...etc. Il est possible de prendre en compte cette information par l'affinement de Rietveld [160] [156]. Cette méthode se base sur le fait que l'intensité diffractée à la position $2\theta_i$ peut être calculée selon (44) :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\phi}^N S_{\phi k} \sum_k j_{\phi k} L p_{\phi k} O_{\phi k} M |F_{\phi k}|^2 \Omega_{i\phi k} \quad (44)$$

Avec

y_{bi} l'intensité du bruit de fond à la position $2\theta_i$

$S_{\Phi k}$ le facteur d'échelle pour la phase Φ

$J_{\Phi k}$ le facteur de multiplicité de la K^{ieme} réflexion

$L_{p\Phi k}$ le facteur de Lorentz-polarisation (corrigeant certaines erreurs dues à la géométrie)

$O_{k\Phi}$ un facteur de correction de l'orientation préférentielle

M un facteur de correction qui dépend de l'absorption

$|F_{\Phi k}|$ le facteur de forme lié à la position des atomes

$\Omega_{i\Phi k}$ la fonction qui décrit la dépendance du profil de pics (fonction de H_G et H_L)

N.B. : lors d'un affinement par la méthode de Le Bail tous ces termes, exceptés y_{bi} et $\Omega_{i\Phi k}$, sont regroupés dans le scalaire « intensité » qui est simplement ajusté.

L'affinement de la structure se fait alors par la méthode des moindres carrés. Il s'agit de minimiser la différence entre l'intensité mesurée et l'intensité calculée :

$$\chi^2 = \sum_i \omega_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (45)$$

Avec ω_i : le poids de la position i qui prend la valeur $1/y_i$

La pertinence d'un affinement de structure se juge au moyen de différents facteurs en plus du critère de convergence χ^2 : le facteur de profil, le facteur de profil pondéré, le facteur de profil pondéré attendu, le facteur de Bragg et le facteur cristallographique. Néanmoins, l'approche graphique où il s'agit de considérer la différence visuelle entre le diffractogramme mesuré et calculé reste le meilleur moyen de se faire une bonne idée de la qualité d'un affinement [161].

3.3.2. Analyses en microscopie

L'analyse par microscopie, quel que soit le type de microscope, repose sur le même principe : une onde incidente est focalisée sur la matière : on analyse alors, selon le cas, l'onde réfléchie (réflexion) ou l'onde qui traverse l'échantillon (transmission). Pour certaines analyses notamment par microsonde de Castaing, il est nécessaire d'avoir une surface plane et parfaitement polie afin de focaliser correctement l'onde incidente : Il faut donc, dans ce cas, réaliser une préparation métallographique.

3.3.2.1. Préparation métallographique

Les matériaux à analyser (poudre, morceau de lingot ou de pastille) sont préalablement enrobés dans une résine époxy ou polyacrylate qui sera polie à l'eau à l'aide de papiers abrasifs en carbure de silicium (SiC) de rugosités variables (800, 1200, 2000, 4000 mesh) puis avec des préparations de diamants colloïdaux ($3\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ et $\frac{1}{4}\mu\text{m}$). Cette préparation a été également réalisée pour les pastilles de matériau après mise en forme par SPS avant la mesure des propriétés thermoélectriques.

3.3.2.2. Microscopie optique

Le microscope optique qui utilise comme rayonnement incident la lumière visible possède une résolution et un grossissement relativement faibles. Nous avons uniquement utilisé cette méthode en mode réflexion. L'usage d'une lumière polarisée permet de mettre en évidence les différentes orientations cristallographiques.

3.3.2.3. Microscopie électronique à balayage avec analyse dispersive en énergie

Les analyses par microscopie électronique à balayage avec EDX ont été effectuées sur un microscope FEI Quanta 200, avec une tension d'accélération de 30kV de résolution 3 nm pour les électrons secondaires et de résolution 4 nm pour les électrons rétrodiffusés. Les analyses ont été effectuées sous vide dynamique compris entre 10^{-1} et 10^{-6} mbar.

Le microscope électronique à balayage permet de produire des images de haute résolution de la surface des matériaux. La surface analysée est scannée à l'aide d'un faisceau d'électrons. Différentes interactions électron/matière sont possibles, figure 46.

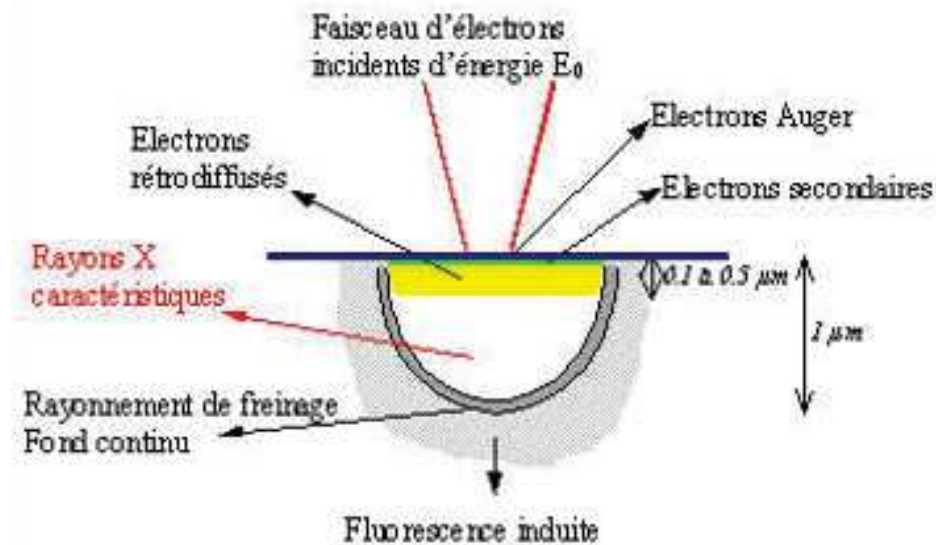


Figure 46 : interactions électrons-matière

Différentes analyses et informations sont ainsi disponibles :

- L'analyse des électrons secondaires (SE) issus de l'interaction inélastique entre un électron incident et un électron de cœur donne une image de la topographie de la surface.
- L'analyse des électrons rétrodiffusés (BSE) issus d'interactions quasi élastiques qui engendrent une déviation des électrons incidents donne une image chimique de la surface. En effet, les atomes lourds réémettent plus d'électrons. Les zones claires correspondent donc à des zones où l'on retrouve plus d'atomes lourds.
- L'analyse des rayons X émis suite à la désexcitation d'un atome ionisé due à l'arrachement d'un électron par un électron incident permet d'avoir des informations sur la nature des éléments chimiques en présence. En effet, la longueur d'onde du photon X émis dépend des niveaux d'énergie des couches liées à la transition, qui sont caractéristiques d'un atome.

L'analyse des photons X émis peut être réalisée selon deux approches :

- Une analyse par un détecteur dispersif en énergie (EDX ou EDS pour *Energy Dispersive X-ray spectroscopy*). Le spectre des photons X est tracé en fonction de l'énergie. Chaque pic est alors attribué à une transition spécifique d'un élément. L'intensité du pic est proportionnelle à la

quantité de l'élément associé. Cette analyse est semi quantitative et est complétée par la seconde méthode.

- Une analyse par microsonde de Castaing.

Les compositions données dans le cadre des analyses EDX sont des moyennes réalisées sur plusieurs points de mesure.

3.3.2.4. Microsonde de Castaing (EPMA)

La microsonde de Castaing ou EPMA (*Electron Probe MicroAnalyser*) utilise un détecteur ou plusieurs détecteurs de photons X dispersifs en longueur d'onde ou WDS (*Wavelength Dispersive Spectroscopy*). Dans chaque détecteur, un cristal monochromateur et un dispositif de comptage sont placés en condition de diffraction par rapport à l'échantillon permettant de séparer les longueurs d'onde propres à chaque élément.

Le dispositif utilisé est un Cameca SX 100 disposant de 5 détecteurs WDS. La quantification des éléments se fait par la mesure du signal à la position des pics, calibré par une référence interne, mais aussi avant et après le pic afin d'éliminer la contribution du bruit de fond. La limite de détection est fonction des éléments chimiques à analyser et est de l'ordre du millier de ppm massique pour les éléments considérés dans cette étude. Les compositions données dans le cadre des analyses WDS sont des moyennes réalisées sur plusieurs points de mesure.

Une métallisation de la surface par un dépôt de carbone est nécessaire pour limiter l'accumulation de charges. Cette couche de carbone absorbant les rayons X de faible intensité, l'analyse des éléments légers tels que l'oxygène n'est en général pas réalisée.

L'utilisation de la microsonde de Castaing permet de quantifier avec précision les différents éléments, notamment dans notre cas, cette méthode permet de faire la distinction entre l'antimoine et le tellure.

3.3.2.1. Microscopie électronique à transmission (MET)

L'analyse par microscopie électronique à transmission a été réalisée au centre interuniversitaire de recherche et d'ingénierie des matériaux CIRIMAT- UMR 5085 de l'Université III Paul Sabatier de Toulouse.

La microscopie électronique à transmission permet une observation pour des échelles allant de la dizaine au dixième de nanomètre selon que l'on utilise un mode conventionnel ou haute résolution. Il peut fournir des informations détaillées quant à la structure (en mode diffraction) ou quant à la composition lorsqu'il est associé à une analyse EDX. Un échantillon est observable par MET s'il présente une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres assurant ainsi une transparence électronique.

A cause des faibles propriétés mécaniques des matériaux obtenus, la préparation des lames MET a été réalisée par une sonde ionique focalisée (*Focused Ion Beam : FIB*) avec un Helios 600i FEI. L'épaisseur de la lame est difficile à déterminer, mais inférieure à 50nm. Un amincissement supplémentaire a été réalisé par PIPS (*Precision Ion Polishing System* de GATAN). Le microscope est un MET JEOL JEMARM 200F, Cold Feg, équipé d'une sonde EDS CENTURIO de JEOL et d'un GIF QUANTUM ER de GATAN.

3.3.3. Analyses thermiques

3.3.3.1. Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle (ou ATD) est une méthode thermique applicable à tout matériau qui permet de mettre en évidence des changements d'états tels que : la transition vitreuse, la fusion ou la solidification, des transitions de phases ou des modifications chimiques telles que l'oxydation. En effet, tous ces phénomènes s'accompagnent de phénomènes thermiques. Le principe de l'analyse thermique différentielle est celui de la mesure de la différence de température entre un échantillon et une référence, ici de l'alumine, qui ne subit pas de transformation dans la gamme de températures à considérer, lors d'une variation linéaire de température. Le dispositif utilisé, DSC 404 de Netzsch permet d'atteindre des températures jusqu'à 1700 K.

Lors des mesures, une masse constante, et égale à 180 mg de matériau réduit en poudre est introduite dans le creuset « échantillon ». La vitesse de chauffe que nous avons utilisée de manière classique est de 5 K/min sous balayage d'argon. Le matériau est pulvérulent afin de limiter les erreurs liées à un mauvais contact entre le thermocouple et le matériau (Figure 47). En général, nous ne présenterons que les thermogrammes obtenus lors de la montée en température. En effet, nous observons d'importants retards à la cristallisation lors du refroidissement. De plus, le composé ZnSb n'étant pas à fusion congruente, lors d'un refroidissement lent, il y a une évolution de la composition qui s'accompagne de la formation de Zn₄Sb₃.

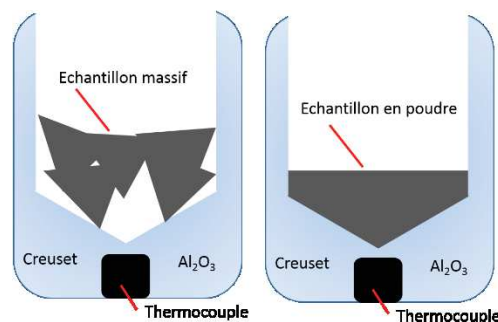


Figure 47 : illustration d'une source d'erreur lors de l'analyse thermique différentielle

3.3.3.2. Calorimétrie différentielle à balayage

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage peut servir à mesurer la capacité thermique (calorifique) à pression constante des matériaux : C_p . Ces analyses ont été réalisées par Pierre Benigni de l'IM2NP de l'Université d'Aix-Marseille et de Toulon sur un DSC 111 Setaram.

Nous avons utilisé la méthode dite « étagée » pour la mesure de C_p . Cette méthode a l'avantage d'être plus précise que la méthode classiquement utilisée. Des micro-incréments de température de 2,5 K à une vitesse de 2K/min sont réalisés entre des paliers de température (5s) permettant un retour à l'équilibre. Le flux différentiel de chaleur est intégré pour chaque incrément, figure 48. La valeur de C_p est alors donnée par la relation (46).

$$C_p \left(\frac{T_i + T_{i+1}}{2} \right) = \frac{A \left(\frac{T_i + T_{i+1}}{2} \right) * \left(\int_{t_i}^{t_{i+1}} \phi_{ech}(t) dt - \int_{t_i}^{t_{i+1}} \phi_0(t) dt \right)}{m * (T_{i+1} - T_i)} \quad (46)$$

Avec A un facteur correctif déterminé grâce à une référence

Φ_{ech} et Φ_0 les flux différentiels de chaleur ($J.s^{-1}$)

m la masse d'échantillon

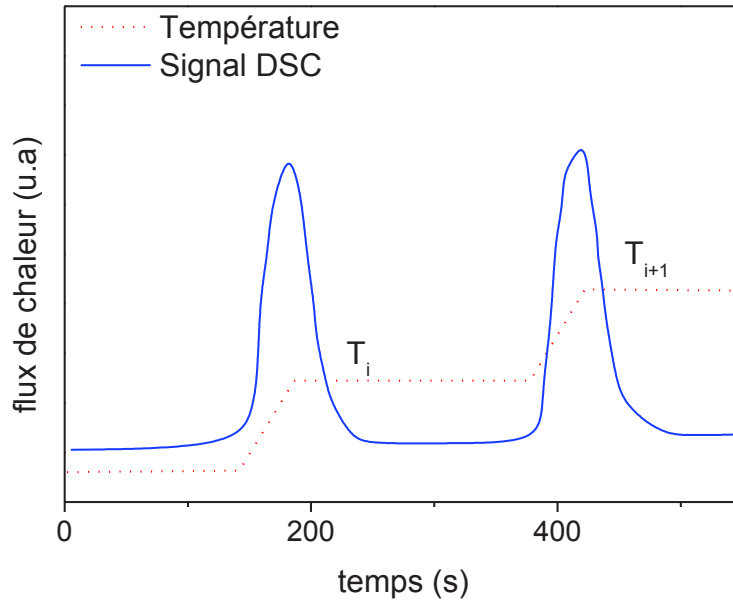


Figure 48 : illustration des incréments de température utilisés pour la mesure de Cp par la méthode "étagée"

3.3.4. Caractérisations thermoélectriques

3.3.4.1. Coefficient de Seebeck et résistivité électrique

Les mesures de Seebeck et de résistivités électriques ont été réalisées à l'aide de l'appareil ZEM 3 (ULVAC-RIKO, Inc ; Japon). Ce dispositif permet la mesure, en simultanée, du coefficient de Seebeck et de la résistivité, pour des températures allant de 323 K à 1073 K.

Pour la mesure, l'échantillon est placé entre deux électrodes qui, par le biais d'une résistance située dans l'électrode du bas, vont permettre d'induire un gradient de température. La différence de potentiel est mesurée au moyen de thermocouples qui donnent également les températures T_1 et T_2 , figure 49. Ainsi, le coefficient de Seebeck à la température moyenne est donné par (47) :

$$\alpha(T_m) = \frac{dV}{T_1 - T_2} \tag{47}$$

Avec α le coefficient de Seebeck ($V.K^{-1}$)

$T_m = \frac{T_1 + T_2}{2}$ la température moyenne (K)

dV la différence de potentiel (V)

La mesure de la résistivité se fait par la méthode des quatre points alignés que constituent les deux électrodes et les deux thermocouples : on impose un courant I au moyen des deux électrodes et une différence de potentiel est mesurée au moyen des thermocouples. La résistivité est alors donnée par (48):

$$\rho = \frac{dV * S}{I * l}$$

Avec ρ la résistivité ($\Omega.m$)

dV la différence de potentiel (V)

S la section de l'échantillon (m^2)

I l'intensité du courant imposé (A)

l la distance entre les thermocouples (m)

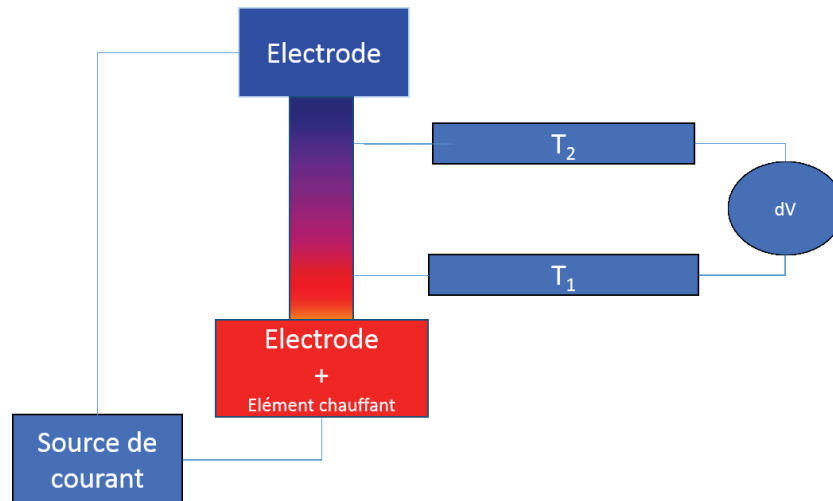


Figure 49 : principe de mesure du coefficient de Seebeck et de la résistivité électrique

Les éprouvettes de mesures utilisées sur le dispositif ZEM 3 ont une dimension de $10*2,5*3 \text{ mm}^3$. Avant chaque mesure, deux tests d'ohmicité des contacts sont réalisés afin de pallier à tout problème de contact entre les électrodes et/ou thermocouples et l'échantillon. Pour chaque mesure, deux cycles d'échauffement et de refroidissement sont réalisés afin de vérifier la stabilité des matériaux. Pour chaque température, cinq gradients thermiques sont utilisés pour la mesure du coefficient de Seebeck. Un traitement statistique réalisé par le logiciel fourni par la compagnie ULVAK RIKO permet d'aboutir au coefficient de Seebeck. Les mesures retenues sont celles qui, après deux cycles successifs, sont identiques.

3.3.4.1. Mesure de la concentration de porteurs de charges et de leur mobilité par effet Hall

Les mesures de la concentration de porteurs de charge, de leur mobilité à température ambiante et de la résistivité du matériau sont effectuées sur un dispositif HMS-3000 (contact : Olivier Briot Laboratoire Charles Coulomb UMR 5253). Le dispositif utilise la géométrie Van der Pauw qui est plus adaptée aux épaisseurs de matériaux très fines, figure 50. Pour la mesure de la résistivité, quatre contacts électriques sont réalisés de manière à former un carré (ABCD) sur une lamelle d'épaisseur d (m) et de résistivité ρ ($\Omega.m$).

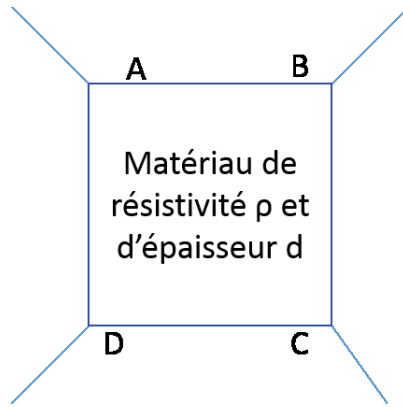


Figure 50 : schéma de principe de la mesure par la méthode Van Der Pauw

On injecte un courant I entre A et B et on mesure la différence de potentiel entre C et D. On répète cette opération en injectant un courant entre A et C et en mesurant la différence de potentiel entre B et D. On a alors:

$$R_{AB,CD} = \frac{U_{CD}}{I_{AB}} \quad (49)$$

et

$$R_{AC,BD} = \frac{U_{BD}}{I_{AC}} \quad (50)$$

La résistivité s'écrit alors selon la relation (51) :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} \frac{R_{AB,CD} * R_{AC,BD}}{2} f \quad (51)$$

Où f dépend du rapport $\frac{R_{AB,CD}}{R_{AC,BD}}$ et est égal à 1 si l'échantillon est symétrique et isotrope.

La mesure de la concentration de porteurs se base sur l'effet Hall qui décrit l'apparition d'une tension de Hall, V_H , dans un matériau homogène d'épaisseur d lorsqu'il est soumis simultanément à un champ électrique \vec{E} et un champ magnétique \vec{B} perpendiculaire à \vec{E} . La direction de la tension de Hall est $\vec{E} \wedge \vec{B}$. Il est alors possible de définir le coefficient de Hall qui sera positif dans le cas où les porteurs majoritaires sont des trous et négatif si ce sont les électrons tels que (52) :

$$R_H = \frac{d}{IB} V_H = \frac{1}{nq} \quad (52)$$

Avant chaque mesure, un test de l'ohmicité du contact entre les pointes de mesures et l'échantillon est réalisé.

3.3.4.2. Conductivité thermique

La conductivité thermique des matériaux est déterminée à partir de l'équation (53) :

$$\lambda(T) = a(T) * Cp(T) * \rho(T) \quad (53)$$

Avec λ : la conductivité thermique en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$C_p(T)$ La capacité thermique $\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$a(T)$ la diffusivité thermique : $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$

$\rho(T)$ la masse volumique en g.m^{-3}

Il est donc nécessaire de déterminer trois grandeurs pour la déterminer : la capacité thermique , la masse volumique et la diffusivité thermique.

a. Mesure de la masse volumique

La masse volumique des matériaux obtenus après SPS est mesurée par la méthode de la balance d'Archimède. Un système de nacelle permet une mesure de la masse m_1 du solide dans l'air puis la mesure de la masse m_2 du solide immergé dans le liquide, ici de l'eau distillée. On prend soin d'éviter la formation de bulles qui fausseraient la mesure. La masse volumique de l'eau étant une valeur connue, il est possible, via l'équation (54), de déterminer celle du matériau:

$$\rho_{mat} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \rho_{eau} \quad (54)$$

b. Mesure de la diffusivité thermique

La diffusivité thermique des matériaux a été mesurée par la méthode laser flash. Le principe de cette méthode est d'exposer une face des matériaux à un rayonnement laser qui induit une élévation de la température. La chaleur se propage au travers du matériau et on mesure sur la face opposée l'élévation de température. On détermine ainsi la diffusivité thermique du matériau à partir du modèle de Cape-Lehmann [162] qui donne l'équation (55) :

$$a = 0,139 \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (55)$$

Avec a la diffusivité thermique du matériau en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$

d l'épaisseur de l'échantillon

$t_{1/2}$ le temps que met la face non exposée au laser à atteindre la moitié de la valeur de la température maximale.

Les mesures n'étant pas disponibles au sein de l'ICGM, celles-ci ont été réalisées via des collaborations par :

- Olivier Rapaud sur un dispositif Netzsch-LFA 427 du laboratoire de Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface, SPCTS-UMR7315 de l'Université de Limoges. Ce dispositif permet la mesure de la diffusivité de la température ambiante jusqu'à 700 K.

- Jérôme Castellon sur un dispositif Netzsch-LFA 447 du Groupe Energie et Matériaux, GEM de l'Institut d'Electronique du Sud, UMR 5214. Ce dispositif permet la mesure de la diffusivité de la température ambiante jusqu'à 573 K.

Les deux dispositifs ont des caractéristiques analogues et la procédure pour la mesure est identique : le matériau sous forme de pastille cylindrique ou de pavé ($10 \times 10 \text{ mm}^2$) est recouvert d'une couche homogène de carbone. Cette couche permet une absorption complète du rayonnement laser ce qui évite des pertes par réflexion. L'échantillon est alors placé sur un poste échantillon en alumine. Pour chaque température, 5 « tirs » laser sont réalisés et la diffusivité moyenne est déterminée. Les écarts moyens pour les diffusivités déterminées sont de l'ordre de 2 %.

3.3.4.3. Mesure résolue spatialement du coefficient de Seebeck

La mesure du coefficient de Seebeck résolue spatialement (*Potential Seebeck microprobe PSM*) a été effectuée au DLR, Institute of Materials Research à Cologne (Allemagne) en collaboration avec Pawel Ziolkowski. Comme dans le cas du coefficient de Seebeck à l'échelle macroscopique, cette méthode s'appuie sur la mesure d'une différence de potentiel lorsque l'on applique une différence de température entre les deux points de mesure de la tension.

Le matériau est positionné sur un thermostat couplé à un système de positionnement avec une précision de l'ordre de $1 \text{ }\mu\text{m}$. La soudure d'un thermocouple à l'aide de laque d'argent réalisée sur le matériau permet la mesure de la température T_0 qui correspond à la température imposée par le thermostat. Une pointe en carbure de tungstène, reliée à un dispositif de chauffe, permet d'appliquer localement une différence de température $T_1 - T_0$ et de mesurer de la différence de potentiel dV , figure 51 .

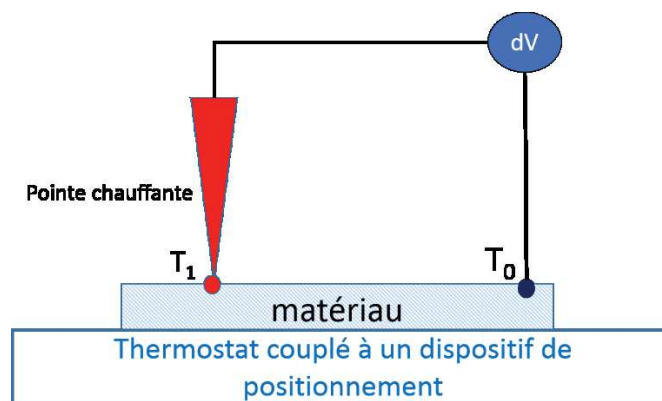


Figure 51 : schéma du dispositif de mesure PSM

3.3.5. Méthodes de caractérisations complémentaires

3.3.5.1. Granulométrie laser

La caractérisation de la distribution granulométrique des poudres, issues de mécanosynthèse et non tamisées est effectuée en voie sèche sur un granulomètre Mastersizer 2000.

Un granulomètre laser exploite le principe qu'un faisceau laser qui éclaire une particule forme une figure de diffusion. Il est possible, à partir des intensités et angles de diffraction, d'obtenir la distribution granulométrique des particules. Cette méthode est basée sur les théories de diffraction de Fraunhofer et

de diffusion de Mie et Rayleigh, selon que la taille des particules soit respectivement grande ou équivalente par rapport à la longueur d'onde incidente. Pour la caractérisation en voie sèche, les poudres sont projetées dans l'enceinte traversée par le laser via un jet d'air.

3.3.5.2. Analyse par spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

La caractérisation chimique de la surface des matériaux peut être réalisée par l'analyse spectroscopique des photoélectrons X qui sonde entre 5 et 1,5 nm d'épaisseur de matériau. Lorsque le matériau est soumis à un rayonnement X monochromatique d'énergie $E = h\nu$, on observe, suite à l'ionisation des atomes, l'émission de photoélectrons. La mesure et l'analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons permettent d'obtenir les énergies de liaison à partir de l'équation (56) :

$$E_{\text{liaison}} = h\nu - E_C - w \quad (56)$$

Avec E_{liaison} l'énergie de liaison (eV)

h la constante de Planck (eV.s)

ν la longueur d'onde des rayons X incidents (s^{-1})

w le travail de sortie qui représente le minimum d'énergie à fournir pour arracher un électron de la surface vers le vide (eV)

Il est également possible lors des analyses XPS d'étudier l'énergie des électrons Auger qui sont émis lors de la désexcitation non radiative des atomes. Lorsqu'un électron de cœur est manquant suite à l'excitation de l'atome par le rayonnement X, un électron de valence peut alors subir une transition pour combler ce vide. Cette transition s'accompagne soit de l'émission d'un photon X soit d'un électron Auger.

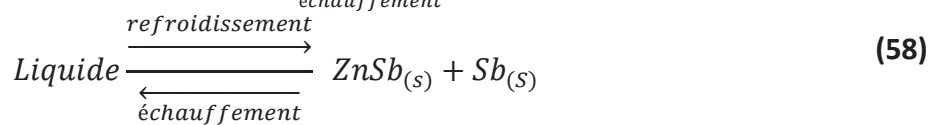
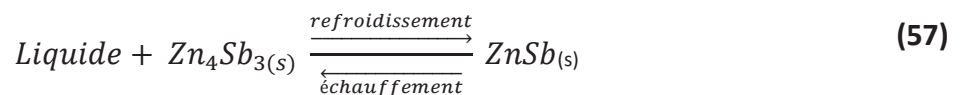
Les positions des pics caractéristiques et les déplacements des pics XPS donnent des informations sur la nature chimique des éléments mais aussi sur le degré d'oxydation et l'environnement chimique. Dans le cas du zinc, l'utilisation des électrons Auger pour l'identification des composés est même recommandée d'après Biesinger *et al.* [163]. En effet, les positions des pics XPS pour Zn et ZnO sont très proches : respectivement 1021,4 eV et 1021,7 eV.

Les analyses sont réalisées avec l'appareil ESCALAB 250 de Thermo Electron. La source d'excitation est la source monochromatique, raie Al K α (1486,6 eV). Le matériau à analyser est finement broyé et disposé sur le porte échantillon au moyen d'un ruban adhésif double face et conducteur. La surface analysée a un diamètre de 400 μm . Les spectres de photoélectrons obtenus sont calibrés en énergie de liaison par rapport à l'énergie de la composante C-C du carbone C_{1s} à 284,8 eV.

Chapitre 4
Elaboration par
solidification de
matériaux à base de
ZnSb

Comme nous l'avons déjà évoqué au chapitre 2, la synthèse du matériau ZnSb polycristallin par solidification est un processus largement rapporté dans la littérature avec une disparité importante des propriétés des matériaux obtenus. En effet, le coefficient de Seebeck pour ZnSb varie, à température ambiante, entre 275 et 400 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$. Cette variation peut être attribuée à la présence d'impuretés agissant comme dopants mais aussi et surtout, puisqu'il s'agit du matériau non dopé, aux phases secondaires que sont l'antimoine et Zn_4Sb_3 . La présence de ces phases est reliée à différents facteurs :

- l'existence des équilibres péritectique (57) et eutectique (58). Ainsi, lors du refroidissement d'un liquide de composition $\text{Zn}_{50}\text{Sb}_{50}$, la première phase à se former est Zn_4Sb_3 . La formation de cette phase entraîne alors une modification de la composition du liquide qui s'enrichit en antimoine, on tend alors vers l'eutexie. Afin de limiter la formation de ces phases, on réalise une trempe lors de la synthèse par solidification.



- le second paramètre est intimement lié au premier : la vitesse de trempe dans les protocoles employés, trempe à l'eau essentiellement, n'est pas infinie. On ne peut donc pas s'affranchir de la formation d'une fraction de Zn_4Sb_3 et de Sb. Ce phénomène peut également s'accompagner de gradients thermiques au sein d'un même lingot.
- Dans le cas des matériaux analysés, après mise en forme, il faut également tenir compte des phénomènes rapportés de perte de zinc par sublimation ou migration.

Au vu des résultats disponibles dans la littérature, l'influence de ces différents facteurs sur la synthèse du matériau ZnSb ne peut être ignorée. Dans le cadre d'une étude sur l'effet de dopants sur les propriétés thermoélectriques des matériaux, il est nécessaire d'optimiser un protocole permettant l'obtention d'un matériau pur. Celui-ci pourra alors être appliqué pour évaluer l'influence des dopants sur les équilibres, les phases en présence et les propriétés thermoélectriques.

Nous aborderons, en premier lieu dans ce chapitre, la description du protocole classique et les modifications apportées pour obtenir un matériau homogène. Nous expliquerons la méthode du tracé du diagramme de Tammann par analyse thermique différentielle qui a permis d'avoir une bonne estimation de la fraction d'antimoine présente dans les matériaux synthétisés.

Une seconde partie sera consacrée au dopage du matériau ZnSb en s'inspirant des calculs réalisés en DFT par Kinga Niedziolka.

Enfin, avant d'aborder les caractérisations thermoélectriques, nous nous attarderons sur l'optimisation du protocole de mise en forme des différents matériaux obtenus.

4.1. Optimisation des conditions de synthèse de ZnSb

4.1.1. Protocole classique

Le protocole le plus répandu dans la littérature pour la synthèse de ZnSb est : fusion à 1023 K avec maintien à l'état liquide pendant 4 h, suivi d'une trempe à l'eau et d'un recuit de 100 h à 723 K. Dans un premier temps, c'est celui que nous avons adopté dans cette étude.

4.1.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Une fraction de la partie inférieure du lingot obtenu après trempe est analysée par diffraction des rayons X, figure 52, qui confirme la présence des phases Zn_4Sb_3 en faible quantité, ZnSb et Sb comme le prévoit le diagramme de phases. L'intérêt de la trempe est illustré ici : elle permet de figer la structure de manière à conserver la composition ZnSb et limite ainsi la formation de Zn_4Sb_3 .

Une vitesse de trempe plus importante par ultra trempe aurait pu être envisagée et aurait peut-être permis de limiter la formation des phases secondaires.

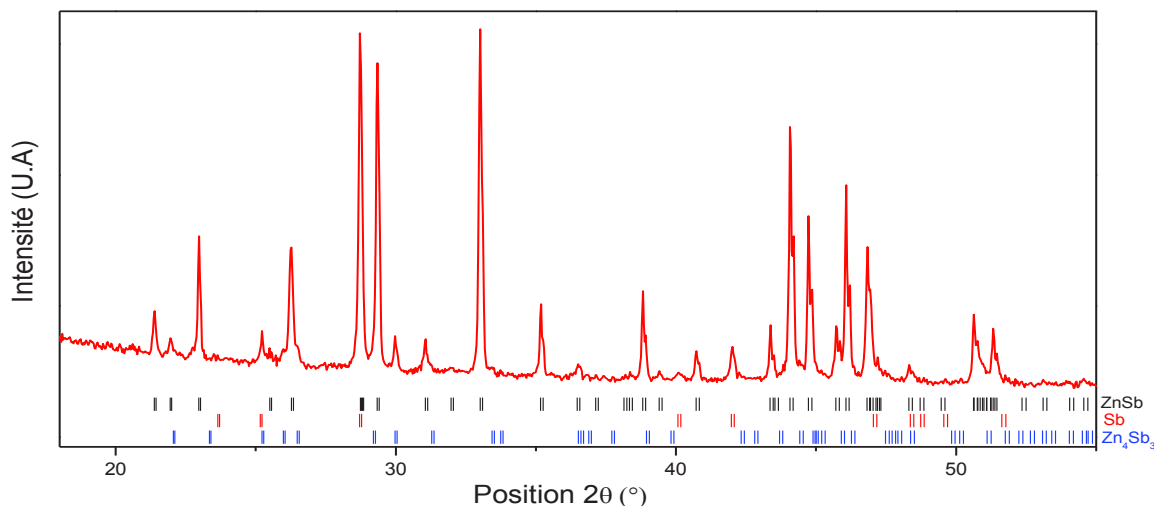


Figure 52 : diffractogramme de rayons X de l'échantillon après trempe à l'eau ; (|) position des pics de ZnSb, (|) position des pics de Sb, (|) position des pics de Zn_4Sb_3 .

La présence d'antimoine et de Zn_4Sb_3 dans le lingot confirme la nécessité du recuit pour l'obtention de ZnSb seul par réaction de ces deux phases via diffusion du zinc. En effet, dans le système, l'espèce qui diffuse le plus rapidement est le zinc : Katayama *et al.* [164] rapportent l'apparition d'un fort effet Kirkendall : c'est-à-dire un déplacement du front de diffusion dans le couple Zn-Sb. En effet, avant de procéder au recuit de diffusion, un marquage de l'interface Zn-Sb a été réalisé avec du tungstène. Après diffusion, le tungstène se retrouve à l'interface Zn-ZnSb. On a donc déplacement du front de diffusion vers l'antimoine, figure 53. L'effet Kirkendall est le témoin de la vitesse de diffusion plus élevée du zinc par rapport à l'antimoine dans ZnSb. L'effet Kirkendall est associé à un mécanisme de diffusion par les lacunes de zinc dans ZnSb, défaut le plus stable d'après les calculs de DFT dans ZnSb [76].

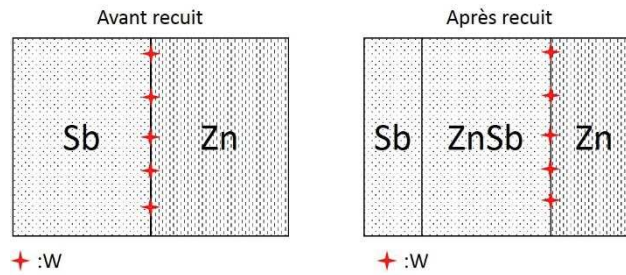
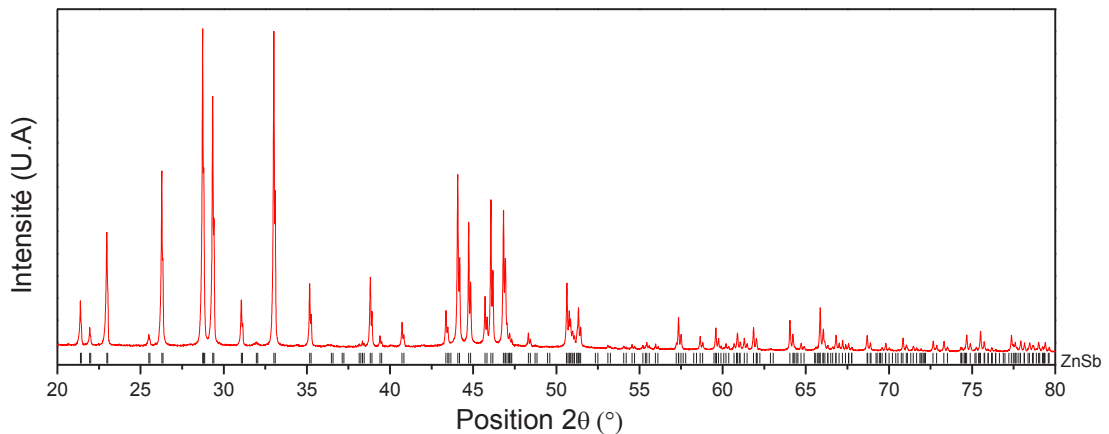


Figure 53 : illustration de l'effet Kirkendall dans le couple Zn-Sb d'après Katayama [164]

Après le recuit, la poudre est caractérisée par diffraction des rayons X. Le diffractogramme présenté en figure 54, permet d'identifier la présence d'une seule phase, ZnSb.



Figure

54 : diffractogramme de rayons X de l'échantillon après recuit de 100 h à 723 K ; (|) position des pics de ZnSb.

4.1.1.2. Caractérisation par analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle de la partie inférieure de l'échantillon après recuit a également été effectuée, figure 55.

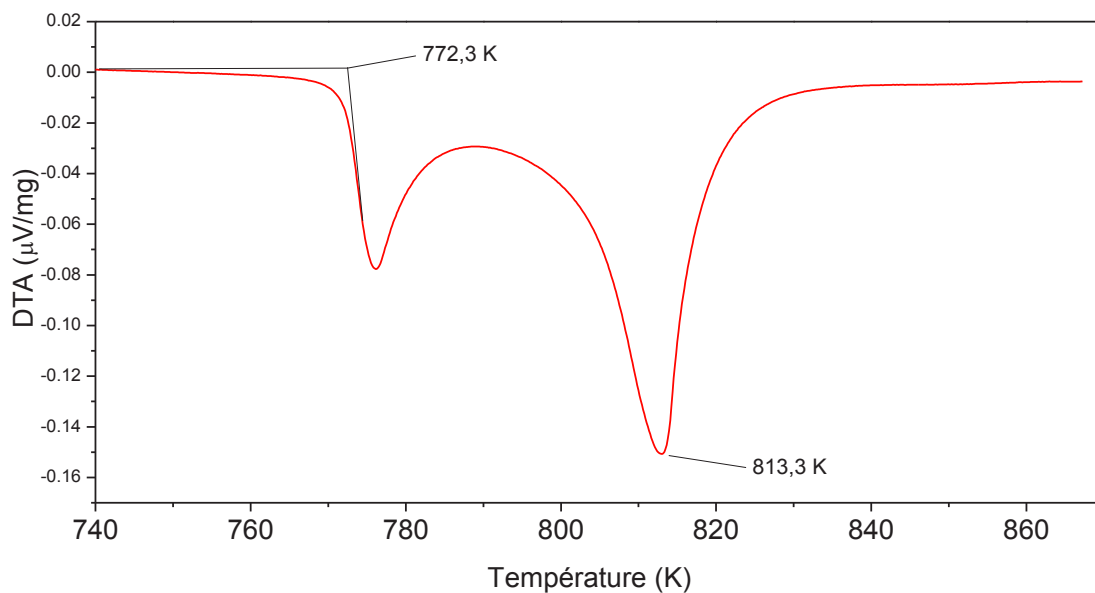


Figure 55 : thermogramme de l'échantillon après recuit de 100 h à 723 K

Nous pouvons observer sur le thermogramme, figure 55, un premier accident endothermique à 772,3 K ; cette valeur correspond à celle donnée pour l'invariant eutectique (57). On observe également un second

accident dont le maximum est atteint à une température de 813,3 K. Ce maximum, à cette température, correspond à celle du liquidus pour une composition proche de ZnSb. L'analyse thermique indique donc que nous sommes en présence d'un mélange entre ZnSb et le mélange eutectique ZnSb+Sb.

Ce résultat semble donner de plus amples informations que le diffractogramme de rayons X. En effet, l'analyse thermique est plus sensible que la diffraction des rayons X qui ne permet pas la détection de faibles fractions, la sensibilité communément admise étant de 5 % massique [165]. De plus, la température du liquidus suggère une faible proportion d'antimoine puisqu'elle est proche de celle donnée dans le diagramme de phases par Liu évaluée à 829 K pour la composition ZnSb [81].

Cet écart à la stœchiométrie peut être imputé à la perte de zinc lors de la synthèse : le zinc possède une pression de vapeur saturante plus élevée que l'antimoine. Il a donc plus tendance à s'évaporer :

$$P_{sat}(Zn) = 0,165 \text{ bar à } 1023 \text{ K}$$

$$P_{sat}(Sb) = 1,27 \cdot 10^{-7} \text{ bar à } 1023 \text{ K}$$

Cette hypothèse est confirmée par l'expérience : lors de la trempe, un dépôt d'aspect métallique se dépose sur la partie supérieure de l'ampoule.

De plus, l'analyse thermique différentielle réalisée sur trois parties du lingot (supérieure, médiane et inférieure), met en évidence un problème d'inhomogénéité au sein de l'échantillon. En effet, comme le montre la figure 56, les trois thermogrammes présentent des allures similaires mais l'aire correspondant au premier pic n'est pas identique. Cette différence correspond à une fraction d'antimoine différente dans le produit. Les températures des accidents thermiques pour chaque partie du lingot sont rapportées tableau 25. On observe une diminution importante de la température du liquidus pour la partie inférieure du lingot, ce qui accrédite l'hypothèse d'une fraction plus importante d'antimoine et donc un décalage en composition plus important.

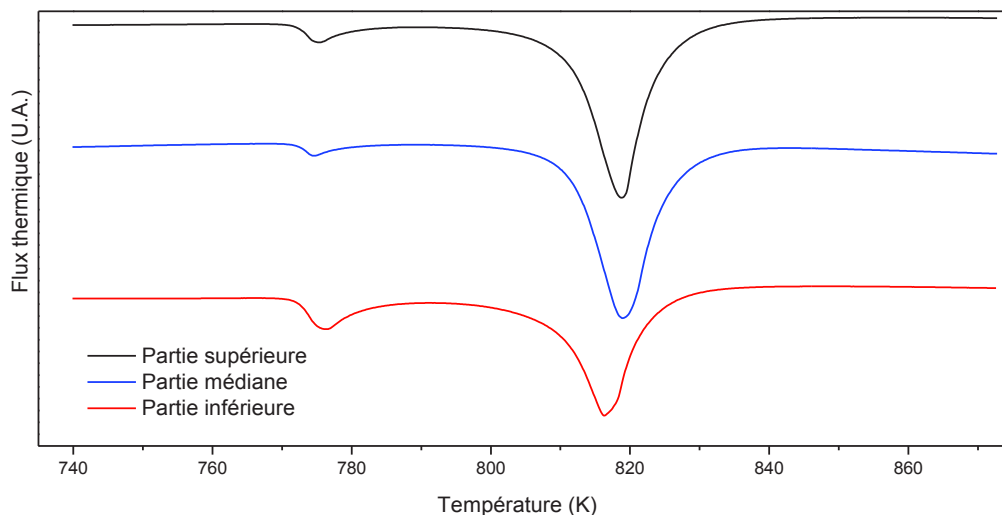


Figure 56 : thermogrammes de trois parties d'un échantillon après recuit de 100 h à 723 K : partie supérieure du lingot (noir), partie médiane du lingot (bleu) et inférieure du lingot (rouge)

Tableau 25 : températures mesurées par analyse thermique différentielle

Section du lingot	Température du premier accident thermique	Température du second accident thermique
supérieure	772 K	818,9 K
médiane	771,9 K	818,9 K
inférieure	772 K	816,3 K

4.1.1.3. Observation par microscopie électronique à balayage

Afin de valider les résultats obtenus par DRX et par ATD, les différents échantillons ont été analysés par microscopie électronique à balayage et EDX. Le cliché, figure 57, obtenu sur le lingot non recuit, met en évidence la présence de trois phases : une phase majoritaire (1), une seconde phase plus sombre sous forme d'aiguilles (2) et une phase plus claire (3).

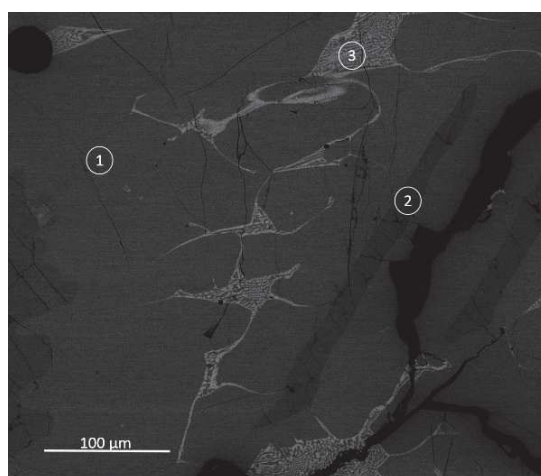


Figure 57 : image de microscopie électronique à balayage d'un lingot non recuit

Les compositions des phases déterminées par EDX sont reportées tableau 26. On attribue ainsi la phase majoritaire à la phase ZnSb, la phase sombre à Zn_4Sb_3 et la phase la plus claire à de l'antimoine. L'identification de la phase de composition $Zn_{54,6}Sb_{45,4}$ comme Zn_4Sb_3 , soit $Zn_{57,1}Sb_{42,9}$, se base sur l'hypothèse que la zone analysée n'est pas uniquement composée de Zn_4Sb_3 . En effet, le faisceau électronique interagit avec la matière en formant une poire d'interaction de dimensions de l'ordre du micromètre. La même hypothèse est réalisée pour l'identification de l'antimoine.

Le spectre EDX réalisé pour l'analyse en zone 1 est également visible figure 58 . On constate la présence des pics caractéristiques du carbone et de l'oxygène. Une faible oxydation du matériau massif n'est pas à exclure, les précurseurs étant stockés à l'air. De plus, une oxydation de surface liée au traitement subi par le matériau (découpe et polissage en présence d'eau et d'air) est également envisageable. La présence de traces de la résine qui englobe le lingot n'est pas non plus à exclure.

Dans la suite de l'étude, nous ne mentionnerons pas la présence d'oxygène et de carbone : dans la quasi-totalité des échantillons mesurés le pourcentage d'oxygène mesuré par EDX se situe autour de 3 % at.

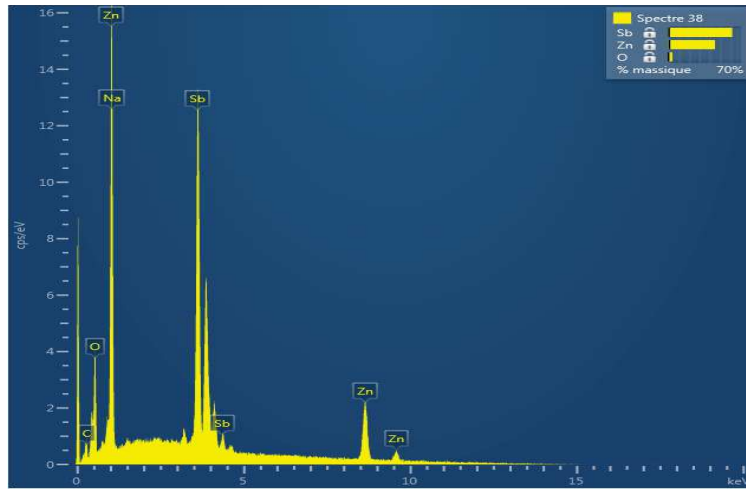


Figure 58 : spectre EDX du matériau ZnSb (zone 1 figure 57)

Tableau 26 : quantification EDX des différentes zones visibles par MEB sur un lingot non recuit

Zone du cliché MEB	% at. Sb (± 1)	% at Zn (± 1)
1	50	50
2	45	55
3	82	18

La zone 3 dans l'image figure 57 met en évidence la présence d'antimoine dans le lingot. Cette zone, agrandie sur la figure 59, correspond à une microstructure typique d'un eutectique ; en l'occurrence ici, c'est le mélange eutectique ZnSb + Sb.

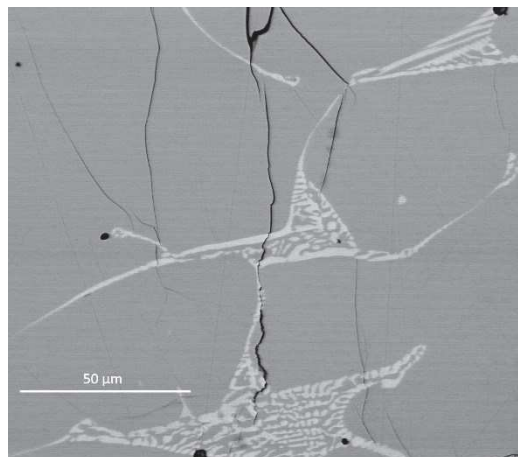


Figure 59 : grandissement de l'eutectique ZnSb + Sb

L'observation du lingot recuit à 713 K pendant 100 h, figure 60, met en évidence la disparition de Zn_4Sb_3 par réaction avec l'antimoine résiduel selon l'équation (59). Cette réaction est d'autant plus possible que la formation d'agrégats de zinc au sein de Zn_4Sb_3 , ainsi que la décomposition de Zn_4Sb_3 en zinc et ZnSb pendant le recuit de cette phase ont été rapportées [84, 166-168].



(59)

Cependant, malgré la réaction (59) il reste dans le lingot de l'antimoine qui apparaît en blanc sur la figure 60.

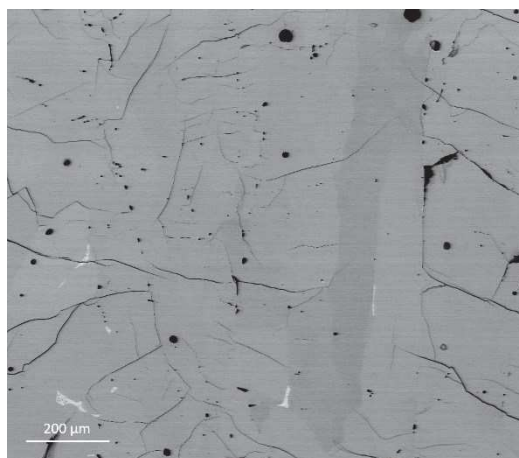


Figure 60 : image de microscopie électronique à balayage d'un lingot recuit 100 h à 713 K

Il semble donc qu'avec ce protocole de synthèse, un problème d'inhomogénéité des lingots apparaisse. Ce phénomène s'accompagne d'un excès d'antimoine qui n'a été mis en évidence que par l'analyse thermique différentielle et la microscopie électronique à balayage.

4.1.2. *Protocole optimisé*

L'inhomogénéité du lingot est le phénomène le plus préjudiciable ici. En effet, la diffusion qui permet la disparition partielle des phases secondaires sera gênée si l'on observe une ségrégation de l'antimoine et de Zn_4Sb_3 dans deux parties distinctes du lingot. Le nouveau protocole met en jeu une agitation de l'ampoule ainsi qu'une diminution de la température et de la durée à l'état liquide pour limiter le phénomène de vaporisation du zinc. La préparation de l'ampoule suit le même protocole. L'ampoule est portée à 973 K avec une rampe de 100 °/h et est maintenue à cette température pendant 30 minutes. Pendant ces 30 minutes, l'ampoule est vigoureusement agitée et laissée au repos pendant 5 minutes avant la trempe à l'eau. Un recuit de 100 h à une température de 723 K est ensuite réalisé.

4.1.2.1. **Caractérisation par analyse thermique différentielle**

L'analyse thermique a été réalisée sur les trois parties du lingot, figure 61. On constate la présence d'un premier pic à 772 K dont l'aire est similaire sur les trois thermogrammes. L'agitation de l'ampoule permet donc une homogénéisation du lingot.

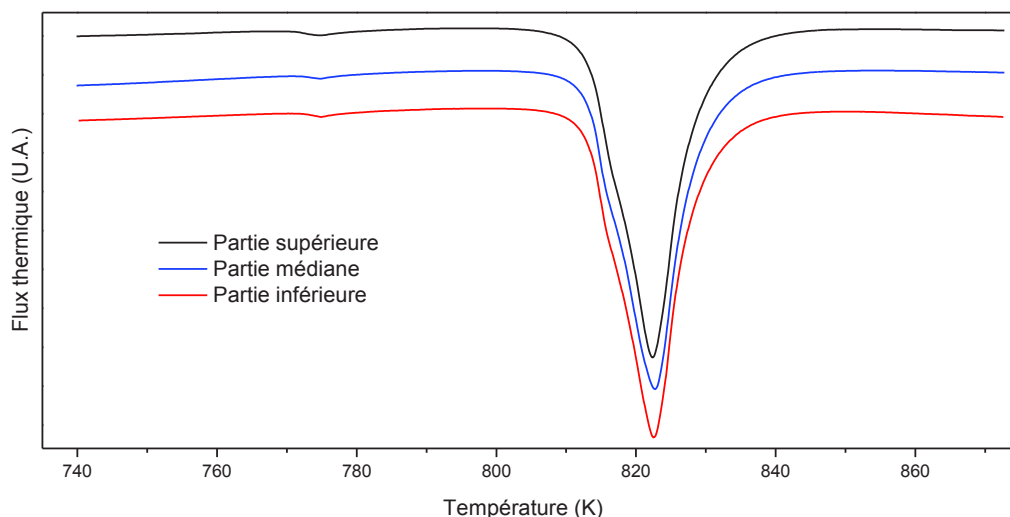


Figure 61 : thermogrammes de trois parties d'un échantillon après recuit de 100 h à 713 K : Partie supérieure du lingot (noir), partie médiane du lingot (bleu) et inférieure du lingot (rouge)

La comparaison des thermogrammes sur un lingot non agité et agité met en évidence, figure 62, que la quantité d'antimoine a également diminué. Cela s'explique par la diminution de la température et de la durée du palier, qui passe de 1023 K pendant 4 h à 973 K pendant 30 minutes conduisant ainsi à une moindre évaporation du zinc. L'augmentation de la température du maximum du second pic, qui se rapproche de 829 K, température du liquidus pour ZnSb, d'après Liu *et al.* [81], confirme que la composition du matériau se rapproche de ZnSb et donc que l'excès d'antimoine est moins important.

Cette hypothèse est confirmée par la disparition, avec ce protocole, de la partie métallique déposée sur la partie supérieure de l'ampoule.

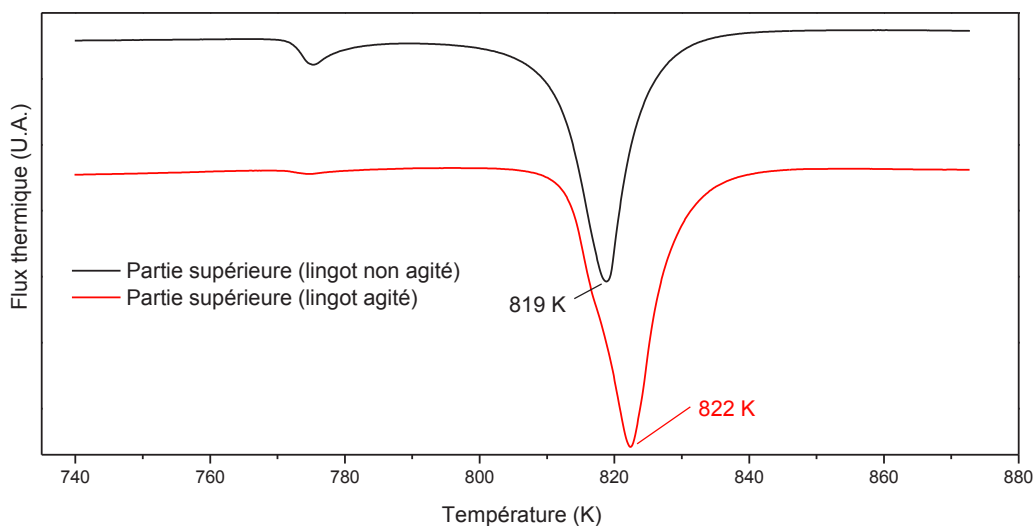


Figure 62 : analyses thermiques différentielles d'un échantillon non agité (noir) après recuit de 100 h à 713 K et d'un échantillon agité (rouge) après recuit de 100 h à 713 K

4.1.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

Lors de l'analyse par diffraction des rayons X des échantillons issus du premier protocole de synthèse, la présence d'antimoine n'avait pas été mise en évidence. Afin de vérifier la présence d'antimoine pour cette

synthèse, l'acquisition du diffractogramme a été effectuée dans des conditions « spinner » permettant la réalisation d'un affinement de Rietveld.

L'affinement de Rietveld est présenté, figure 63. Bien que différentes phases secondaires aient été envisagées et que le phénomène d'orientation préférentielle ait été considéré, le facteur de profil χ^2 pour cet affinement est égal à 12 et reste élevé. La seule phase mise en évidence est ZnSb, les positions des pics de Sb, de Zn_4Sb_3 et de ZnO sont représentées. L'ajout de ces phases ne permet pas un meilleur affinement. La forte absorption liée à la présence d'antimoine peut être à l'origine de la qualité de l'affinement pour ces données acquises avec un rayonnement au cuivre, l'utilisation d'une source au molybdène aurait pu conduire à plus de précision et à un meilleur affinement. Le tableau 27 présente les paramètres de maille déterminés pour ZnSb, dans le cadre de cette thèse et dans le cas des travaux de Mozharivskiy *et al.* [87] qui ont réalisé un affinement à partir d'un diffractogramme obtenu avec un rayonnement au molybdène.

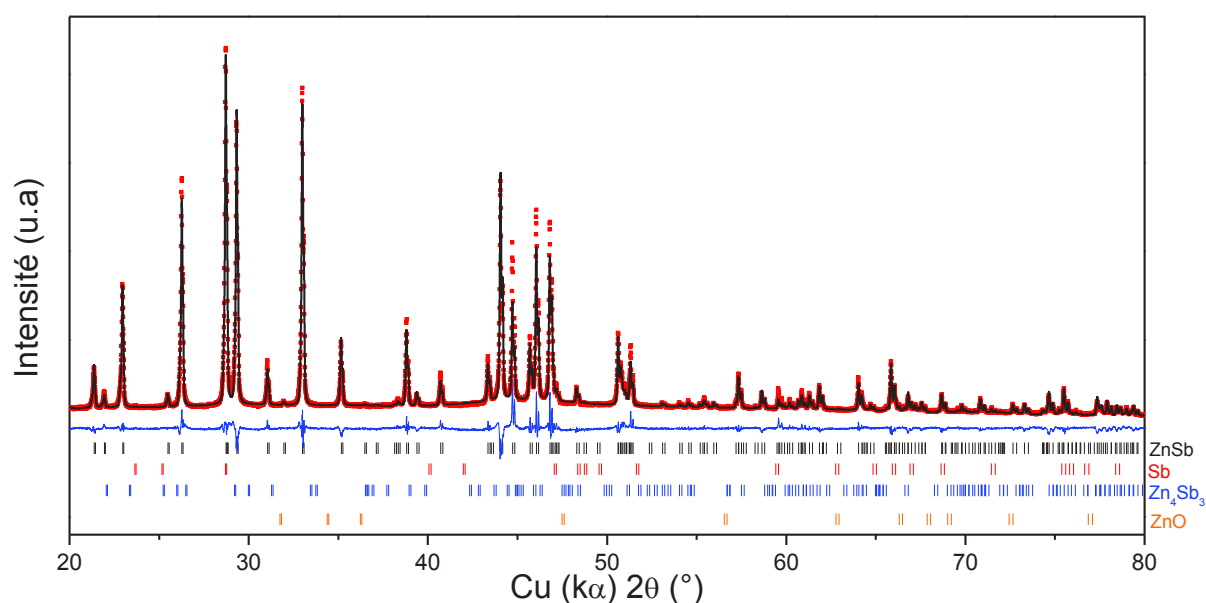


Figure 63 : diffractogramme du lingot issu du second protocole après recuit de 100 h à 713 K. Affinement de Rietveld ; Intensités observées en rouge, calculées en noir, différence observée-calculée en bleu ; (|) position des pics de ZnSb, (|) position des pics de Sb, (|) position des pics de Zn_4Sb_3 , (|) identification des pics de ZnO.

Tableau 27 : paramètres de maille déterminés par affinement de Rietveld pour ZnSb

a (nm)	b (nm)	c (nm)	V (nm ³)	
0,6202	0,7743	0,8100	0,3890	Ce travail
0,6203	0,7740	0,8097	0,3889	[87]

4.1.2.3. Observation par microscopie électronique à balayage

Dans le but de vérifier la faible présence d'antimoine identifiée uniquement par ATD, une partie de l'échantillon est analysée par microscopie électronique à balayage. La figure 64 présente le cliché de microscopie électronique à balayage et confirme la présence d'antimoine (phase blanche) en mélange avec ZnSb.

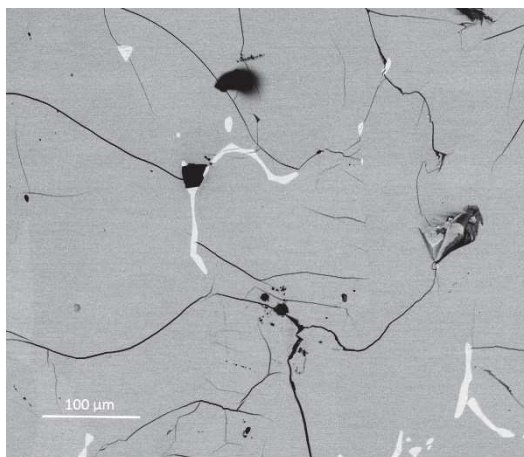
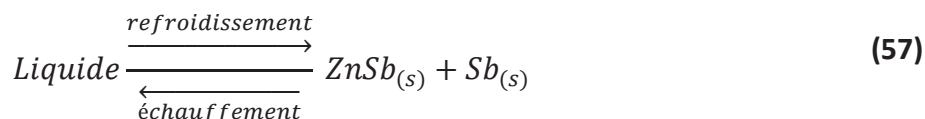


Figure 64 : image de microscopie électronique à balayage d'un lingot recuit 100 h à 713 K

Une faible quantité d'antimoine a ainsi été mise en évidence par analyse thermique différentielle et par imagerie MEB. Afin d'évaluer la proportion d'antimoine dans ce matériau, nous nous proposons d'utiliser la méthode du diagramme de Tammann.

4.1.3. Tracé du diagramme de Tammann

Nous avons vu précédemment l'intérêt de l'analyse thermique différentielle pour mettre en évidence de faibles quantités d'une phase dans le matériau final. Afin de mettre à profit cette observation, une détermination quantitative du phénomène est nécessaire. C'est ce que nous nous proposons de faire par le tracé du diagramme de Tammann relatif à l'invariant eutectique décrit par l'équilibre (57) rappelé ici :



Le tracé du diagramme de Tammann est originellement associé à l'analyse thermique simple au refroidissement [169]. On mesurait alors la température de l'échantillon en fonction du temps.

Considérons une même quantité de matière analysée (n). L'équation (60) et la figure 65 permettent d'illustrer que les fractions de A qui cristallisent à T_e , et donc les quantités de chaleur mises en jeu à T_e , seront différentes pour deux compositions différentes. Lorsqu'un mélange de composition x atteint la température T_e , la quantité de chaleur libérée sera associée à la cristallisation d'une quantité n_A de cristaux de A.

Lorsque x tend vers x_1 la quantité n_A de solide A qui cristallise à T_e tend vers n . Lorsque x tend vers x_2 la quantité n_A de solide A qui cristallise à T_e tend vers 0.

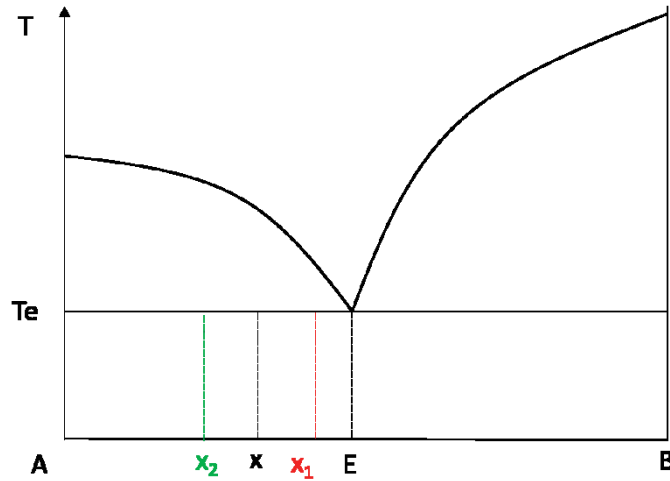


Figure 65 : exemple d'un diagramme binaire possédant un invariant eutectique

$$n_A = \frac{n}{\left(\frac{x_A}{E x} + 1\right)} \quad (60)$$

L'établissement du diagramme de Tammann consiste à tracer sur le diagramme binaire les quantités de chaleur mises en œuvre à chaque composition (avec l'axe des quantités croissantes vers le bas) et en utilisant l'échelle du diagramme, figure 66.

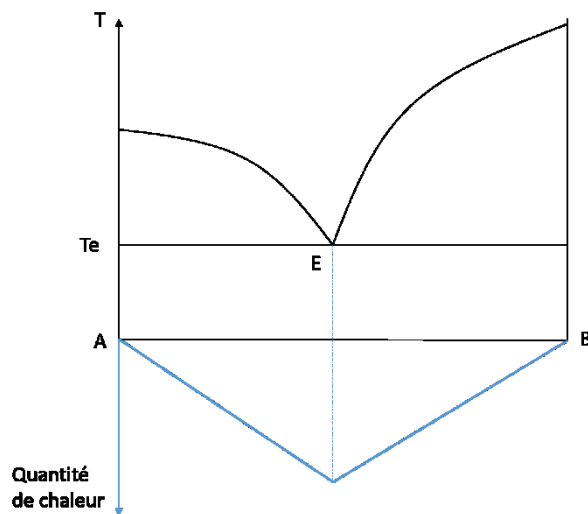


Figure 66 : illustration du tracé du diagramme de Tammann

Dans notre étude, nous utiliserons l'aire des pics présents sur les thermogrammes qui peut être reliée à la variation d'enthalpie et donc à la quantité de chaleur mise en jeu. La présence d'un pic à 772 K indique la présence de l'eutectique (ZnSb+ Sb) en mélange avec ZnSb. L'eutectique correspond à la composition ($Zn_{0,31}Sb_{0,69}$) et c'est pour cette composition, que l'on attend une aire maximale. Plus la composition s'éloigne de cette composition plus l'aire de ce pic sera faible. Il est donc possible de corréliser celle-ci à la fraction d'eutectique dans un mélange inconnu. Il sera ensuite possible de déduire la quantité d'antimoine.

Nous avons choisi d'élaborer quatre alliages hypo-eutectiques ($Zn_{0,05}Sb_{0,95}$) ; ($Zn_{0,1}Sb_{0,9}$) ; ($Zn_{0,2}Sb_{0,8}$) ; ($Zn_{0,3}Sb_{0,7}$) et quatre alliages hyper-eutectiques ($Zn_{0,35}Sb_{0,65}$) ; ($Zn_{0,4}Sb_{0,6}$) ; ($Zn_{0,44}Sb_{0,54}$) ; ($Zn_{0,48}Sb_{0,52}$). Le protocole de synthèse pour ces 8 alliages est le protocole optimisé déterminé précédemment.

4.1.3.1. Caractérisation microstructurale par microscopie électronique à balayage

La caractérisation des alliages par microscopie électronique à balayage permet de visualiser et de suivre l'évolution de la microstructure caractéristique d'un alliage eutectique. Les figures 67 à 74 présentent les micrographies réalisées. Sur celles-ci, la phase claire est identifiée comme étant de l'antimoine et la phase sombre comme ZnSb.

On observe sur les figures 67 à 69 la présence d'antimoine majoritaire en mélange avec une seconde phase grise ZnSb. L'antimoine est la première phase à se former pour ces compositions hypo eutectiques. Le liquide résiduel qui a la composition de l'eutectique se solidifie ensuite. On n'observe pas la structure caractéristique dite « eutectique » ici à cause du fort excès d'antimoine. La Figure 69 présente également une micrographie d'un alliage hypo-eutectique mais on observe ici la structure «eutectique», où l'antimoine et le ZnSb sont intimement entremêlés, entre de gros grains d'antimoine.

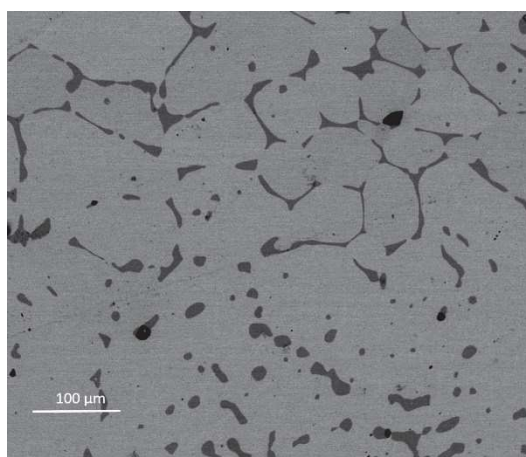


Figure 67 : micrographie de l'alliage de composition $(\text{Zn}_{0,05}\text{Sb}_{0,95})$ après recuit

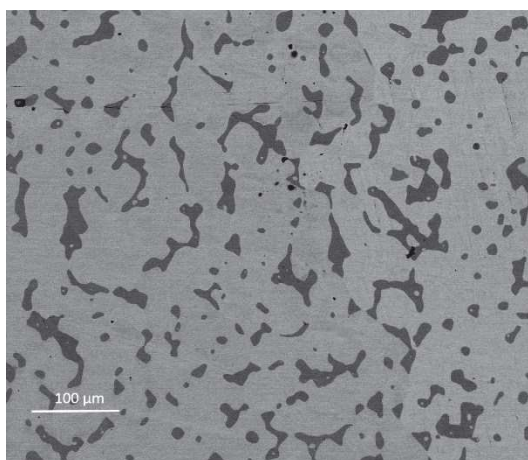


Figure 68 : micrographie de l'alliage de composition $(\text{Zn}_{0,1}\text{Sb}_{0,9})$ après recuit

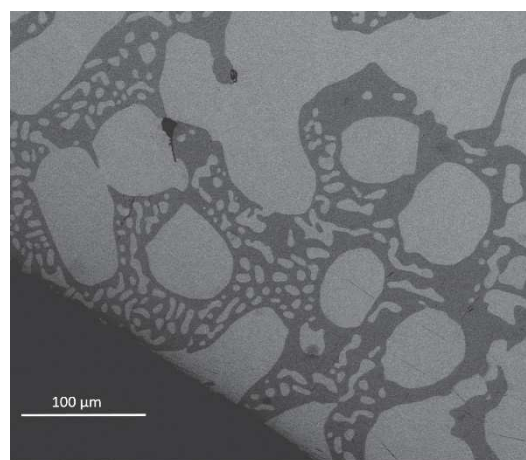


Figure 69 : micrographie de l'alliage de composition $(\text{Zn}_{0,2}\text{Sb}_{0,8})$ après recuit

La figure 70 présente la micrographie de l'échantillon ayant la composition la plus proche de l'eutectique. On observe uniquement la structure «eutectique».

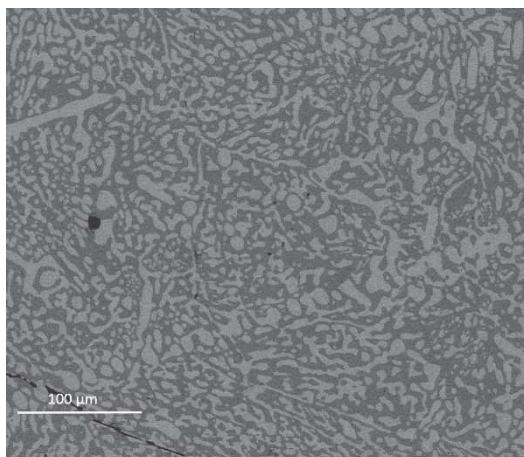


Figure 70 : micrographie de l'alliage de composition (Zn_{0,3} Sb_{0,7}) après recuit

Les figures 71 à 74 présentent les micrographies des échantillons hyper-eutectiques. Cette fois, on observe des gros grains de ZnSb d'abord noyés dans la structure « eutectique » puis comme phase majoritaire au fur et à mesure que la composition initiale se rapproche de celle de ZnSb.

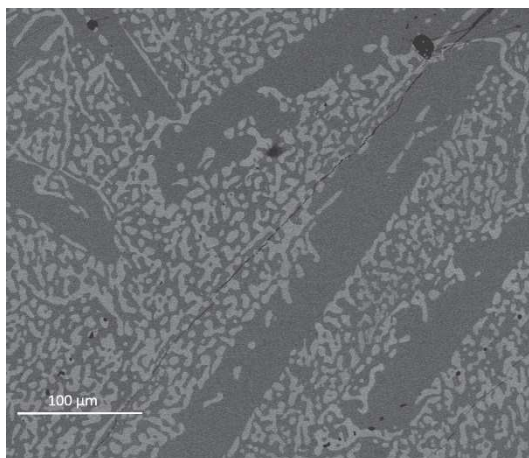


Figure 71 : micrographie de l'alliage de composition (Zn_{0,35}Sb_{0,65}) après recuit

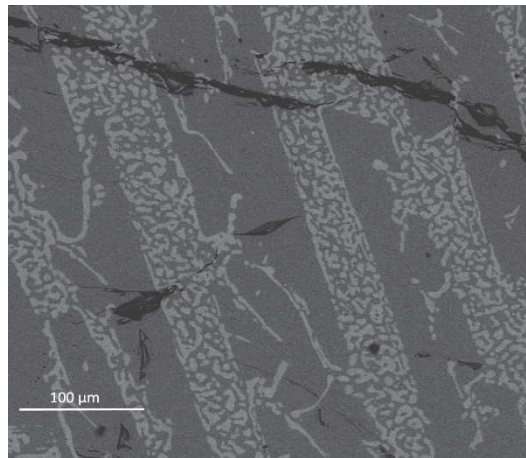


Figure 72 : micrographie de l'alliage de composition (Zn_{0,40}Sb_{0,60}) après recuit

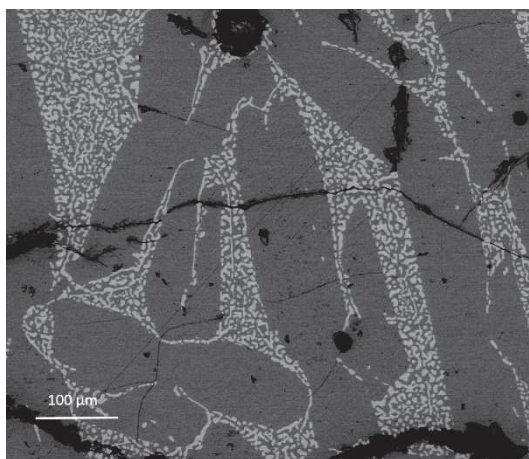


Figure 73 : micrographie de l'alliage de composition (Zn_{0,44} Sb_{0,56}) après recuit

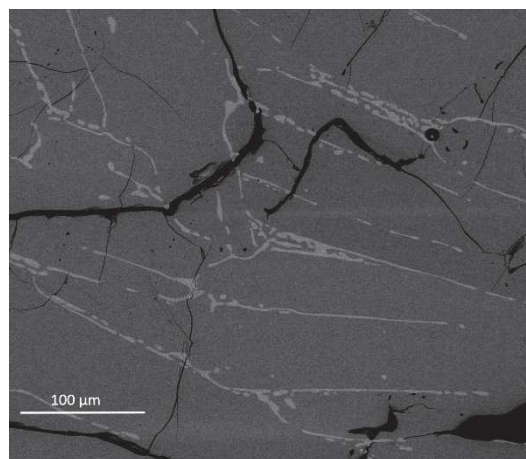


Figure 74 : micrographie de l'alliage de composition (Zn_{0,48}Sb_{0,52}) après recuit

4.1.3.2. Analyse thermique différentielle

La figure 75 présente les analyses thermiques différentielles des échantillons réalisées pour cette étude. L'évolution de l'aire du premier pic est à corrélérer avec la quantité de structure « eutectique » visible sur les micrographies. Sur chaque thermogramme visible dans cette figure, on peut observer deux accidents endothermiques : le premier qui nous intéresse ici correspond au franchissement de l'invariant eutectique. Le deuxième plus ou moins étalé correspond au liquidus. Seul le thermogramme de l'échantillon correspondant à une composition à 30 % at en zinc ne présente qu'un seul pic endothermique. Cet alliage est très proche de la composition eutectique.

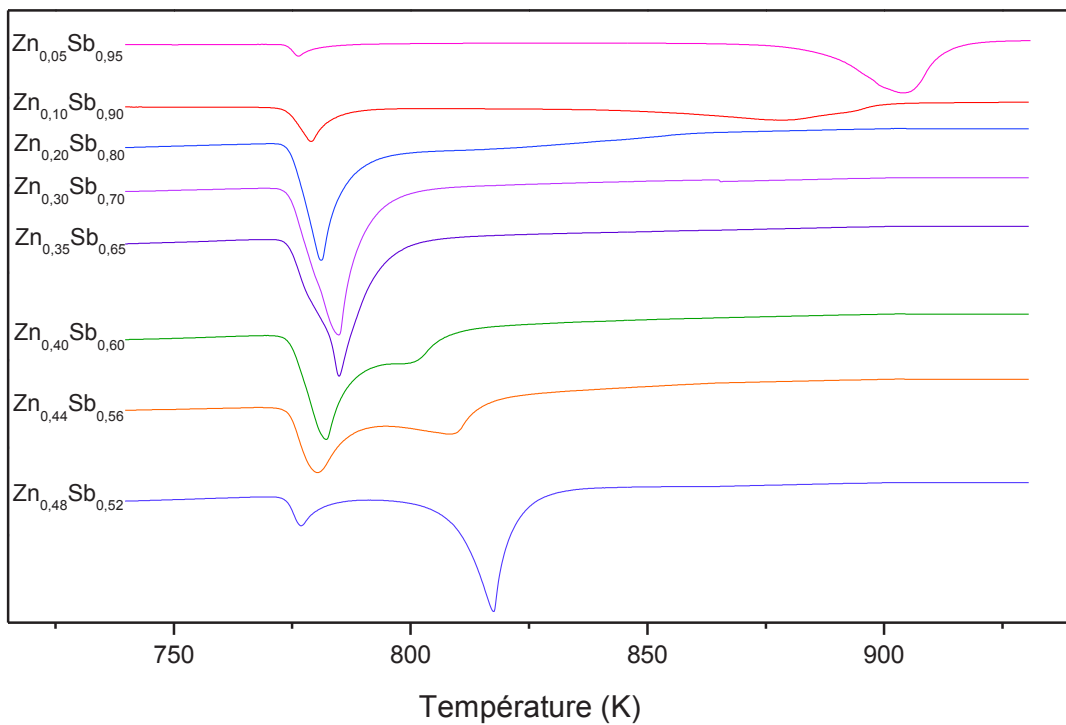


Figure 75 : thermogrammes des différentes compositions étudiées

La détermination de l'aire du pic eutectique peut être rendue difficile par le recouvrement plus ou moins prononcé des deux pics. En effet, sur les thermogrammes des échantillons ($Zn_{0,3}Sb_{0,7}$) et ($Zn_{0,35}Sb_{0,65}$) très proches de la composition eutectique, les deux pics sont quasiment confondus. La méthode choisie pour ne considérer que l'aire du premier pic est une méthode graphique. Elle consiste à ne prendre en compte que la partie située avant le maximum du pic. La figure 76 présente la détermination de l'aire pour le pic eutectique de l'échantillon ($Zn_{0,48}Sb_{0,52}$). La partie sombre correspond à l'aire considérée.

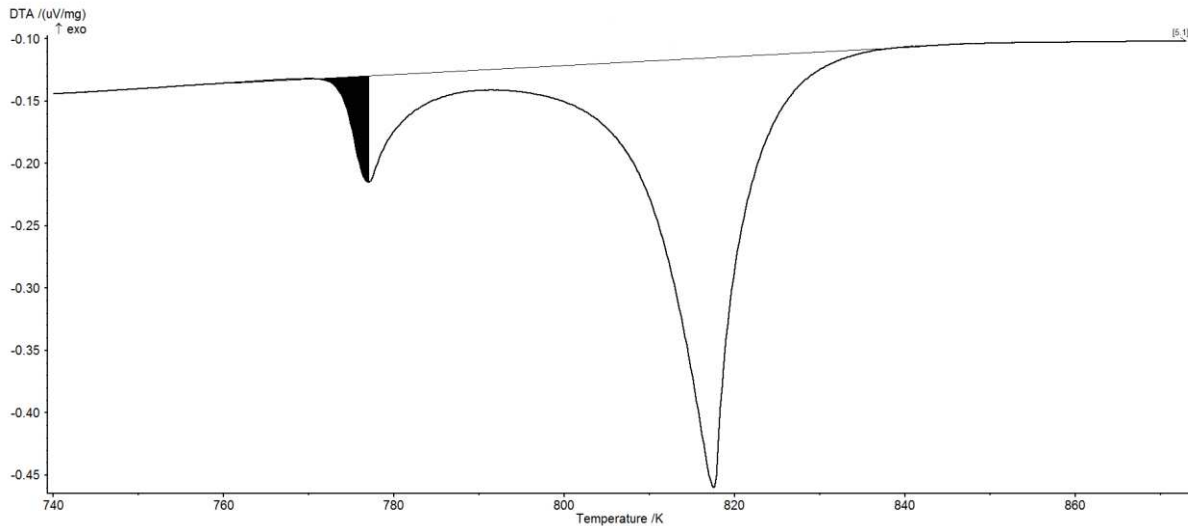


Figure 76 : thermogramme de l'échantillon ($Zn_{0,48} Sb_{0,52}$)

L'ensemble des aires mesurées est reportée sur la figure 77. Une régression linéaire est réalisée sur les deux demi-droites formées par les points correspondant aux deux types d'alliages. L'intersection des deux droites, correspondant au maximum d'intensité pour le pic correspondant à l'eutectique, nous donne la composition eutectique.

La régression effectuée sur la droite hypo-eutectique est d'assez mauvaise qualité, son facteur de corrélation étant assez faible et égal à 0,88. Cela peut avoir comme origine le faible nombre de points utilisés, ainsi que des imprécisions liées à l'étalement du pic entre 772 K et 900 K.

La régression effectuée sur la partie hyper-eutectique, nous permet d'aboutir à l'équation (61), avec un facteur de corrélation de 0,995.

$$y = 1,48 * x - 74 \quad (61)$$

L'intersection des deux droites donne une composition de l'eutectique à (30,7 % at Zn, 69,3% at Sb) valeur qui est en accord avec les valeurs de la littérature rapportées par Liu *et al.* [81] qui se trouvent à (31 % at Zn, 69 % at Sb).

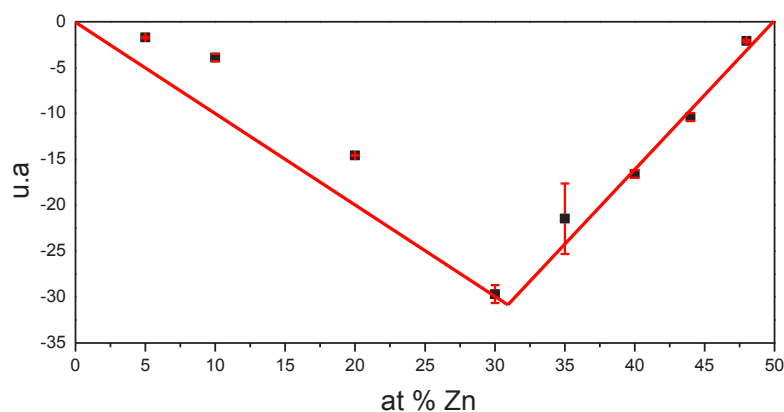


Figure 77 : demi-droites d'étalonnage hypo et hyper eutectique, la régression linéaire nous permet la détermination de la composition par la mesure de l'aire du pic à 772 K pour divers échantillons

4.1.3.3. Détermination de la composition

En utilisant l'équation (61) de la demi-droite « hyper-eutectique » et la règle des moments nous pouvons déterminer l'équation (62). En mesurant sur les thermogrammes des divers échantillons, l'aire du pic correspondant à l'invariant eutectique nous pouvons déterminer leurs compositions.

$$\text{Composition en \% at Zn} = \frac{\text{Aire} + 74}{1,48} \quad (62)$$

Les analyses thermiques réalisées permettent le tracé, figure 78, du diagramme de Tammann. Celui-ci nous permet d'estimer de manière relativement précise la teneur en antimoine du matériau obtenu et de rendre compte de l'intérêt du changement de protocole. En effet, nous avons constaté une diminution notable de la quantité d'antimoine en mélange avec ZnSb.

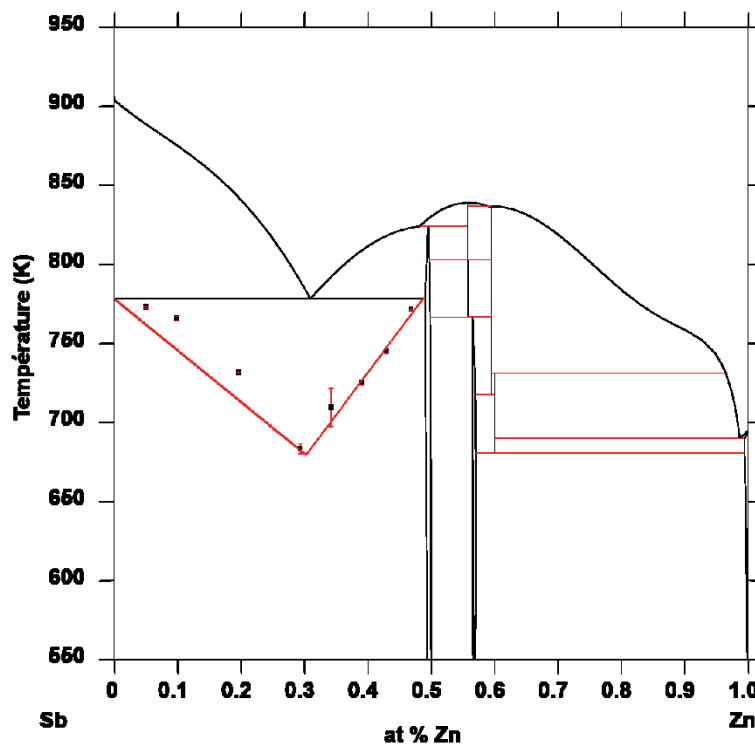


Figure 78 : diagramme de Tammann tracé sur le diagramme de phases établi par liu *et al.* [81]

Comme le rappellent A.P Rollet et R. Bouaziz [169] la validité de la demi-droite « hyper eutectique » tracée ici résulte de l'éloignement important entre les compositions de l'eutexie ($\approx(\text{Zn}_{0,31} \text{Sb}_{0,69})$) et la péritexie ($\approx(\text{Zn}_{0,5} \text{Sb}_{0,5})$).

On peut ainsi obtenir le pourcentage d'antimoine en mélange avec ZnSb à partir de la composition en zinc, tableau 28 :

Tableau 28 : compositions de différents alliages déterminées par la méthode de Tammann

Echantillon	Composition en % at Zn	% at Sb en mélange avec ZnSb
Protocole classique	49,25	1,49 ± 0,3
Synthèse optimisée	49,92	0,16 ± 0,2

L'écart constaté à la composition d'origine pour l'échantillon issu de la seconde synthèse peut avoir plusieurs origines :

- malgré l'agitation, on retrouve parfois de petites parties métalliques dissociées du lingot et présentes sur la partie supérieure de l'ampoule, notamment sur la partie non carbonée. Nous ne pouvons nous affranchir de cette perte. En effet, il est nécessaire de laisser la partie supérieure sans carbone pour le scellement de l'ampoule,
- une fraction du zinc peut encore s'évaporer et se déposer sur les parois de l'ampoule au moment de la trempe,
- l'oxydation d'une faible fraction du zinc est possible,
- la chaleur de la flamme du chalumeau peut suffire à vaporiser une fraction de zinc.

Cependant, nous estimons que les quantités d'antimoine présentes dans les lingots sont très faibles et que cette méthode de synthèse est optimisée. C'est le protocole expérimental qui sera adopté dans la suite de l'étude sur le dopage de ZnSb.

4.2. Etude du dopage par solidification du matériau ZnSb

Le choix des dopants utilisés dans cette étude repose sur les travaux de la thèse de Kinga Niedziolka [1]. Le tableau 29 récapitule les résultats obtenus pour différents éléments en substitution du zinc ou de l'antimoine présentés dans le chapitre 2.

Tableau 29 : énergies de formation et propriétés électriques pour les différents dopants donneurs d'après les travaux de Kinga Niedziolka [1]

Composé	Enthalpie de formation (kJ/mol) à 0 K	Enthalpie de formation de défaut (kJ/mol de défaut)	Concentration de trous ($10^{18} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Coefficient de Seebeck à 300 K ($\mu\text{V/K}$)
Zn₆₄Sb₆₄	-2,99	-	-4,02	-169
Zn₆₃Sb₆₄	-2,31	77	8,95	129
AlZn₆₃Sb₆₄	-2,60	57,5	-0,95	-170
TiZn₆₃Sb₆₄	-2,41	81,9	-0,38	-141
YZn₆₃Sb₆₄	-3,76	-95,8	-0,92	-197
BZn₆₃Sb₆₄	5,59	1102	-0,27	-331
Zn₆₄Sb₆₃Te	-2,99	3,4	-0,77	-176

On distingue deux catégories de dopants : les dopants en substitution du zinc : Al, Ti, Y et B pour lesquels aucun résultat expérimental ne vient confirmer les calculs qui prédisent un dopage n. La seconde catégorie concerne le dopage au tellure en substitution de l'antimoine. Dans ce cas des monocristaux de type n ont été synthétisés [110, 111].

Nous avons, dans le cadre de cette étude, réalisé des essais de dopage pour l'ensemble de ces éléments. Les résultats d'analyse microstructurale et de caractérisation thermoélectrique obtenus pour la première catégorie (Al, Ti, Y et B) ne conduisant ni à un dopage uniforme ni à l'obtention d'un semi-conducteur de

type n seront présentés en annexes 1 et 2. Les résultats concernant le bore ayant fait l'objet d'une publication, celle-ci est présentée annexe 3.

Le dopage type n avec le tellure a été obtenu expérimentalement dans le cadre d'études sur les monocristaux. Cependant, un dopage avec du tellure permettant l'obtention du matériau ZnSb polycristallin de type n a été rapporté par Ueda *et al.* [142] sans qu'il n'y ait eu une confirmation de ce résultat à ce jour.

4.2.1. Etude du dopage pour différentes concentrations de tellure

Le diagramme ternaire du système Zn-Sb-Te n'a pas été étudié dans la littérature. On ne dispose que des données de diagrammes binaires et des optimisations par la méthode CalPhad pour les systèmes Zn-Sb, Zn-Te et Sb-Te [81, 170, 171]. Il est ainsi possible d'obtenir un diagramme ternaire théorique basé sur la projection des diagrammes binaires. On représente figure 79, la projection de l'isotherme à 500 K de ce diagramme. Celui-ci ne tient pas compte du dopage éventuel de ZnSb ou Zn₄Sb₃ par le tellure. Aucune solubilité du tellure dans ZnSb n'a été décrite dans la base CalPhad utilisée.

De plus, on constate sur cet isotherme que ZnTe qui possède une enthalpie de formation plus négative (-59,7 kJ.mol⁻¹) [172], comparée à celle de ZnSb (-7,5 kJ.mol⁻¹) [99] ou à celle calculée de ZnSb:Te (-2.9 kJ.mol⁻¹) [1], intervient dans l'ensemble des équilibres.

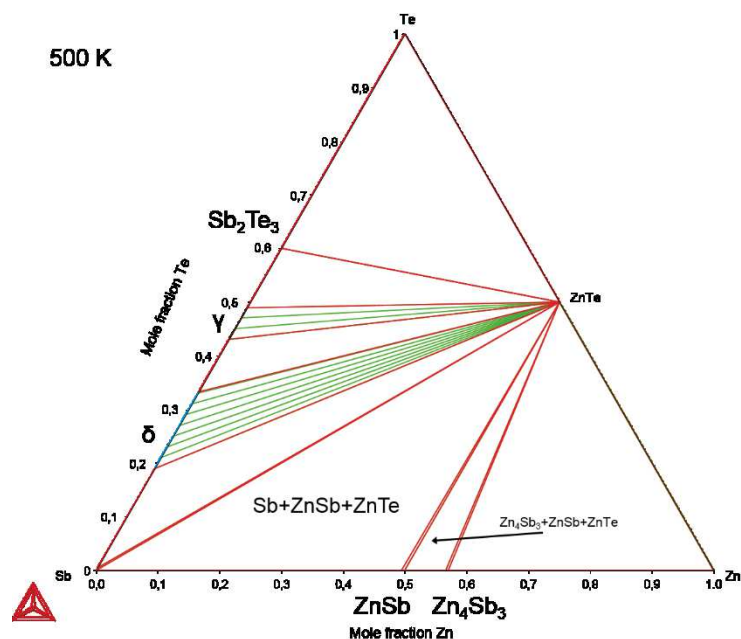


Figure 79 : isotherme à 500 K du diagramme ternaire Zn-Sb-Te issu de la projection des diagrammes binaires

On dispose cependant de travaux sur le dopage de ZnSb au tellure. Ces différentes études ne font pas clairement état d'une limite de solubilité du tellure dans ZnSb. Néanmoins, le problème posé par la formation de ZnTe est évoqué. Kostur *et al.*[88, 106] rapportent la formation de ZnTe et de Sb pour des concentrations de tellure de 0,07 % at. La quantité des deux phases augmente avec la quantité de tellure introduite. Par contre, Ueda *et al.*[142] mentionnent un dopage allant jusqu'à 2,06 % at Te sans formation de ZnTe.

Afin de vérifier les résultats obtenus dans la littérature et d'estimer la limite de solubilité du tellure dans ZnSb, les compositions reportées tableau 30 ont été réalisées. Si la fraction de tellure incorporée est inférieure à la limite de solubilité, on observera alors uniquement la formation de ZnSb dopé au tellure : « ZnSb: Te ». Au-delà de cette limite, on s'attend à la formation de ZnSb :Te et ZnTe.

Tableau 30 : compositions nominales des échantillons pour l'étude de la formation de ZnTe

Composition n°	%at. Zn	%at. Sb	%at. Te
1	50	49,9	0,1
2	50	49,5	0,5
3	50	49	1

Dans le diagramme de phases décrit par Liu *et al.* [81] ZnSb n'apparaît pas comme un composé stœchiométrique mais possède un domaine d'existence qui s'élargit à haute température du fait de la stabilisation des lacunes de zinc. A cause de la non stœchiométrie de ZnSb, liée à la présence des lacunes de zinc, ces compositions devraient conduire à la formation de Zn₄Sb₃, ZnTe et ZnSb après recuit.

Or, lors de toutes les synthèses, même avec le protocole optimisé, on constate une perte de zinc inévitable à cause des phénomènes d'oxydation et/ou de volatilisation. Ainsi, on considère que, d'après l'isotherme figure 79, ces compositions devraient conduire à la formation de ZnSb et de ZnTe après recuit.

4.2.1.1. Diffraction des rayons X et affinement de Rietveld

L'affinement de Rietveld réalisé sur le diffractogramme de poudre pour l'échantillon de composition 3 après recuit est présenté figure 80. Le facteur de profil χ^2 est de 13,2. Deux phases sont mises en évidence. La quantification par la méthode de Rietveld donne une composition massique de 99,93 % ZnSb et de 0,07 % ZnTe. La substitution de l'antimoine par du tellure lors de l'affinement ne permet pas d'obtenir un meilleur facteur de profil. On ne constate pas d'évolution du volume de la maille qui reste semblable à celui déterminé pour ZnSb, tableau 31.

La diffraction des rayons X met en évidence la présence de ZnTe mais ne permet pas de conclure quant au dopage de ZnSb par le tellure dans le cas d'échantillon de composition 3. Dans le cas des deux autres compositions étudiées, ZnTe n'est pas mis en évidence sur le diffractogramme.

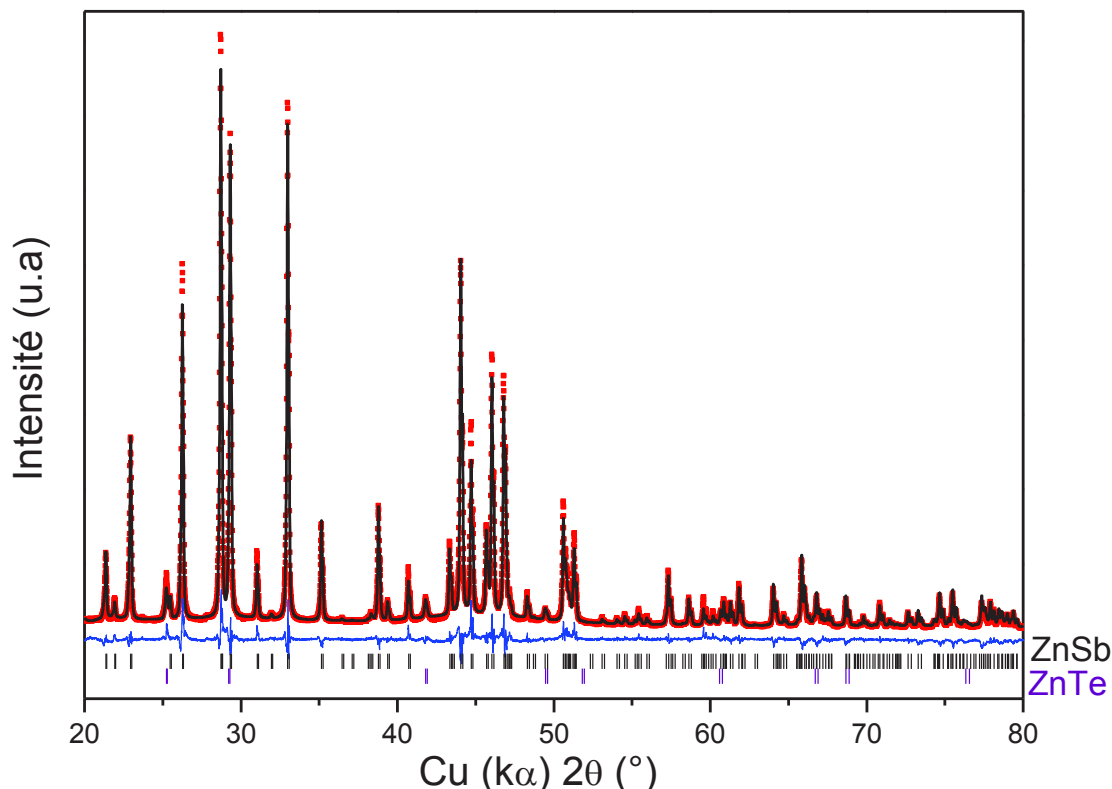


Figure 80 : diffractogramme de rayons X et affinement de Rietveld de $\text{Zn}_{0,5}\text{Sb}_{0,49}\text{Te}_{0,01}$ après recuit ; intensités observées en rouge, calculées en noir, différence observée-calculée en bleu ; (○) position des pics de ZnSb, (□) position des pics de ZnTe

Tableau 31: paramètres de maille déterminés pour $\text{Zn}_{0,5}\text{Sb}_{0,49}\text{Te}_{0,01}$ après recuit lors de l'affinement de Rietveld

	a (nm)	b (nm)	c (nm)	V (nm ³)	
ZnSb:Te	0,6202	0,7743	0,8089	0,3890	Ce travail
ZnSb	0,6202	0,7743	0,8100	0,3890	Ce travail (cf. 4.1.2.2)
ZnSb	0,6203	0,7740	0,8097	0,3889	[87]

4.2.1.2. Mise en évidence de ZnTe

On met aisément en évidence dans le cas des échantillons de composition n° 1, 2 et 3 la présence de cristaux de ZnTe qui sont également visibles par microscopie optique et prennent une couleur rouge orangée caractéristique, figure 81 a).

La figure 81 b) présente l'analyse de la partie supérieure d'une section du lingot de composition 1 après recuit, où la teneur en tellure est la plus faible. On constate la présence de fissures et de macropores (1), ainsi que la présence de traces d'antimoine en blanc (2). La présence d'antimoine résulte a priori d'un léger écart à la stœchiométrie visée. Des cristaux visibles dans la zone 3 d'environ 1 μm de diamètre présentent une légère variation de couleur. L'analyse EDS de ces cristaux permet de les identifier comme ZnTe. Dans l'ensemble des lingots, les cristaux de ZnTe sont localisés en bordure de lingot ou dans la partie supérieure de l'ampoule.

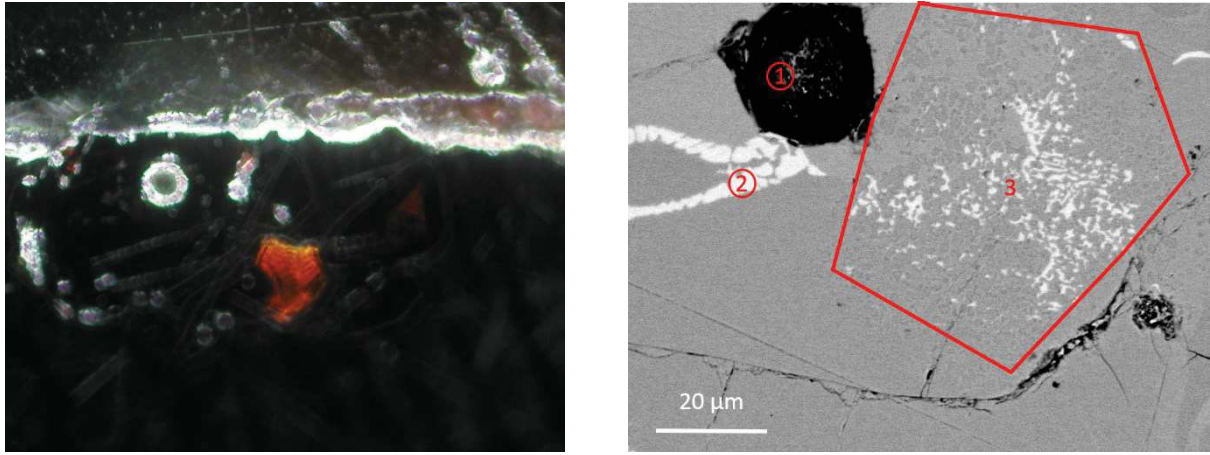


Figure 81 : a) photographie obtenue au microscope optique d'une inclusion de ZnTe (rouge orangée) dans la matrice de ZnSb (noir) sur la bordure d'un lingot. b) image en électrons rétrodiffusés de la partie supérieure du lingot de composition 1 après recuit

4.2.1.3. Mise en évidence du dopage par le tellure

La caractérisation par microsonde de Castaing permet une analyse WDS des lingots. La figure 82 présente une cartographie de la répartition des atomes de tellure, d'antimoine et de zinc dans un échantillon de composition 3 après recuit. Chaque image correspond à un élément. Les zones riches en cet élément apparaissent plus claires. Des aiguilles contenant du tellure (2) et des précipités riches en tellure (1) sont mises en évidence.

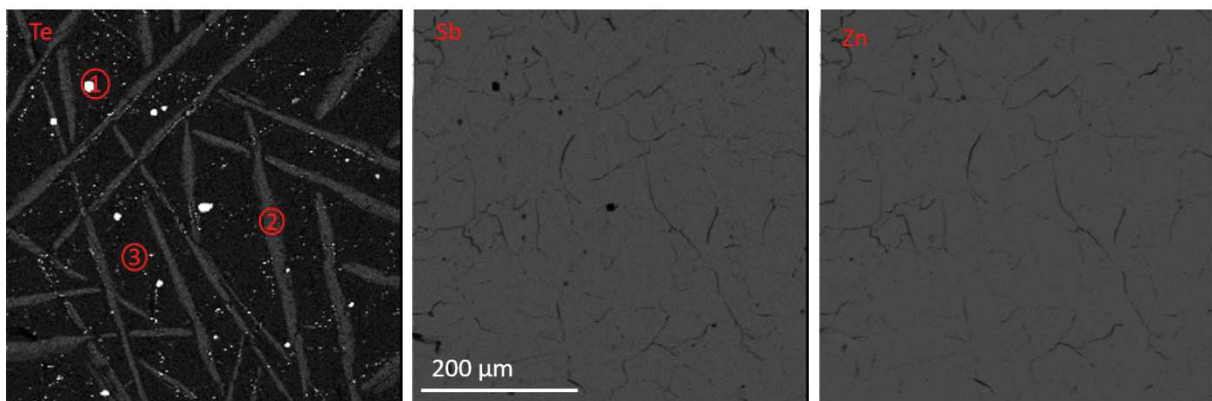


Figure 82 : cartographies de la répartition des atomes de tellure, d'antimoine et de zinc dans un lingot de composition 3 après recuit (les zones claires sur chaque cartographie sont riches en l'élément correspondant)

Les analyses ponctuelles réalisées sur les différentes zones sont présentées tableau 32. On confirme la présence de ZnTe (1) déjà mis en évidence avant recuit par EDS. La phase identifiée en (3) correspond à ZnSb ne contenant pas de tellure. Conformément à ce qui est attendu, un léger déficit en zinc, imputable aux lacunes, apparaît pour le composé non dopé. La composition des aiguilles de ZnSb (2) suggèrent que le dopage se fait en substitution de l'antimoine dans ZnSb et le pourcentage de tellure incorporé coïncide avec la valeur maximale de 0,5 at % Te rapportée dans la littérature pour le dopage de monocristaux [110, 111].

Tableau 32 : compositions déterminées par WDS sur les différentes zones identifiées sur la cartographie figure 82

Zone	% at. Te ⁴ ($\pm 0,06$)	% at. Sb ($\pm 0,84$)	% at. Zn ($\pm 0,37$)
1	50,2 \pm 0,68	0,65	49,15
2	0,47	49,65	49,88
3	0,01	50,53	49,46
Limite de détection	0,09	0,14	0,5

Pour l'ensemble des compositions, des résultats similaires sont observés. Nous sommes donc en présence de trois phases ZnSb, ZnTe et ZnSb :Te. Des traces d'antimoine, comme dans le cas du lingot non dopé peuvent également être mises en évidence. La formation de ZnTe et de ZnSb :Te est observée pour l'ensemble des compositions, avec un taux de dopage voisin de 0,5% at Te.

Pour toutes les compositions, la présence simultanée des trois phases ZnSb, ZnTe et ZnSb_{1-x}Te_x dont les compositions sont alignées sur la conode d'équilibre ZnSb-ZnTe du diagramme ternaire, indique que le système est hors équilibre thermodynamique. De plus, quelque soit le taux de tellure utilisé pour la composition nominale, un dopage avec 0,5 % at de tellure apparait. Ce phénomène, en plus du dopage non uniforme associé à la présence d'aiguilles, pose la question du mécanisme du dopage.

4.2.2. Mécanisme du dopage au tellure

L'influence de différents traitements thermiques a été étudiée afin de permettre la compréhension des phénomènes mis en jeu lors du dopage de ZnSb par le tellure.

4.2.2.1. Influence du traitement thermique

L'influence du traitement thermique est d'abord évaluée en analysant le lingot de composition n°3 après trempe à l'eau. On retrouve, sur les bords du lingot, ZnTe comme dans le cas du lingot recuit. La figure 83 met en évidence les phases en présence dans le reste du lingot : ZnTe, ZnSb, Sb et Zn₄Sb₃. La précipitation et la présence de cristaux de ZnTe dans le liquide à 973 K sont en accord avec la température de fusion élevée de ce matériau, 1563 K. Après la trempe, la phase Zn₄Sb₃ apparait sous formes d'aiguilles comme dans le cas du matériau non dopé figure 57.

⁴ : L'erreur dans le cas de la mesure WDS est calculée pour chaque mesure, une quantité d'élément importante induit une erreur plus importante.

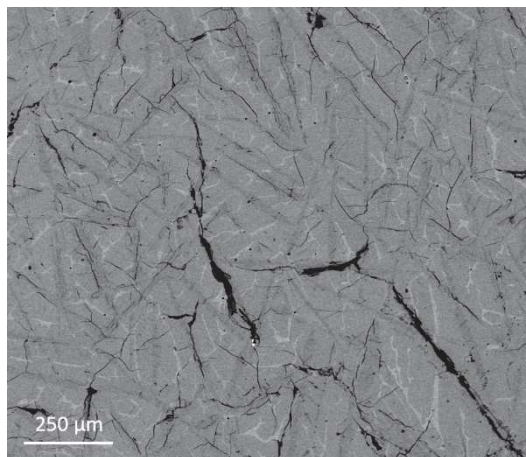


Figure 83 : micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage du lingot de composition 3 après trempe à l'eau

Pour expliquer ce phénomène on réalise à partir de la base de données thermodynamiques utilisée pour le tracé de la section isotherme un calcul basé sur le modèle Scheil-Gulliver [173], figure 84.

Ce modèle permet de simuler le refroidissement d'un liquide. Il se base sur les équilibres solide-liquide décrits dans le diagramme de phases. On suppose également une diffusion dans les solides formés alors que la diffusion est considérée infinie dans le liquide à toutes les températures. Ainsi, toute phase formée persiste jusqu'à la fin du refroidissement et la composition du liquide évolue suivant les équilibres du diagramme de phases.

Ce modèle permet de prédire les phases en présence après un processus de solidification rapide telle qu'une trempe. On constate que ZnTe est présent à 973 K. La seconde phase à précipiter pour les compositions du tableau 30 est ensuite Zn_4Sb_3 . Le liquide s'enrichit alors en antimoine et on forme ZnSb et en fin de refroidissement on forme Sb. Ce calcul, bien qu'il ne prenne pas en compte un dopage éventuel des différentes phases, reproduit assez bien les résultats obtenus.

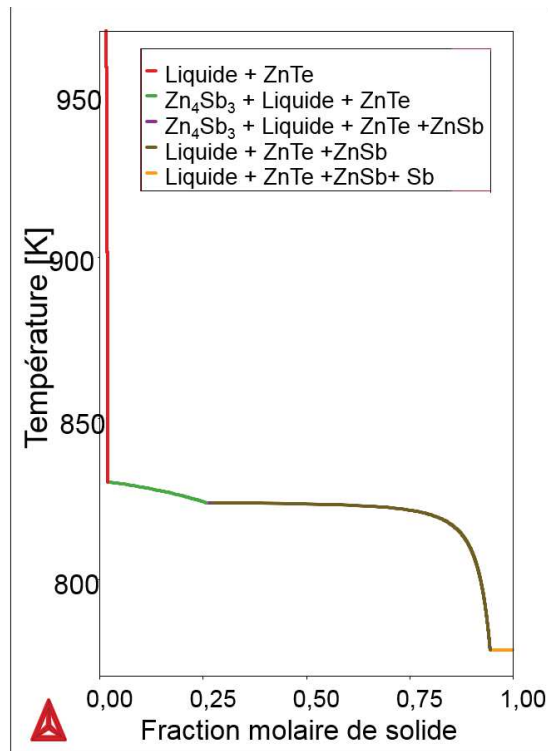


Figure 84 : évolution de la fraction massique de solide lors du refroidissement d'un mélange de composition 3.

La présence de Zn_4Sb_3 résulte de la vitesse de trempe qui n'est pas infinie. La figure 85 présente les micrographies de trois alliages de composition 3 trempés à des vitesses différentes, la vitesse de trempe la plus lente étant obtenue par un refroidissement de l'ampoule dans le four, la vitesse intermédiaire par une trempe à l'air et la vitesse la plus élevée par une trempe à l'eau. Ces micrographies permettent d'illustrer que plus la vitesse de trempe est élevée moins on forme de Zn_4Sb_3 . Il aurait été intéressant de mettre en œuvre une ultra trempe du mélange, pour limiter la formation de cette phase.

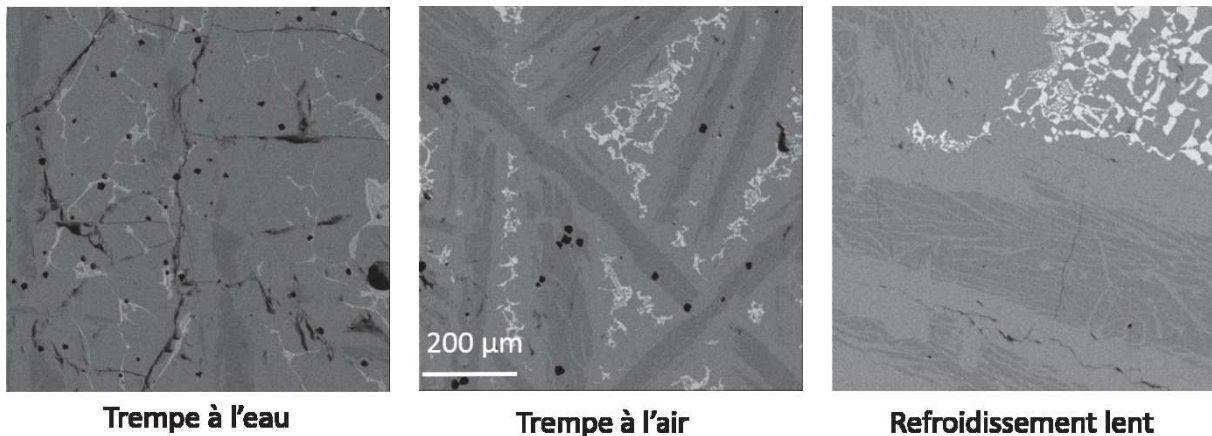


Figure 85 : micrographies de l'alliage de composition 3 pour trois méthodes de trempe utilisées

La forme en aiguilles observée pour la phase minoritaire Zn_4Sb_3 lors d'une trempe rapide est couramment observée dans le cas des composés intermétalliques [174]. On note un changement de forme lorsque le refroidissement est plus lent, on tend vers une structure plus lamellaire.

L'analyse par microsonde du matériau après trempe à l'eau, figure 86, met en évidence ZnTe (1), ZnSb (2), Sb (3) et Zn_4Sb_3 :Te (4). Les analyses ponctuelles tableau 33 confirment le dopage de Zn_4Sb_3 par le tellure. Les mêmes résultats sont obtenus quelle que soit la vitesse de trempe.

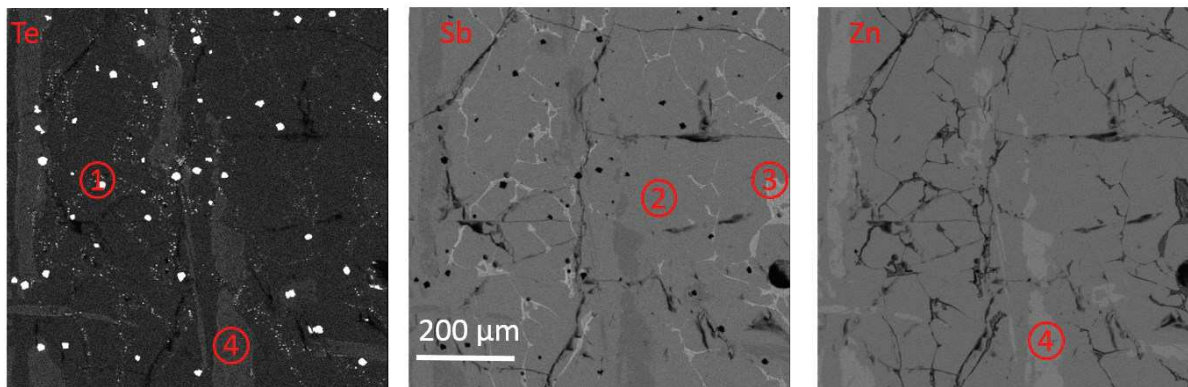


Figure 86 : cartographies de la répartition des atomes de tellure, d'antimoine et de zinc dans le lingot de composition 3 après trempe à l'eau

Tableau 33 : compositions déterminées par WDS sur les différentes zones identifiées sur la cartographie figure 86

Zone	% at. Te ($\pm 0,06$)	% at. Sb ($\pm 0,84$)	% at. Zn ($\pm 0,37$)
1	50,47 \pm 0,68	0,51	49,02
2	0,01	50,58	49,40
3	0,03	98,57	1,40
4	0,32	44,23	55,45
Limite de détection	0,07	0,14	0,5

On observe donc la formation de la phase Zn_4Sb_3 dopée au tellure. Ces résultats sont évoqués dans la littérature. Le possible dopage de Zn_4Sb_3 au tellure a été suggérée suite à des calculs en DFT par Faghaninia *et al.* [112]. Li *et al.* [175] rapportent expérimentalement un dopage de Zn_4Sb_3 au tellure. Cependant, les résultats obtenus par ces auteurs sont sujets à discussion : aucune étude de caractérisation microstructurale ou analyse EDX/WDS n'est présentée dans ces travaux. De plus, l'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de dopage n'est pas significative. Enfin, les propriétés thermoélectriques mesurées pour le matériau non dopé ne sont pas en accord avec les données de la littérature.

Lors du recuit réalisé, des phénomènes comme la ségrégation du zinc au sein de Zn_4Sb_3 et/ou la décomposition de Zn_4Sb_3 en $ZnSb$ et en zinc, [166, 168] permettent comme dans le cas des matériaux non dopés, d'envisager la diffusion du zinc. Comme nous l'avons évoqué, la diffusion du zinc dans $ZnSb$ est liée à un mécanisme de déplacement des lacunes de zinc et la diffusion du tellure est ainsi a priori limitée.

Cette microstructure aciculaire est également observée dans le cas du dopage à l'aluminium en substitution du zinc de $ZnSb$, (cf Annexe 1). La phase Zn_4Sb_3 apparaît dopée à l'aluminium en équilibre avec $ZnSb$ non dopé et $AlSb$ conformément aux résultats obtenus dans la littérature [176, 177]. Le système se trouvant alors à l'équilibre thermodynamique, on n'observe pas d'évolution au cours du recuit. On note que Zhu *et al.* [177] ne mettent pas en évidence de solubilité de l'aluminium dans $ZnSb$, ce qui confirme l'hypothèse que $ZnSb$ ne peut pas être dopé à l'aluminium.

Dans le cas des dopages au titane et à l'yttrium, on observe également la présence de Zn_4Sb_3 après recuit. Dans le cas du titane, l'absence d'antimoine associé à la formation d'une phase ternaire est également mise en évidence. Enfin, dans le cas de l'yttrium le système après recuit est clairement hors équilibre

puisque quatre phases sont mises en évidence. Le temps imparti dans le cadre de cette thèse étant limité, ces résultats n'ont pas été approfondis et donneront lieu à des études ultérieures. Les premiers résultats sont néanmoins reportés en annexe.

4.2.2.2. Influence de l'état liquide

La présence de ZnTe dans le lingot après la trempe et l'absence de dopage de la phase ZnSb pourraient être associées à une inhomogénéité du liquide. En effet, Kostur *et al.* [88] rapportent la formation de clusters de Zn_4Sb_3 à l'état liquide pour une composition $Zn_{50}Sb_{50}$ pour expliquer la cristallisation primaire de Zn_4Sb_3 . Un traitement thermique impliquant un passage prolongé à l'état liquide (120 h) suivi d'une trempe a été réalisé pour évaluer l'effet de la durée du traitement thermique. Le maintien du mélange à l'état liquide induit la formation lors de la trempe d'une phase Zn_4Sb_3 dont les aiguilles s'alignent parallèlement les unes par rapport aux autres, figure 87, ce qui n'est plus valable au cœur du lingot, figure 83. ZnTe (1) et l'antimoine (3) sont également mis en évidence.

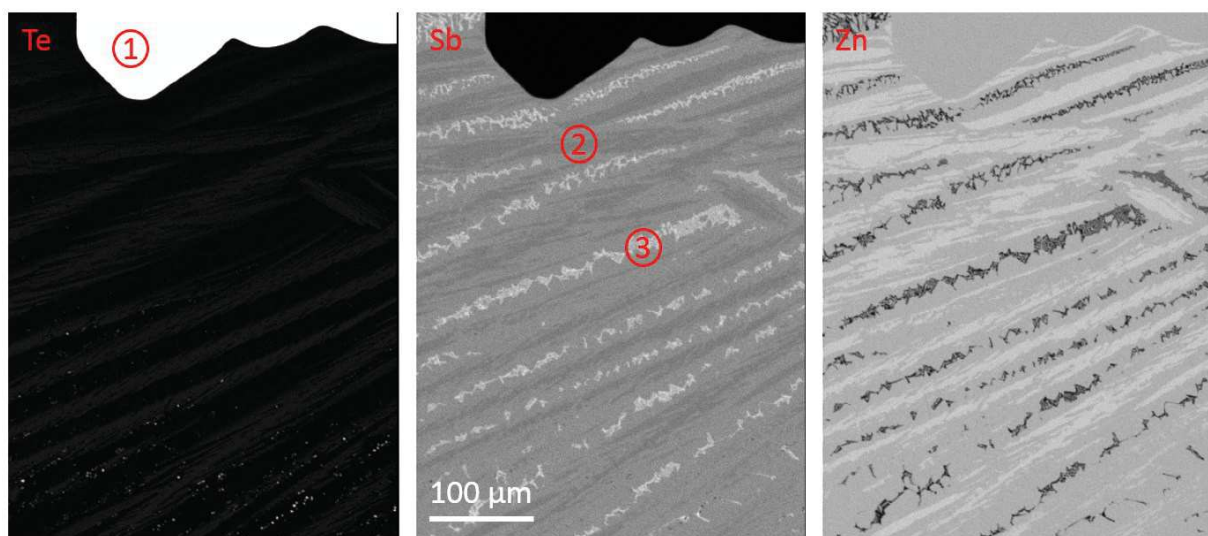


Figure 87 : cartographies de la répartition des atomes de tellure, d'antimoine et de zinc dans un lingot de composition 3 après un maintien 120 h à l'état liquide et une trempe à l'eau

Le phénomène d'alignement constaté est en fait présent sur l'ensemble des lingots étudiés. Ceci peut être attribué à une différence de vitesse de refroidissement entre le cœur et la bordure du lingot. Une seconde illustration de ce phénomène est visible figure 88, qui présente une image en lumière polarisée de la tranche d'un lingot. On constate que les cristallites visibles en bordure du lingot sont sensiblement plus petites que celles se trouvant au cœur.

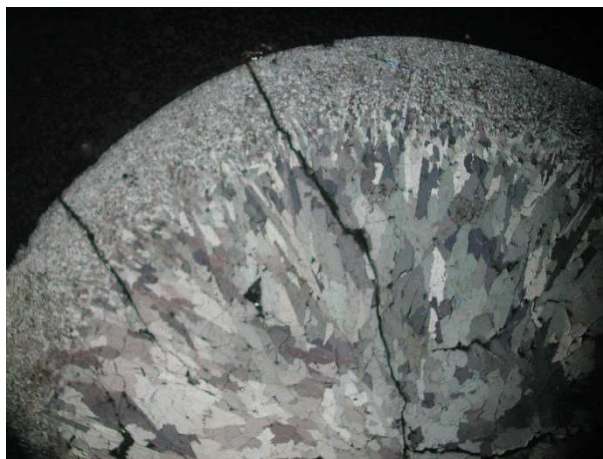


Figure 88 : cliché de microscopie optique en lumière polarisée

L'analyse ponctuelle, tableau 34, met en évidence le dopage de Zn_4Sb_3 par le tellure à un taux égal à 1,44 at % Te.

Tableau 34 : compositions déterminées par WDS sur les différentes zones identifiées sur la cartographie figure 87

Zone	% at. Te ($\pm 0,06$)	% at. Sb ($\pm 0,84$)	% at. Zn ($\pm 0,37$)
1	50,47 \pm 0,68	0,51	49,02
2	1,44	43,14	55,42
3	0	89,37	10,63
Limite de détection	0,06	0,14	0,5

Le recuit permet comme précédemment la diffusion du zinc, figure 89. On constate également l'apparition de nombreuses fissures parallèles à la direction des aiguilles de $ZnSb$ dopées au tellure.

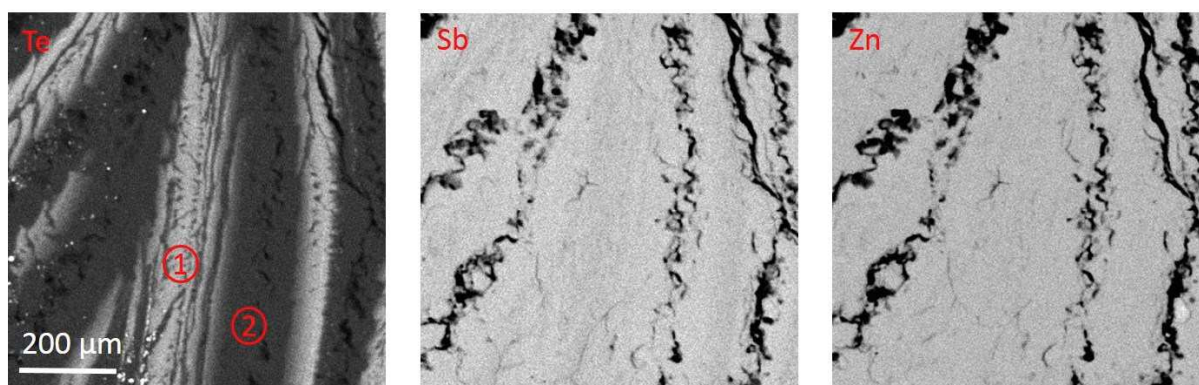


Figure 89 : cartographies de la répartition des atomes de tellure, d'antimoine et de zinc dans le lingot de composition 3 après un maintien 120 h à l'état liquide et une trempe à l'eau suivie d'un recuit de 100 h

La figure 90 présente une micrographie de la bordure du lingot de composition 3 ($Zn_{50}Sb_{49.9}Te_{0.1}$) après un maintien de 120 h à l'état liquide et une trempe à l'eau suivie d'un recuit de 100 h. Cette micrographie permet de mieux visualiser ce phénomène. On observe un ensemble de fissures parallèles les unes aux autres.

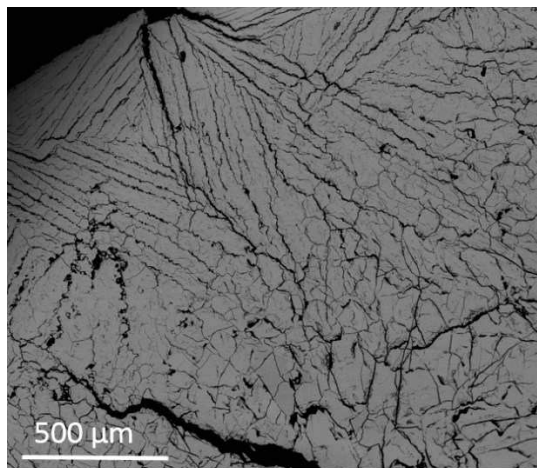


Figure 90 : micrographie de microscopie électronique à balayage de la bordure du lingot de composition 3 après un maintien 120 h à l'état liquide et une trempe à l'eau suivie d'un recuit de 100 h

La différence de coefficients de dilatation entre Sb, ZnSb et Zn₄Sb₃ déterminés respectivement à 10 (MK⁻¹), 10 (MK⁻¹) et 45(MK⁻¹) [166, 178, 179] et la différence de volume induite par la transformation de Zn₄Sb₃ en ZnSb peuvent provoquer des contraintes mécaniques lors du recuit favorisant ainsi l'apparition des fissures. En effet, on passe d'une maille de volume 1,606 nm³ pour Zn₄Sb₃ à 0,389 nm³ dans le cas de ZnSb [27, 81].

L'analyse ponctuelle, tableau 35, indique que le taux de dopage plus important, 1,3 % at. Te, est conservé lors du recuit. Cette valeur élevée permet de clairement statuer sur la substitution de l'antimoine. Nous avons ainsi obtenu un dopage de ZnSb avec 1,3 % atomique de tellure en substitution de l'antimoine.

Tableau 35 : compositions déterminées par WDS sur les différentes zones identifiées sur la cartographie figure 89

Zone	% at. Te (± 0,06)	% at. Sb (± 0,84)	% at. Zn (± 0,37)
1	1,30	49,2	49,50
2	0,05	50,48	55,42
Limite de détection	0,06	0,14	0,5

Un traitement thermique impliquant un temps prolongé à l'état liquide permet un dopage de ZnSb jusqu'à 1,3 % at. de tellure. Un temps à l'état liquide prolongé permet d'atteindre une concentration de tellure plus importante dans Zn₄Sb₃. Ce phénomène pourrait être associé à une diffusion lente du tellure même à l'état liquide.

4.2.2.3. Influence du temps de recuit

Un recuit d'une durée de 1000 h au lieu des 100 h utilisées précédemment a été réalisé pour l'échantillon de composition 3. Les inclusions riches en tellure et les aiguilles, figure 91, correspondant respectivement à ZnTe et à ZnSb dopé au tellure, sont toujours visibles. L'analyse ponctuelle révèle un taux de dopage équivalent à celui obtenu après 100 h : le pourcentage de tellure dans ZnSb s'établit autour de 0,5 % at. On n'observe pas de diffusion supplémentaire du tellure vers ZnSb.

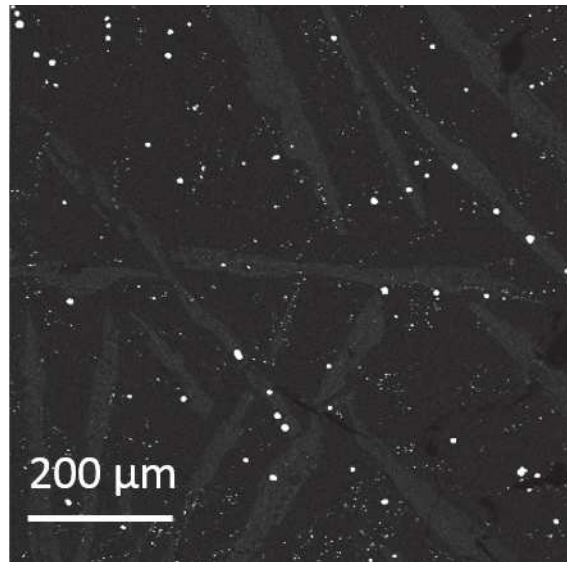


Figure 91 : répartition des atomes de tellure dans un lingot de composition 3 après un recuit de 1000 h

Il apparaît donc que dans le système Zn-Sb-Te la diffusion du zinc conduise au dopage de ZnSb par décomposition de la phase Zn_4Sb_3 dopée. Au cours des essais de recuit, on ne constate pas de diffusion du tellure. Le mécanisme principal de diffusion dans le système semble être celui du zinc qui se fait par les lacunes. Cependant, on ne peut exclure l'influence d'autres mécanismes pouvant limiter la diffusion du tellure tels que : la ségrégation de défauts ou d'impuretés aux joints de grains qui délimitaient l'interface ZnSb/ Zn_4Sb_3 . De plus, la mise en évidence de la diffusion ou non du tellure dans ZnSb lors d'un recuit d'un lingot partiellement dopé peut être difficile. Un faible changement de la taille des aiguilles qui dépend de la vitesse de trempe est trop variable pour être évalué.

4.2.2.4. Diffusion du tellure dans ZnSb

Ainsi, en parallèle de l'influence du temps de recuit sur un lingot, un couple de diffusion constitué de ZnSb et de Te a été réalisé. Un lingot du matériau ZnSb a été réalisé en utilisant le protocole optimisé. La section du lingot a été polie à l'eau à l'aide de papiers abrasifs en carbure de silicium (SiC) de rugosités variables (800, 1200, 2000, 4000 mesh) puis avec des préparations de diamants colloïdaux ($3\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ et $\frac{1}{4}\mu\text{m}$) afin d'obtenir un poli miroir. Un morceau de tellure (Alfa Aesar 99,999 %) a également été poli. Les deux matériaux ont été nettoyés dans un bain à ultrasons avec de l'éthanol avant d'être introduits dans la boîte à gants.

Les faces polies des matériaux ont été mises et maintenues en contact dans un creuset en carbone à l'aide de ressorts. Des morceaux de titane sont introduits dans le creuset comme pièges à oxygène. La figure 92 présente le schéma du dispositif utilisé. Ce dispositif est placé dans un four à 673 K pendant 30 jours. La température choisie est la plus élevée possible pour permettre la diffusion en considérant le point de fusion du tellure de 722,5 K.

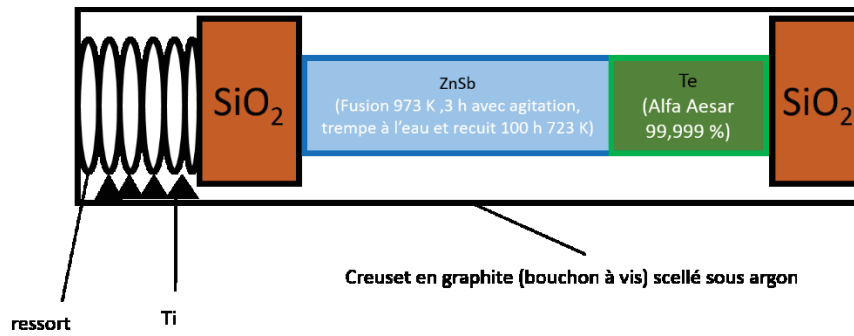


Figure 92 : schéma du dispositif mis en place pour la réalisation d'un couple de diffusion ZnSb-Te

La caractérisation par microscopie électronique à balayage met en évidence la présence de ZnO à l'interface entre le matériau ZnSb et le tellure, tableau 36. C'est une oxydation plus poussée que celle précédemment observée (2,4 % at d'oxygène). Elle peut être due aux conditions de recuit d'une durée de 30 jours dans un creuset en carbone pas totalement étanche.

La micrographie (figure 93) montre la zone d'inter-diffusion entre le tellure et l'alliage ZnSb (zone1). On distingue de nombreuses fissures et porosités à cette interface. La surface à analyser ne remplit pas tous les critères pour une analyse quantitative à la microsonde de Castaing. De plus, il s'agit ici de quantifier l'oxygène qui est un élément léger. Les rayons X émis par les éléments légers sont moins énergétiques, la réabsorption par l'environnement peut facilement altérer le signal. Les analyses WDS sont donc à prendre avec précaution. Néanmoins, on met en évidence la présence d'au moins quatre phases qui peuvent être identifiées comme :

- En zone 1 la phase ZnSb qui est légèrement oxydée, sans que le taux d'oxygène soit singulièrement différent de celui généralement mesuré lors des analyses EDX.
- En zone 2 de l'antimoine où seraient également présents du zinc et de l'oxygène.
- En zone 3 un oxyde mixte de zinc et d'antimoine ne contenant pas de tellure.
- En zone 4 de l'oxyde de zinc contenant de l'antimoine et du tellure.

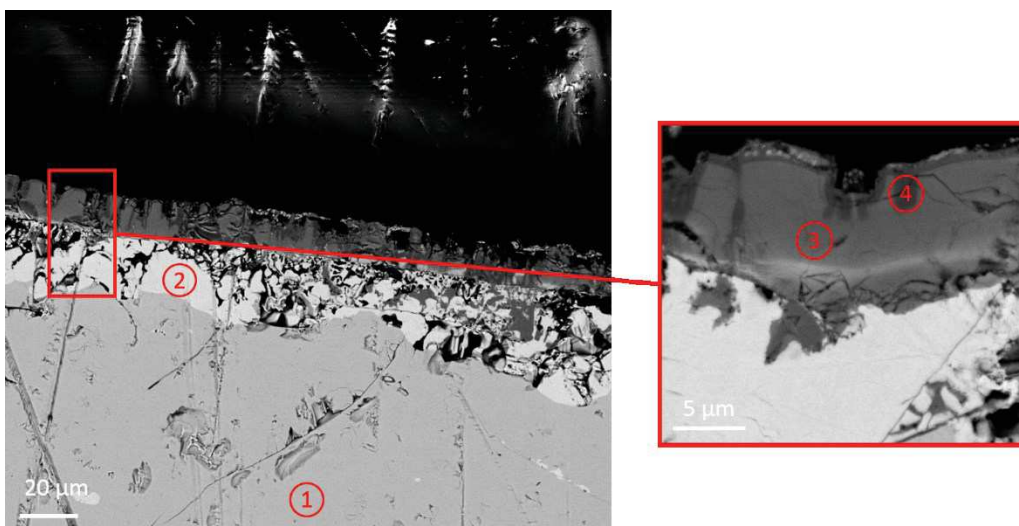


Figure 93 : image de microscopie électronique à balayage de l'interface Te/ZnSb

Aucune investigation poussée sur la nature exacte de la phase présente en zone 3 n'a été réalisée. On note cependant que la stœchiométrie ne s'approche pas de celle reportée pour les oxydes mixtes [180].

En ce qui concerne l'hypothèse de la phase identifiée comme ZnO solubilisant de l'antimoine et du tellure, celle-ci peut être étayée par les résultats disponibles dans la littérature sur le dopage de ZnO par l'antimoine et le tellure. En effet, le dopage de ZnO par le tellure a été rapporté pour un dopage jusqu'à 10 % massique. Dans le cas du dopage de ZnO par l'antimoine par procédés couches minces un dopage jusqu'à 2 %at Sb a été rapporté [181-183].

N.B. : L'identification ne repose que sur la composition déterminée par WDS, les résultats sont à considérer avec précaution.

Tableau 36 : analyses WDS des différentes zones visibles par MEB à l'interface Te/ZnSb

Zone	% at. Te ($\pm 0,04$)	% at. Sb ($\pm 0,84$)	% at. Zn ($\pm 0,37$)	% at. O ($\pm 0,03$)
1	0	49,44	47,21	3,35
2	0,02	94,35	2,54 ($\pm 0,04$)	3,09
3	0,04	39,92	32,68	27,36
4	3,04	10,63	41,15	45,18
Limite de détection	0,04	0,08	0,02	0,04

4.2.2.5. Discussion

On observe, lors des essais de dopage de ZnSb par le tellure, en substitution de l'antimoine, un mécanisme particulier conduisant à un dopage de ZnSb. Lors de la trempe, la formation inévitable de Zn_4Sb_3 s'accompagne du dopage de cette phase. On forme également, pour toutes les compositions envisagées, la phase ZnTe thermodynamiquement favorisée par son enthalpie de formation très négative. On obtient alors un lingot polyphasé contenant Zn_4Sb_3 :Te, ZnSb, ZnTe.

On note également que le taux de dopage initial de la phase Zn_4Sb_3 est variable en fonction du traitement thermique, et plus particulièrement de la durée pendant laquelle le mélange est conservé à l'état liquide. Cette constatation peut être expliquée si on considère le phénomène de formation de clusters de Zn_4Sb_3 dans le liquide. Des trempes depuis des températures différentes pourraient permettre de vérifier cette hypothèse.

Le recuit du lingot conduit, par un mécanisme de décomposition de Zn_4Sb_3 et par la migration du zinc via un mécanisme lacunaire, à la formation d'une phase ZnSb:Te qui coexiste avec ZnSb. L'origine de ce phénomène peut être la faible vitesse de diffusion du tellure dans ZnSb ou d'autres mécanismes limitant la diffusion du tellure. Un recuit prolongé de 1000 h ne permet pas une diffusion accrue de cette espèce. Il s'agit vraisemblablement d'un système hors équilibre cinétiquement bloqué par la non diffusion du tellure.

4.2.1. Mesure du coefficient de Seebeck résolue spatialement

Si on se réfère à la littérature [110, 111, 142] et aux calculs réalisés par Kinga Niedziolka [1] le dopage par le tellure de ZnSb peut conduire à l'obtention d'un semiconducteur de type n. Une analyse macroscopique du coefficient de Seebeck, par la méthode de « la pointe chaude » sur le lingot recuit a permis de constater que l'échantillon est dans sa globalité de type p. Il est toutefois possible qu'il s'agisse d'un effet de moyenne et que les zones dopées soient effectivement de type n. Dans le cadre d'une collaboration avec le Dr. Pawel Ziolkowski du DLR, Institute of Materials Research à Cologne (Allemagne) dirigé par le

Professeur Wolf Eckhard Müller, nous avons pu utiliser la méthode PSM (*Potential Seebeck Microprobe*) qui permet une analyse résolue spatialement du coefficient de Seebeck.

Cette étude se fait en plusieurs étapes :

- la première étape consiste à réaliser l'analyse PSM sur la surface polie du lingot
- le lingot est ensuite caractérisé par microscopie électronique à balayage afin de localiser la zone analysée
- une zone proche de la zone analysée est caractérisée par microsonde de Castaing.

Les figures 94 et 95 présentent les analyses PSM, MEB et EPMA d'un même échantillon de composition n° 3 après recuit. L'analyse EPMA a été réalisée sur une zone directement adjacente à la zone analysée par PSM. En effet, l'état de surface après cette dernière analyse est perturbé et il est nécessaire de se déplacer pour réaliser une analyse microstructurale fiable.

Trois zones sont ainsi mises en évidence :

- la zone (1) qui affiche un coefficient de Seebeck très variable entre -60 et $180 \mu\text{V.K}^{-1}$ qui correspond à une aspérité visible sur les clichés en électrons secondaires et rétrodiffusés de microscopie électronique à balayage.
- La zone (2) où le coefficient de Seebeck est homogène et prend une valeur proche de $40 \mu\text{V.K}^{-1}$. Ces zones correspondent à l'antimoine visible sur l'image en électrons rétrodiffusés. De plus, la valeur de $40 \mu\text{V.K}^{-1}$ est conforme à celles reportées dans la littérature pour l'antimoine pur [184].
- Dans la zone (3) le coefficient de Seebeck se situe autour de $380 \mu\text{V.K}^{-1}$, valeur conforme à la gamme de coefficient de Seebeck observé pour ZnSb. On distingue, identifiées par des flèches, des zones en forme d'aiguilles dont le coefficient de Seebeck semble inférieur et prend une valeur autour de $280 \mu\text{V.K}^{-1}$. Ces zones parallèles aux zones contenant l'antimoine correspondent aux aiguilles dopées au tellure.

La résolution latérale pour la mesure du coefficient de Seebeck par cette méthode est de $10 \mu\text{m}$ [141]. Les aiguilles ont une dimension approximative de $25 \times 300 \mu\text{m}^2$, elles peuvent donc effectivement être mises en évidence par cette méthode.

Il semble donc que le dopage au tellure ait une influence faible sur la valeur du coefficient de Seebeck. Le changement de signe observé dans le cas des monocristaux dopés au tellure n'est pas visible ici. Cependant, l'effet donneur du tellure constaté par Kostur *et al.* [88, 106] est confirmé.

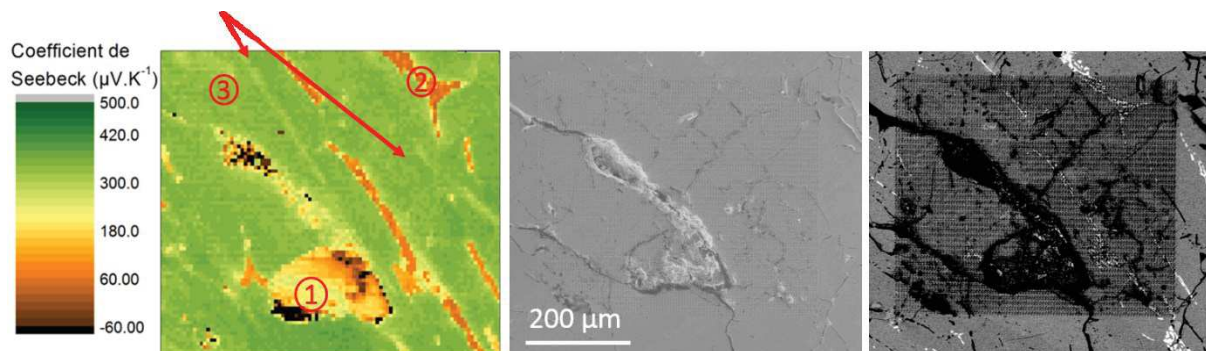


Figure 94 : répartition spatiale du coefficient de Seebeck et images en électrons secondaires et rétrodiffusés dans un échantillon de composition 3 après recuit.

N.B. : On observe sur l'image d'électrons rétrodiffusés une zone sombre, celle-ci correspond à la zone analysée par PSM. Cette analyse engendre des aspérités de surface rendant l'imagerie et l'analyse difficiles dans la même zone.

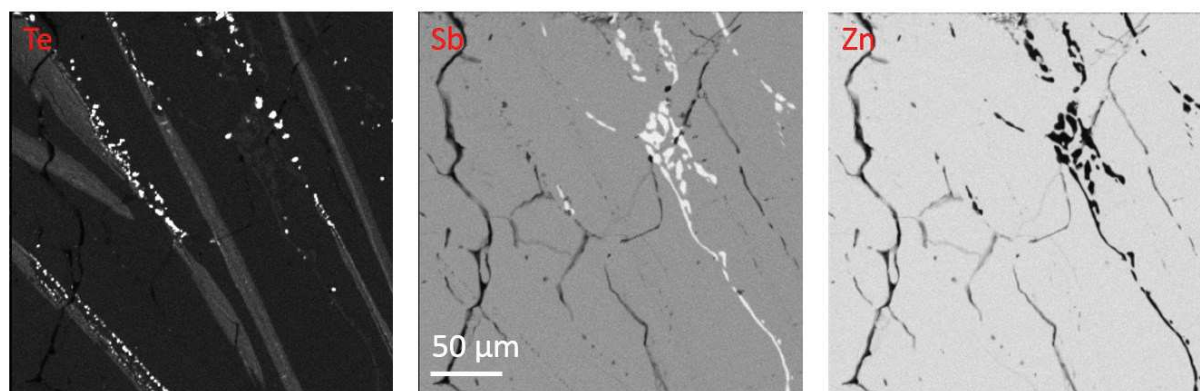


Figure 95 : répartition des atomes de tellure, d'antimoine et de zinc dans un lingot de composition 3 après recuit

On constate dans le cas de l'échantillon analysé ici la présence relativement importante d'antimoine après recuit alors que pour un lingot de même composition (figure 82) seules quelques traces d'antimoine étaient visibles. La présence d'antimoine en plus grande quantité est attribuée à une perte de zinc plus importante, lors du scellement de l'ampoule, dans le cas de ce lingot. Cela témoigne de la grande sensibilité de ce système aux faibles écarts de stœchiométrie.

4.2.2. Dopage de ZnSb au tellure : méthode de Bridgman

Lors des essais de dopage du matériau polycristallin ZnSb par le tellure, nous avons mis en évidence la formation d'une phase ZnSb dopée au tellure dont le coefficient de Seebeck varie très peu par rapport au matériau non dopé. Il est important de rappeler que dans le cas des calculs réalisés par Kinga Niedziolka et à chaque fois que le dopage de type n a été mis en évidence, il s'agissait de monocristaux exempts de défauts.

La synthèse monocristalline du matériau par le procédé de type Bridgman a été mise en œuvre. La composition envisagée est $\text{Zn}_{0,46}\text{Sb}_{0,5322}\text{Te}_{0,0078}$. Le taux de dopage au tellure correspond à celui utilisé lors des modélisations [1]. L'excès d'antimoine doit permettre la cristallisation primaire de ZnSb. En effet, figure 96, lors du refroidissement lent de 853 K à 773 K à une vitesse de $0,2 \text{ K.h}^{-1}$, en plus de la

formation de ZnTe, on s'attend pour cette composition à observer la formation de ZnSb, le liquide s'enrichissant en antimoine, avec en fin de processus, la formation de l'eutectique « ZnSb+Sb ».

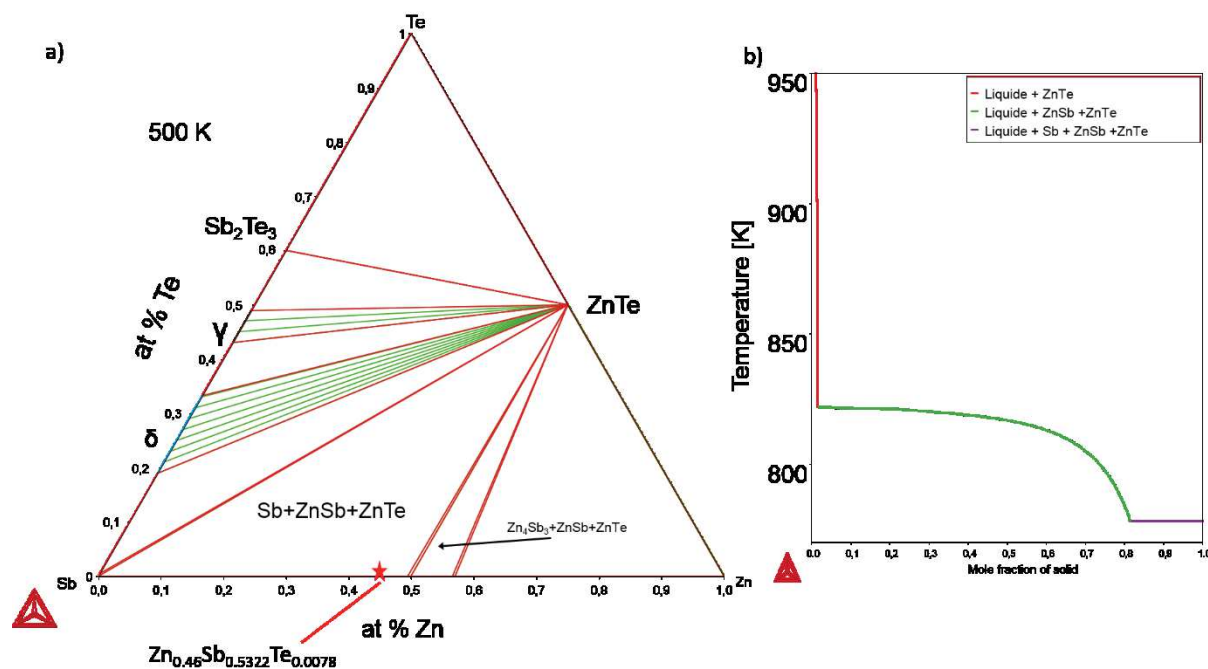


Figure 96 : a) isotherme à 500 K du diagramme ternaire Zn-Sb-Te b) calcul de Scheil-Gulliver pour la composition utilisée pour la synthèse par la méthode de Bridgman.

L'objectif est d'obtenir en « tête » de lingot un ou plusieurs monocristaux de taille suffisante pour être caractérisé par diffraction des rayons X et d'un point de vue thermoélectrique.

4.2.2.1. Observation macroscopique

Le lingot obtenu, figure 97, présente trois zones visibles à l'œil nu. On distingue sur la partie inférieure, présents en périphérie de l'ampoule, des cristaux de couleur rouge orangée typique de ZnTe.

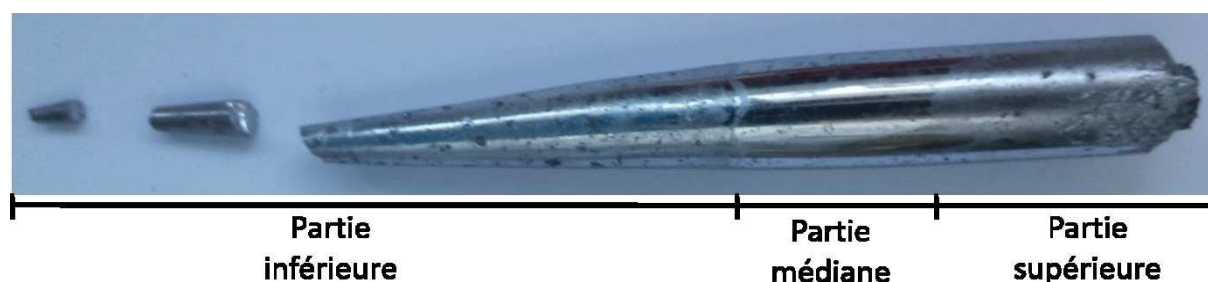


Figure 97 : lingot obtenu par le procédé Bridgman

4.2.2.2. Caractérisation microstructurale par microsonde de Castaing (EPMA)

La caractérisation par microsonde de Castaing des trois parties a été effectuée. La figure 98 présente les cartographies du tellure, du zinc et de l'antimoine dans une section de la partie inférieure. Contrairement à ce qui était attendu pour un mélange contenant 46 % at. de zinc, la phase majoritaire dans cette partie du lingot est identifiée par WDS, tableau 37, comme Zn_4Sb_3 dopé au tellure. On observe également la phase ZnSb dopée au tellure, avec un pourcentage comparable à celui précédemment observé après transformation de $Zn_4Sb_3:Te$ en $ZnSb:Te$ par diffusion dans le polycristal.

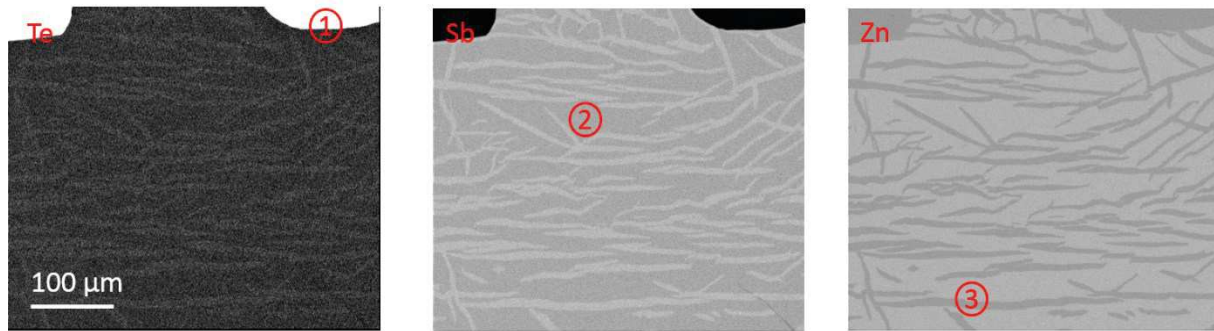


Figure 98 : répartition des atomes de tellure, d'antimoine et de zinc dans la partie inférieure du lingot obtenu par la méthode de Bridgman

Tableau 37 : compositions déterminées par WDS sur les différentes zones identifiées sur la cartographie figure 98

Zone	% at. Te ($\pm 0,08$)	% at. Sb ($\pm 0,84$)	% at. Zn ($\pm 0,37$)
1	50,24 \pm 0,67	0,66	49,1
2	0,42	43,92	55,66
3	0,47	49,64	49,89
Limite de détection	0,09	0,14	0,07

La figure 99 présente les cartographies du tellure, du zinc et de l'antimoine dans une section de la partie médiane. On identifie par WDS, tableau 38, les phases ZnSb et Zn₄Sb₃ non dopées, la phase Zn₄Sb₃ étant toujours la phase majoritaire.

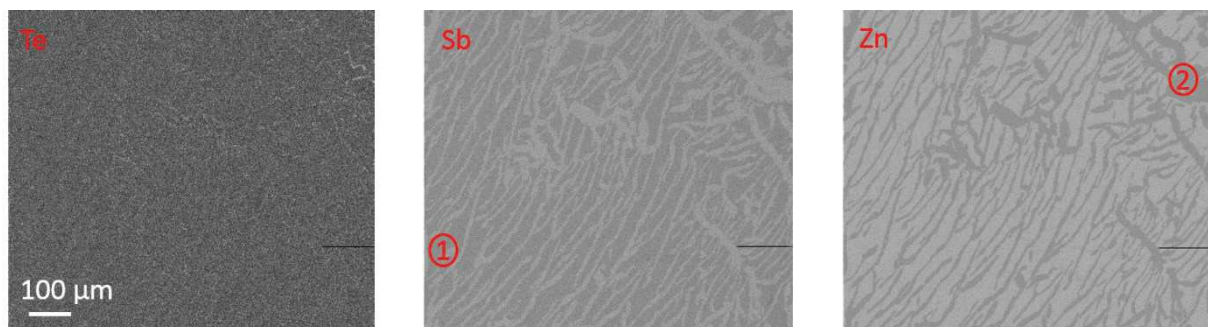


Figure 99 : répartition des atomes de tellure, d'antimoine et de zinc dans la partie médiane du lingot obtenu par la méthode de Bridgman

Tableau 38 : compositions déterminées par WDS sur les différentes zones identifiées sur la cartographie figure 99

Zone	% at. Te ($\pm 0,07$)	% at. Sb ($\pm 0,84$)	% at. Zn ($\pm 0,37$)
1	0,05	43,62	56,32
2	0,02	49,85	50,12
Limite de détection	0,09	0,14	0,07

La figure 100 présente les cartographies du tellure, du zinc et de l'antimoine dans la section supérieure. On retrouve tableau 39 les phases ZnSb non dopées et l'antimoine. La structure de l'eutectique est également clairement visible entre de gros grains de ZnSb, zone 2.

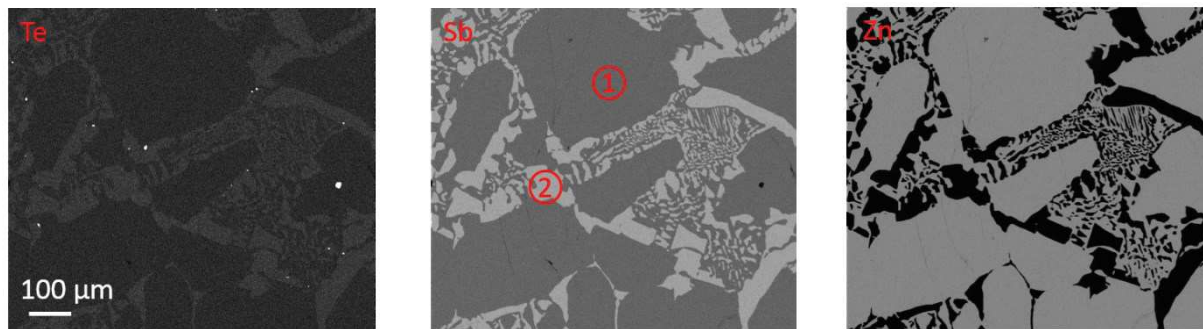


Figure 100 : répartition des atomes de tellure, d'antimoine et de zinc dans la partie supérieure du lingot obtenu par la méthode de Bridgman

Tableau 39 : compositions déterminées par WDS sur les différentes zones identifiées sur la cartographie figure 100

Zone	% at. Te ($\pm 0,07$)	% at. Sb ($\pm 0,84$)	% at. Zn ($\pm 0,37$)
1	0,05	43,62	56,32
2	0,02	99,58	0,39
Limite de détection	0,08	0,14	0,07

4.2.2.3. Discussion

Le lingot obtenu après la synthèse par la méthode de Bridgman ne présente pas de caractère monocristallin et la nature des phases en présence ne correspond pas à ce qui était attendu. La composition nominale $\text{Zn}_{0,46}\text{Sb}_{0,5322}\text{Te}_{0,0078}$ ne devrait pas conduire à la formation de Zn_4Sb_3 comme phase majoritaire dans la partie inférieure du lingot.

Plusieurs hypothèses permettraient d'expliquer la formation de Zn_4Sb_3 :

- Une perte d'antimoine importante s'est produite par vaporisation lors du scellement de l'ampoule
- Le liquide dans l'ampoule n'est pas homogène et une ségrégation verticale induit une concentration en zinc plus importante sur la partie inférieure, l'inhomogénéité du liquide ayant été mise en évidence lors de la synthèse des polycristaux.
- La présence de tellure induit la formation des phases observées.

Nous avons pu très rapidement statuer sur le rôle du tellure dans ce comportement. Nous avons synthétisé par solidification un lingot de composition $\text{Zn}_{0,46}\text{Sb}_{0,54}$. Les conditions de synthèse ont été choisies afin de se rapprocher au maximum du traitement utilisé lors de la synthèse de Bridgman : le mélange a été porté à l'état liquide pendant 100 h avant un refroidissement lent à 60 K.h^{-1} . La caractérisation par microscopie électronique à balayage présentée, figure 101, met en évidence la présence de Zn_4Sb_3 (1), de ZnSb (2) et d'antimoine (3).

La formation de Zn_4Sb_3 n'est donc pas liée à la présence de tellure.

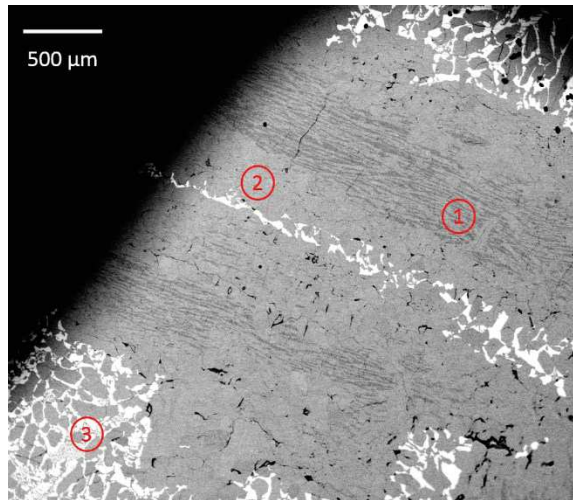


Figure 101 : image obtenue au microscope électronique à balayage d'un lingot de composition $Zn_{0,46}Sb_{0,54}$ après un refroidissement lent

Si on considère le diagramme de phases et la composition utilisée, figure 102, il semble que la composition du liquide en équilibre à l'invariant péritectique, estimée à 48 % sur le diagramme de phases optimisé de Zn-Sb, ne décrit pas correctement la réalité. En effet, pour la composition étudiée, selon le diagramme, on devrait observer une cristallisation primaire de ZnSb en mélange avec un liquide de composition eutectique. La cristallisation du mélange $(ZnSb + Sb)_{eutectique}$ se produit lorsque la température atteint celle de l'invariant eutectique. On met ainsi en évidence une possibilité que le diagramme de phases de Zn-Sb bien qu'étudié depuis de nombreuses années ne soit pas complètement et parfaitement établi au niveau de la péritexie.

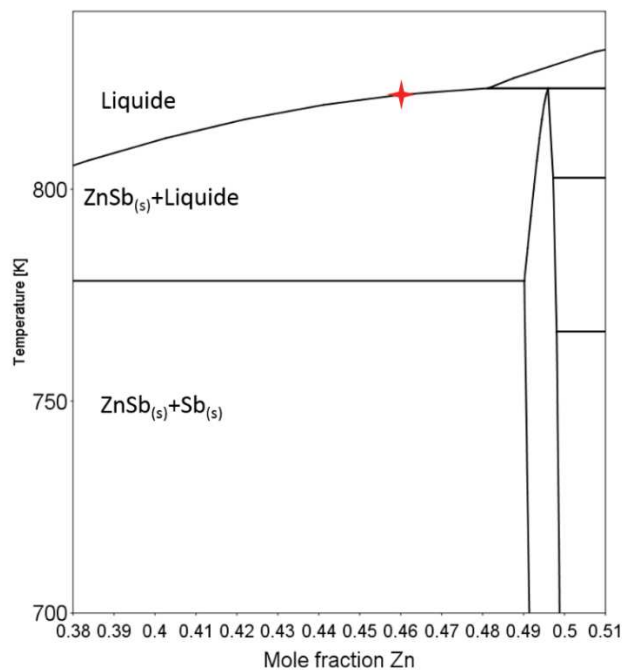


Figure 102 : diagramme de phases du Système Zn-Sb ; (*) marqueur de la composition étudiée.

D'autre part, on observe dans ce cas la formation de ZnSb dopé par le tellure dans la partie inférieure du lingot. Le traitement thermique particulier pourrait être à l'origine de la formation de cette phase. En effet, en considérant les résultats obtenus pour la composition $Zn_{0,46}Sb_{0,54}$ on peut supposer que seul Zn_4Sb_3 se forme dans la partie inférieure du lingot. Du liquide présent entre les grains peut alors être piégé,

sa composition évoluant au fur et à mesure de la cristallisation de Zn_4Sb_3 vers l'eutectique. Les conditions de température sont telles que cette partie du lingot subit un traitement thermique correspondant à un recuit entre 820 K (la température du péritectique selon Liu *et al.* [81]) et 772 K la température de l'eutectique pendant 200 h environ. On peut alors envisager la diffusion de l'antimoine présent dans le liquide avoisinant ce qui conduit à la formation de ZnSb dopé au tellure.

4.2.2.4. Mesure du coefficient de Seebeck résolue spatialement

Le matériau synthétisé par la technique Bridgman présente la particularité, sur la partie inférieure, d'une répartition homogène du tellure dans les phases ZnSb et Zn_4Sb_3 contrairement au matériau obtenu par solidification. Nous avons donc dans ce cas procédé à la mesure du coefficient de Seebeck résolue spatialement. Les deux phases se distinguent par la valeur de leur coefficient de Seebeck : $100 \mu V.K^{-1}$ pour Zn_4Sb_3 et $300 \mu V.K^{-1}$ pour ZnSb. Comme dans le cas des matériaux polycristallins, on ne constate pas de changement de signe, figure 103.

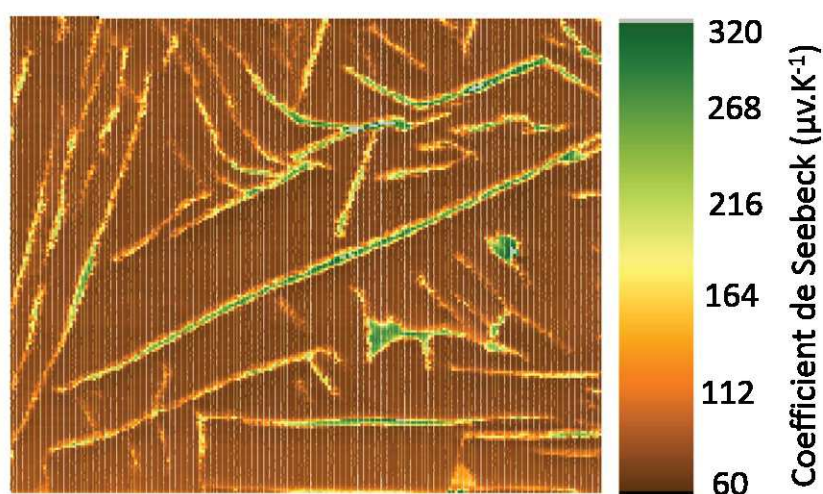


Figure 103 : répartition spatiale du coefficient de Seebeck dans la partie inférieure du lingot « Bridgman »

4.2.3. Stabilité thermodynamique des défauts associés à la structure ZnSb

L'ensemble des expériences réalisées met en évidence deux points :

- Lorsque ZnSb contient du tellure, le matériau est de type p. De plus, la variation du coefficient de Seebeck observé par rapport au matériau non dopé est faible.
- Par solidification, le dopage de ZnSb par le tellure est le résultat d'un dopage préalable de Zn_4Sb_3 .

Ces résultats sont en contradiction avec les calculs *ab initio* réalisés jusqu'à présent sur monocristaux et à 0 K. Afin de se rapprocher des conditions expérimentales, de nouveaux calculs en DFT ont été réalisés par Alexandre Berche (MESO-ICGM) en considérant l'impureté la plus probable : l'oxygène. Ces calculs sont réalisés de manière analogue à ceux réalisés par Kinga Niedziolka [1] présentés au chapitre 2.5.1.2.g. Cependant, l'étude de l'association de défauts dans la maille cristalline a été réalisée au moyen de la méthode SQS (Special Quasirandom Structures) qui permet de considérer la configuration la plus aléatoire pour une concentration de défauts donnée [185]. En effet, lorsque plusieurs défauts sont présents dans la maille, le problème est de savoir comment ils s'agencent les uns par rapport aux autres.

Le tableau 40 présente les principaux résultats obtenus. Dans ce tableau sont données en fonction du type de défauts, l'enthalpie de formation et la différence d'enthalpie de formation entre deux configurations possibles :

- La configuration «solution solide » qui correspond à la formation d'une solution solide dont la composition est indiquée.
- La configuration « domaine multiphasé » qui, par opposition, correspond au cas où il n'existe pas de solubilité du défaut dans la structure.

Les différents types de défauts et association de défauts que l'on envisage dans la structure de ZnSb sont :

- la lacune de zinc : V_{Zn}
- l'oxygène en substitution de l'antimoine : O_{Sb}
- l'oxygène en position interstitielle : O_i
- le tellure en substitution de l'antimoine : Te_{Sb}

Cette méthodologie présente l'avantage de prendre en compte les différentes phases qui peuvent se former, particulièrement la phase ZnTe qui a été observée expérimentalement. La différence des énergies de formation entre les deux configurations permet de déterminer quel cas est le plus favorable.

On retrouve sur la première ligne du tableau 40 le résultat obtenu sur la lacune de zinc qui est considérée dans la littérature comme le défaut le plus stable [76, 112]. Cependant, on constate que le défaut O_{Sb} est beaucoup plus stable que la lacune et ce, dès 0 K. Ce résultat suggère que le dopage de ZnSb par l'oxygène est un phénomène prépondérant. La vérification expérimentale de ce dernier point implique la mise en œuvre d'un protocole plus lourd faisant intervenir de l'hydrogène lors de la synthèse pour supprimer toute trace d'oxygène.

On retrouve également que les défauts Te_{Sb} et $(Te_{Sb} + V_{Zn})$ sont relativement stables par rapport à la lacune de zinc à 0 K et sont donc probables à plus haute température du fait de l'agitation thermique. Néanmoins, pour l'ensemble des associations de défauts d'oxygène et de tellure (6 dernières lignes du tableau 40), on constate une différence d'énergie supérieure à 1,5 kJ/mol ce qui exclut la possibilité d'un tel dopage. Dans le modèle utilisé, la présence simultanée de tellure et d'oxygène conduirait plus favorablement à la formation de ZnSb, Zn, ZnO, et ZnTe qu'à la formation d'une solution solide.

Tableau 40 : enthalpies de formation à 0 K pour différentes associations de défauts

Type de défaut	Solution solide	Domaine multiphasé	$\Delta_f H$ (formule) (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_f H$ (domaine multiphasé) (kJ.mol ⁻¹)	ΔE (kJ.mol ⁻¹)
V _{zn}	Sb ₆₄ Zn ₆₃	Sb+ZnSb	-2,48	-3,04	0,56
O _{sb}	O ₁ Sb ₆₃ Zn ₆₄	Sb+ZnSb+Zn O	-5,55	-5,39	-0,16
O _i	O ₁ Sb ₆₄ Zn ₆₄	Sb+ZnSb+Zn O	-4,53	-5,35	0,82
O _i ; O _{sb}	O ₂ Sb ₆₂ Zn ₆₄	Zn+ZnSb+Zn O	7,24	-7,72	0,48
V _{zn} ; O _i	O ₁ Sb ₆₄ Zn ₆₃	Sb+ZnSb+Zn O	-0,81	-5,34	4,53
V _{zn} ; O _{sb}	O ₁ Sb ₆₃ Zn ₆₃	Sb+ZnSb+Zn O	-2,56	-5,38	2,82
O _{sb} ; V _{zn} ; O _i	O ₂ Sb ₆₃ Zn ₆₃	Sb+ZnSb+Zn O	-3,66	-7,67	4,01
Te _{sb}	Sb ₆₃ Zn ₆₄ Te ₁	ZnSb+ZnTe	-2,98	-3,73	0,75
V _{zn} ; Te _{sb}	Sb ₆₃ Zn ₆₃ Te ₁	ZnSb+ZnTe+S b	-2,79	-3,7	0,92
O _{sb} ; Te _{sb}	O ₁ Sb ₆₂ Zn ₆₄ Te ₁	ZnSb+Zn+Zn O+ZnTe	-3,67	-6,05	2,37
O _i ; Te _{sb}	O ₁ Sb ₆₃ Zn ₆₄ Te ₁	ZnSb+Sb+Zn O+ZnTe	-4,33	-6,00	1,67
O _{sb} ; O _i ; Te _{sb}	O ₂ Sb ₆₂ Zn ₆₄ Te ₁	ZnSb+Sb+Zn O+ZnTe	-5,05	-8,31	3,26
V _{zn} ; O _i ; Te _{sb}	O ₁ Sb ₆₃ Zn ₆₃ Te ₁	ZnSb+Sb+Zn O+ZnTe	-4,08	-6,00	1,92
V _{zn} ; O _{sb} ; Te _{sb}	O ₁ Sb ₆₂ Zn ₆₃ Te ₁	ZnSb+Sb+Zn O+ZnTe	-3,57	-6,05	2,47
V _{zn} ; O _i ; O _{sb} ; Te _{sb}	O ₂ Sb ₆₂ Zn ₆₃ Te ₁	ZnSb+Sb+Zn O+ZnTe	-4,86	-8,33	3,47

Ces résultats, en plus de ceux obtenus par Faghaninia [112], pourraient permettre d'expliquer partiellement ce que nous observons expérimentalement. En effet, lors de la synthèse des matériaux dopés, on forme la phase Zn₄Sb₃ dopée comme le suggèrent les calculs de Faghaninia [112].

En parallèle on n'observe pas la formation de ZnSb dopé sauf dans le cas du matériau obtenu par la méthode de Bridgman, ni de diffusion du tellure dans ZnSb. Un effet stérique peut être à l'origine de la faible vitesse de diffusion du tellure mais on peut également envisager, considérant les conditions expérimentales, que la présence d'oxygène dans ZnSb empêche la diffusion du tellure.

Les résultats des nouveaux calculs réalisés peuvent de plus être comparés aux résultats obtenus pour les monocristaux. L'importance de la présence d'oxygène sur les propriétés du matériau dopé a été établie

par Abou zeid *et al.* [110, 111] et Muller *et al.* [105]. Ils constatent un dopage n par le tellure uniquement en cas de traitement par l'hydrogène. De plus, les matériaux dopés stockés à l'air ne sont pas stables. On peut évoquer pour expliquer ce dernier phénomène l'apparition de défauts oxygène (O_i et O_{Sb}) plus stables que le défaut Te_{sb} .

4.3. Frittage des matériaux

Les performances d'un matériau thermoélectrique dépendent de plusieurs critères :

- la nature des phases en présence
- la densité du matériau qui influence les valeurs des conductivités électrique et thermique à cause des nombreuses interfaces induites par la porosité [136]
- Les propriétés mécaniques des matériaux : ceux-ci doivent résister au stress mécanique induit par la dilatation thermique mais aussi par les sollicitations extérieures, les vibrations dans le cas de systèmes embarqués par exemple.

Les différents matériaux qui ont été obtenus sous forme de lingots présentent des fissures, de la porosité et des propriétés mécaniques qui ne permettent ni la découpe d'éprouvettes de mesure ni la mesure des propriétés thermoélectriques. La mise en forme des matériaux obtenus en vue de leur caractérisation a été réalisée par SPS.

Comme nous l'avons déjà évoqué, au chapitre 2.5.3.2, la problématique de la densification est d'obtenir une densité supérieure à 95 % en conservant la pureté du matériau. Différents paramètres peuvent influencer la densification et la pureté :

- les cycles de pression et de température appliqués au matériau. Dans le cas de ZnSb, si la température atteint 770K correspondant à l'invariant eutectique, il peut y avoir formation de liquide en cas de présence de trace d'antimoine dans le matériau.
- la taille des particules utilisée pour le frittage : une distribution multimodale doit permettre un meilleur réarrangement des grains et une meilleure densification [186].

Nous aborderons, dans une première partie, l'optimisation des conditions de densification du matériau ZnSb puis nous étudierons l'influence de la distribution granulométrique. Enfin, nous traiterons le cas du matériau dopé au tellure. Notre objectif est d'obtenir un matériau avec une densité et une pureté les plus importantes possibles. Pour des contraintes de temps, nous n'avons pu étudier l'influence de l'ensemble des paramètres de frittage SPS sur les propriétés thermoélectriques.

4.3.1. Détermination des paramètres de frittage

Le matériau ZnSb obtenu est broyé dans un mortier en agate et tamisé afin de limiter la présence d'agglomérats. Deux lots sont créés avec l'objectif initial de réaliser une distribution bimodale, pouvant conduire à une meilleure densification [186]. Le premier lot correspond à la poudre tamisée entre 45 et 90 μm et le second lot correspond à la poudre tamisée en dessous de 25 μm .

La distribution granulométrique pour ces deux poudres est présentée figures 104 et 105. On constate que les deux poudres ne possèdent pas de distribution suivant une « loi normale » :

- Pour la poudre tamisée entre 45 et 90 μm figure 104 : 15 % des particules ont une taille inférieure à 17 μm et le reste est centré sur 70 μm . Nous désignerons par la suite ces particules comme « grosses particules »
- Pour la poudre tamisée en dessous de 25 μm , figure 105 : une seule population avec une large distribution de tailles, légèrement asymétrique où 65 % des particules ont une taille inférieure à 11 μm . Nous désignerons par la suite ces particules comme « petites particules »

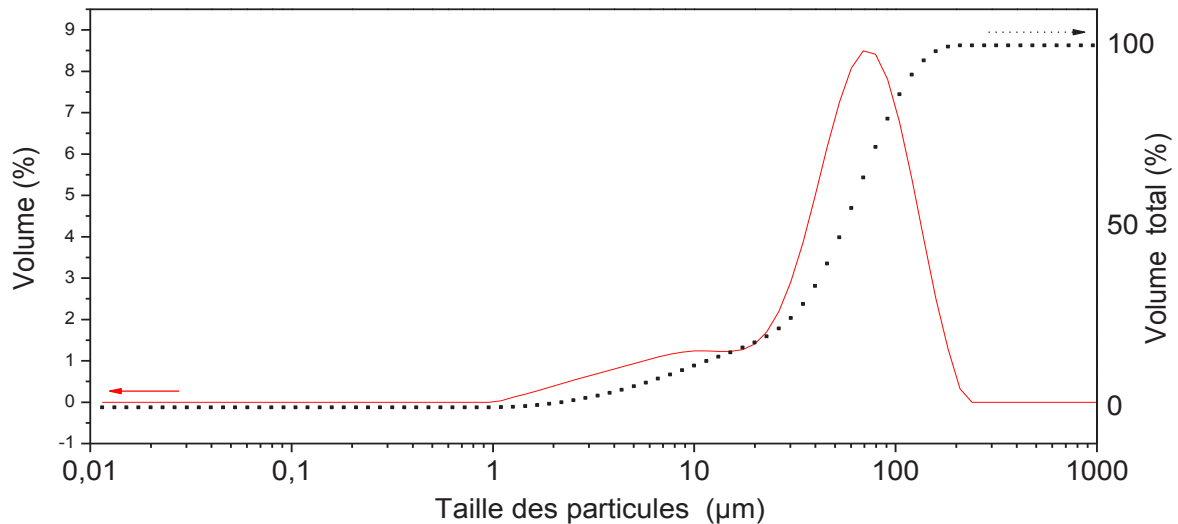


Figure 104 : distribution granulométrique d'une poudre de ZnSb tamisée entre 45 et 90 μm

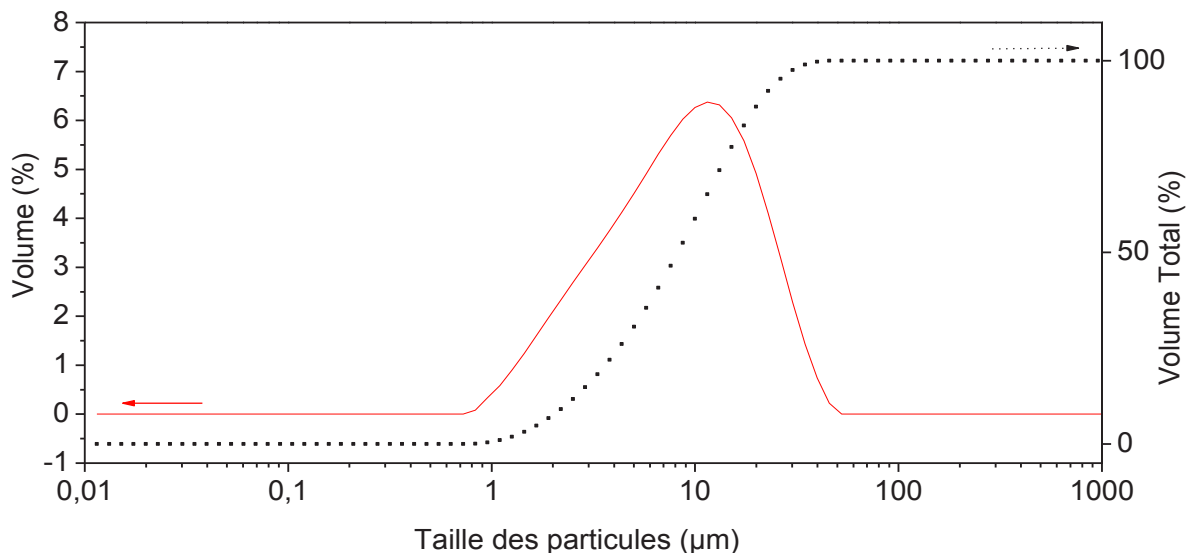


Figure 105 : distribution granulométrique d'une poudre de ZnSb tamisée en dessous de 25 μm

4.3.1.1. Influence de la distribution granulométrique sur la température de frittage

Les cycles de pression et de température utilisés pour la détermination de la température optimale de frittage sont rappelés figure 106. Lorsque ces cycles sont appliqués au matériau, on enregistre en parallèle le déplacement du piston en fonction du temps. On a ainsi accès à la vitesse de densification du matériau [138].

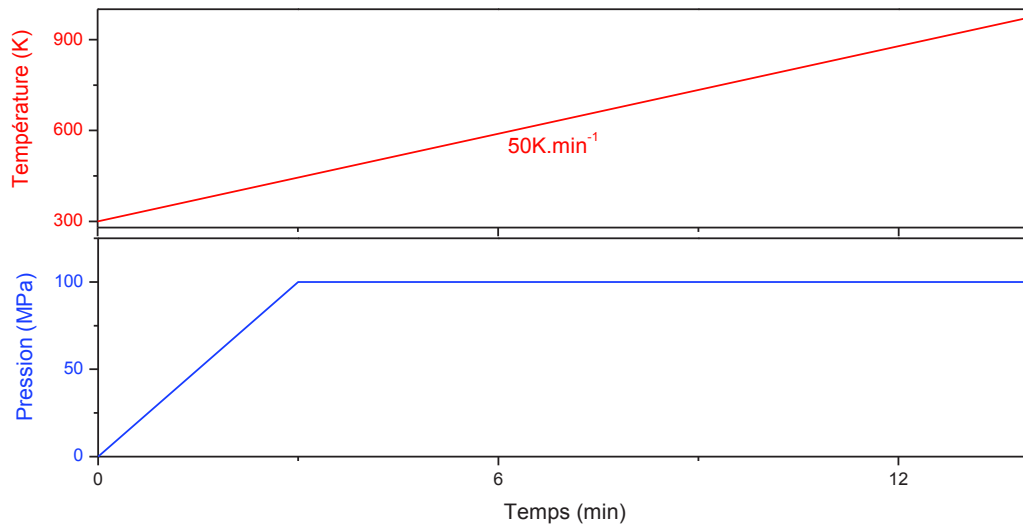


Figure 106 : cycles de pression et de température pour la détermination de la température optimale de frittage de ZnSb

L'évolution de la vitesse de densification en fonction de la température pour les deux distributions de taille est présentée sur la figure 107. Pour plus de lisibilité, les courbes ne montrent pas l'évolution de la vitesse de densification lors de la compression initiale où le déplacement du piston est maximal. Sur ces courbes, plusieurs zones se distinguent : un palier où la vitesse de densification est relativement constante ; on distingue ensuite une cloche de densification : la vitesse de densification augmente jusqu'à un maximum. Cette augmentation est liée à un réarrangement des grains et à la densification. La diminution de la vitesse ensuite observée est liée au grossissement granulaire. Enfin, on observe un accroissement très rapide de la vitesse de densification, qui est induit par la fusion du matériau qui entraîne un déplacement rapide du piston.

Le maximum de vitesse de densification pour les « grosses particules » se situe à 703 K avant fusion du matériau à 740 K. Pour les « petites particules » le maximum de la vitesse de densification se décale vers une valeur de 663 K. Bien qu'on observe cette différence de température de frittage optimale, nous avons choisi d'utiliser la même température de densification pour les deux tailles de particules, 703 K, ce qui conduit au cycle présenté figure 108.

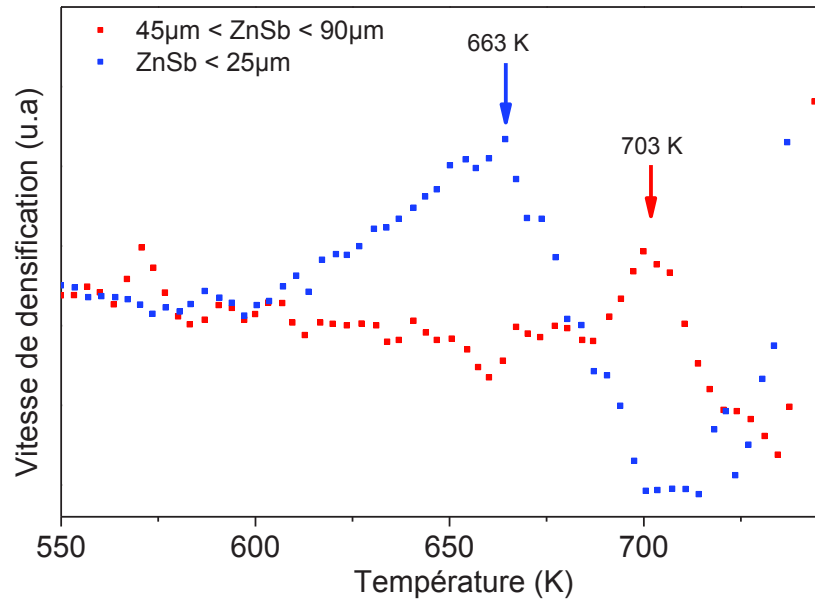


Figure 107 : vitesse de densification en fonction de la température pour deux tailles de particules ($\text{ZnSb} < 25 \mu\text{m}$) et ($45 \mu\text{m} < \text{ZnSb} < 90 \mu\text{m}$)

Même si la différence de taille est faible, la température de frittage diminue lorsque la taille des particules diminue. Ce phénomène est classiquement observé et est dû à la plus grande énergie de surface des petites particules qui favorise l'ensemble des phénomènes de diffusion liés au frittage [187] [188].

La fusion du matériau intervient dès 740 K alors que la température de l'invariant le plus bas, l'invariant eutectique, se situe à 772 K d'après les résultats d'ATD réalisées dans notre étude. Cette différence provient de l'erreur systématique faite entre la température mesurée au niveau du thermocouple et la température réelle du matériau [189] lors des essais SPS. L'origine possible de cette différence est multiple : on peut citer par exemple le fait que la température est mesurée par un thermocouple placé à 2 mm dans la paroi extérieure de la matrice en carbone et non au contact de l'échantillon.

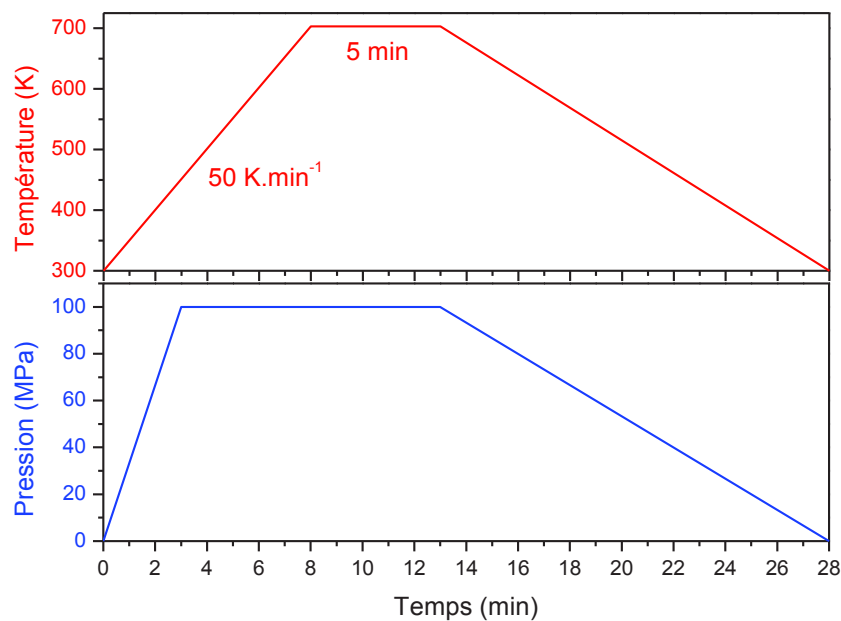


Figure 108 : cycle de SPS utilisé pour la densification de ZnSb ($45 \mu\text{m} < \text{ZnSb} < 90 \mu\text{m}$ et $\text{ZnSb} < 25 \mu\text{m}$)

4.3.1.2. Influence de la présence de phases secondaires sur les paramètres de frittage

La présence de dopants et de phases secondaires peut entraîner une modification des conditions de frittage. La présence de ZnTe par exemple, peut limiter le grossissement granulaire par effet d'épinglage Zener dans le cas de particules de petite taille [190].

Cette étude a été réalisée pour l'ensemble des dopants mais seuls les résultats sur le tellure seront présentés ici. Un lingot de composition $Zn_{0,50}Sb_{0,49}Te_{0,01}$ après recuit (contenant ZnSb, ZnSb:Te et ZnTe) est broyé et tamisé entre 45 μm et 90 μm . La détermination de la température de frittage met en évidence de faibles différences avec le matériau de référence, figure 109. La température de frittage a donc été maintenue à 703 K. Une constatation identique a été faite pour les autres dopants étudiés.

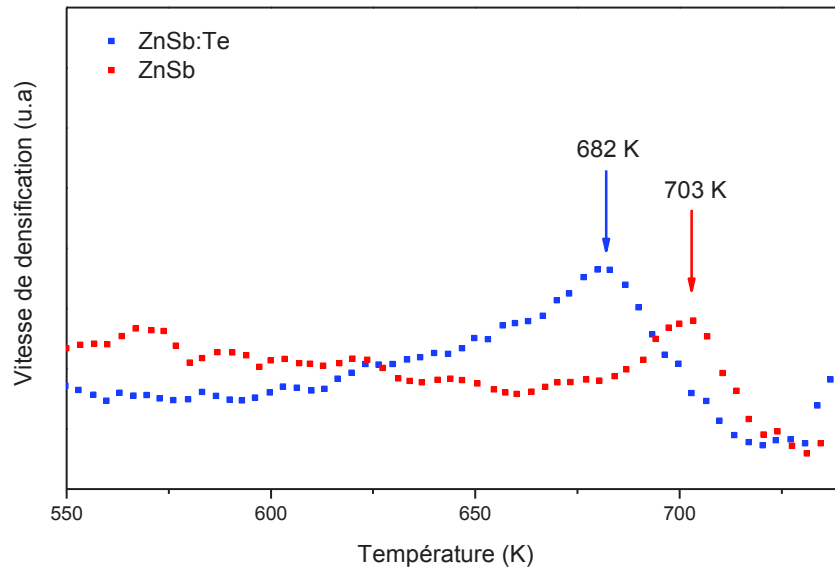


Figure 109 : vitesse de densification en fonction de la température pour ZnSb : Te et ZnSb issus de solidification

4.3.2. Caractérisations des pastilles obtenues par SPS

4.3.2.1. Masse volumique

La masse volumique des pastilles obtenues par SPS est déterminée, après polissage, par la méthode d'Archimède, tableau 41. Les densités obtenues pour l'ensemble des pastilles adoptent des valeurs supérieures à 95 %. On peut donc supposer qu'il ne subsiste que de la porosité fermée.

N.B. : la masse volumique de ZnTe est égale à 6,34 $g.cm^{-3}$. Une faible fraction de ZnTe n'influence donc pas beaucoup la masse volumique théorique d'un mélange compact de ZnSb et de ZnTe.

Tableau 41 : masses volumiques déterminées pour les pastilles des matériaux ZnSb et ZnSb dopé au tellure

Echantillon	Masse volumique (ρ) ($g.cm^{-3}$) $\pm 0,15$	ρ/ρ_{ZnSb}
45 μm < ZnSb < 90 μm	6,28	0,983
ZnSb < 25 μm	6,19	0,968
$Zn_{0,50}Sb_{0,49}Te_{0,01}$	6,20	0,970

4.3.2.2. Mise en évidence d'antimoine par analyse thermique différentielle

La figure 110 présente le thermogramme d'un morceau de pastille issu des « petites particules ». On constate un pic de faible amplitude correspondant à la présence de l'eutectique à 772 K.

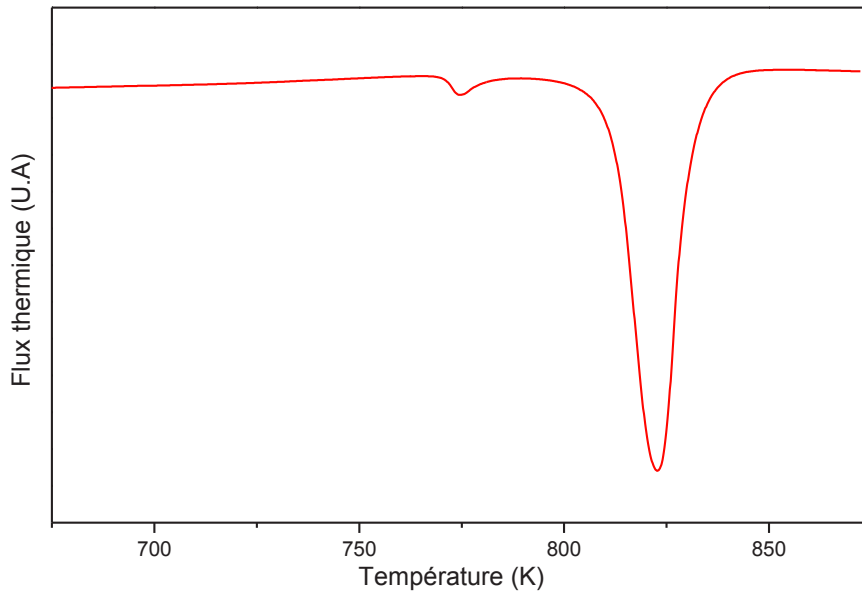


Figure 110 : thermogramme d'une pastille de matériau ZnSb issu de « petites particules » après SPS

A partir du diagramme de Tammann la composition est évaluée et est présentée tableau 42. Avant SPS, la teneur en antimoine de la poudre était de 0,16 % at. Il semble donc que le processus de SPS puisse conduire à la formation d'antimoine avec une fraction plus importante pour les petites particules.

Tableau 42 : détermination de la composition par la méthode de Tammann pour deux échantillons de ZnSb issus de particules de tailles différentes

Echantillon	Masse volumique (ρ) ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	ρ/ρ_{ZnSb}	% at. Sb avant SPS ($\pm 0,2$)	% at. Sb après SPS
45 μm < ZnSb < 90 μm	6,28	0,983	0,16	0,6 \pm 0,1
ZnSb < 25 μm	6,19	0,968	0,16	2,8 \pm 0,9

La présence plus importante d'antimoine dans le cas des « petites particules », peut ici encore être attribué à l'énergie de surface plus élevée, et donc à la réactivité accrue pour les petites particules. La formation d'antimoine suite au broyage et au SPS peut avoir plusieurs origines :

- le broyage a été effectué à l'air dans un mortier en agate. Afin d'obtenir des particules de diamètre inférieur à 25 μm un broyage prolongé est nécessaire. Une oxydation partielle peut se produire lors de cette étape. Nous avons vu (4.2.3) que le dopage de ZnSb par l'oxygène est envisageable. Cependant, au-delà de la limite de solubilité de l'oxygène dans ZnSb, on s'attend à la formation de ZnO et d'antimoine.

- Bien que le frittage SPS soit effectué sous atmosphère d'argon et que le graphite agisse comme réducteur, la présence d'oxygène adsorbé en surface des grains lors du SPS peut sous l'effet de la température conduire à une oxydation partielle du matériau.
- Le phénomène de migration du zinc mis en évidence lors de la synthèse directe par SPS de ZnSb ne peut être exclu. Celui-ci s'accompagne dans le cas de la synthèse directe de ZnSb, évoquée au chapitre 2.5.3.1.e, de la formation de Zn₄Sb₃ et d'antimoine de part et d'autre de la pastille [155].

4.3.2.3. Diffraction des rayons X

Le dernier phénomène évoqué pour expliquer la présence d'antimoine pourrait conduire à une accumulation de zinc ou de Zn₄Sb₃ sur une face de la pastille et d'antimoine sur la face opposée. L'analyse par diffraction des rayons X des deux surfaces de la pastille contenant le plus d'antimoine (ZnSb < 25 μm) est présentée figure 111. On met ainsi en évidence la présence d'antimoine sur une face uniquement. Il est donc possible, bien qu'on ne mette pas en évidence de Zn₄Sb₃ sur la face opposée que le phénomène de migration du zinc intervienne lors du frittage. L'absence de Zn ou Zn₄Sb₃ sur la face opposée peut être attribuée au polissage. En effet, à la suite du SPS, on élimine le papyex qui adhère à la pastille. On peut éliminer également lors de cette étape les couches superficielles de la pastille qui contiennent Zn₄Sb₃.

L'hypothèse d'une fusion locale plus importante sur une face, sous l'effet d'un gradient thermique, peut être exclue puisque les gradients thermiques s'établissent le plus souvent entre le cœur et les parois de la pastille lors d'un frittage SPS, la matrice étant un très bon conducteur thermique. Cependant, peu de résultats sur les valeurs de ces gradients sont disponibles pour les températures que nous utilisons. En effet, plusieurs auteurs [191, 192] montrent que dans le cas du frittage à haute température (1600-2000 K) de matériaux conducteurs ou isolants (WC ou Si₃N₄) un gradient thermique compris entre 40 et 150 K s'établit entre le cœur et les parois du moule.

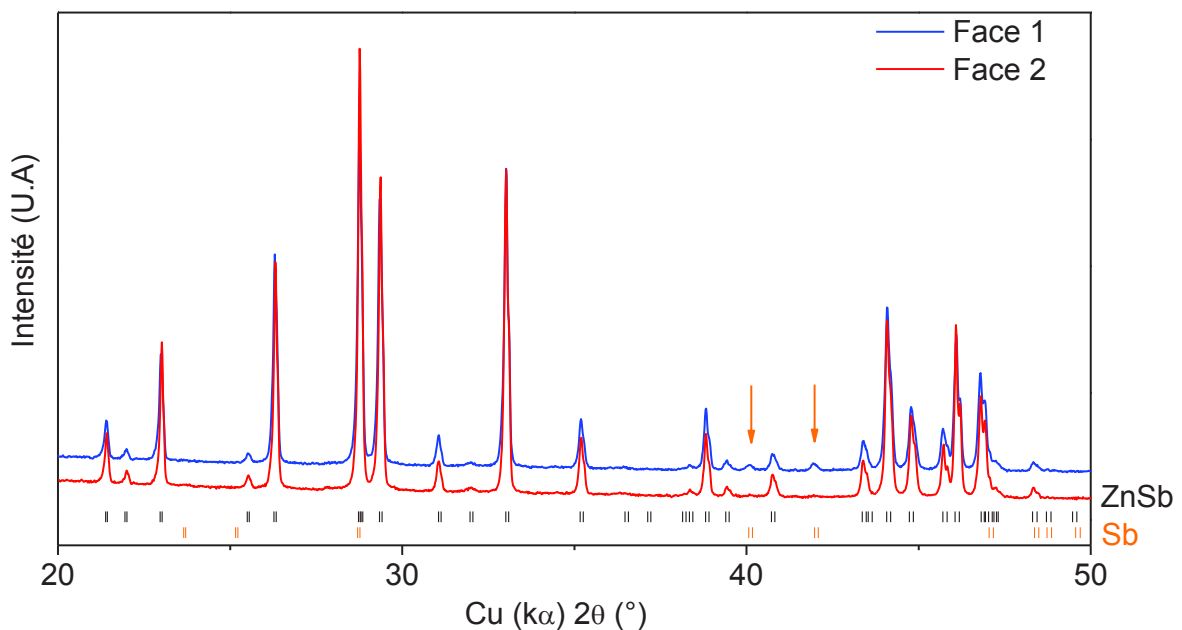


Figure 111 : diffractogrammes des deux faces d'une même pastille ; (|) position des pics de ZnSb, (|) position des pics de Sb

4.3.2.4. Microscopie électronique à balayage

Les deux faces des pastilles issues des « grosses » et « petites » particules sont analysées par microscopie électronique à balayage. On ne distingue pas pour les « grosses particules », figure 112 A et B, les joints de grains. Seule la porosité (1) et des traces de contamination (2) sont clairement visibles. On distingue des traces d'antimoine dans la zone encadrée en rouge figure 112 B. Dans le cas des petites particules, il apparaît que l'état de surface est beaucoup plus perturbé. L'antimoine est clairement visible figure 112 D.

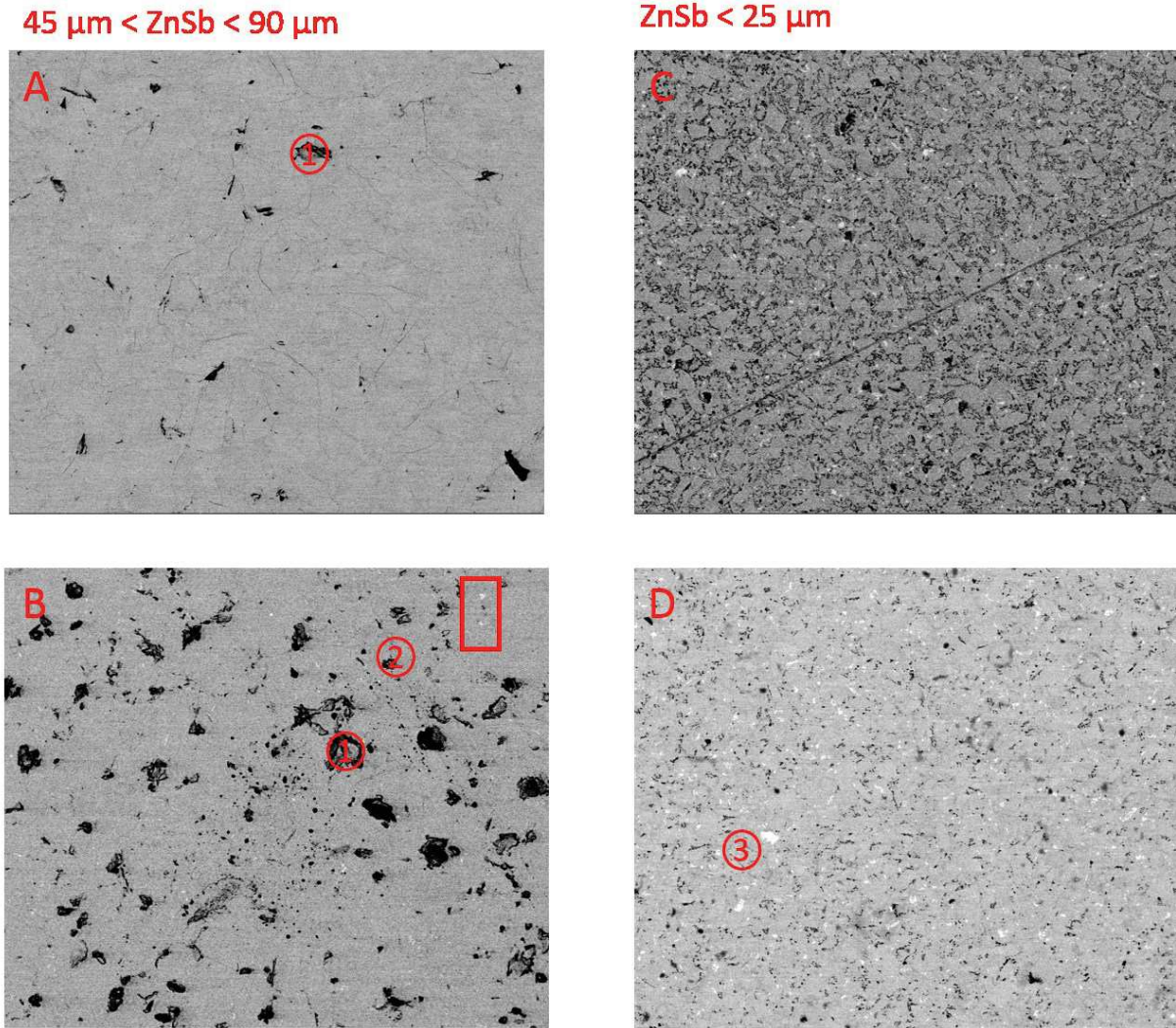


Figure 112 : A , B) micrographies des deux faces pour les pastilles issues de « grosses particules » ; C, D micrographies des deux faces pour les pastilles issues de « petites particules »

L'état de la surface pour la pastille issue des « petites » particules suggère une porosité plus importante, ce qui est contradictoire avec la mesure de masse volumique effectuée. L'observation d'une surface de rupture de la pastille est visible sur le cliché en électrons secondaires figure 113. Celle-ci semble présenter très peu de porosités contrairement à la surface. L'hypothèse avancée ici est un arrachement des grains lors du polissage qui n'est peut-être pas adapté.

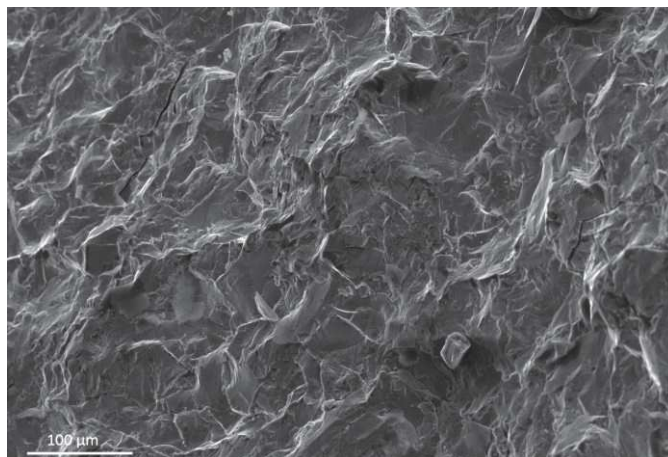


Figure 113 : image en électrons secondaires de la surface de rupture d'une pastille issue des « petites particules »

4.3.2.5. Caractérisation par microsonde de Castaing

La pastille contenant du tellure a été caractérisée par microsonde de Casting. On constate figure 114, sur la cartographie des atomes de tellure, que des zones de ZnSb dopées (1) coexistent toujours avec ZnSb non dopé (2) après mise en forme. La phase ZnTe (3) est également toujours présente. Du fait de la sensibilité de la technique de mesure, certaines zones correspondant à de la porosité peuvent apparaître comme riches en tellure, antimoine ou zinc. On constate également la présence d'antimoine (4) qui n'était pas présent avant SPS. Comme dans le cas du matériau non dopé, le traitement thermique lors du SPS peut être à l'origine d'une décomposition d'une fraction de ZnSb à travers un phénomène de migration du zinc et/ou d'oxydation.

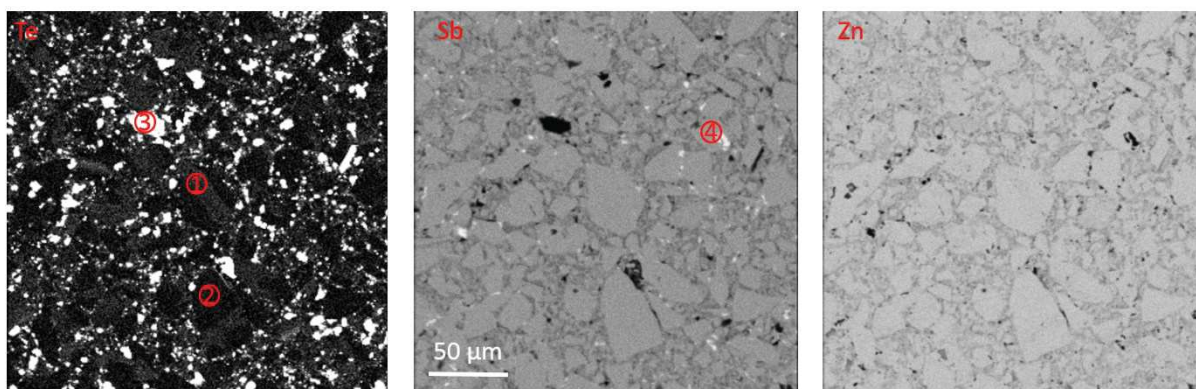


Figure 114 : répartition des atomes de tellure, d'antimoine et de zinc dans le matériau de composition 3 issu de solidification après un frittage par SPS

L'analyse ponctuelle, tableau 43, confirme la présence de quatre phases : ZnSb, ZnSb dopé au tellure, Sb et ZnTe.

Tableau 43 : compositions déterminées par WDS sur les différentes zones identifiées sur la cartographie figure 114

Zone	% at. Te ($\pm 0,08$)	% at. Sb ($\pm 0,84$)	% at. Zn ($\pm 0,37$)
1	0,35	50,22	49,43
2	0,03	50,51	49,46
3	$49,5 \pm 0,6$	3,34	47,17
4	0,96	94,64	4,37
Limite de détection	0,06	0,14	0,5

4.3.3. Conclusion

L'analyse thermique différentielle des pastilles de ZnSb permet de mettre en évidence une légère évolution de la composition du matériau après SPS. Cette évolution se traduit par l'accumulation d'antimoine sur une face de la pastille, résultats confirmés par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage.

La présence d'antimoine en quantité plus importante sur une face que sur l'autre peut provenir d'un phénomène de migration de l'un des constituants lors du frittage. On retrouve cette observation dans la littérature pour Zn_4Sb_3 [193] mais aussi pour ZnSb [155]. En effet, dans ces deux cas, les auteurs constatent une migration du zinc lors du frittage SPS. L'hypothèse d'une fusion locale plus importante sur une face, sous l'effet d'un gradient thermique, peut aussi être avancée mais les gradients thermiques s'établissent le plus souvent entre le cœur et les parois de la pastille lors d'un frittage SPS, la matrice étant un très bon conducteur thermique [194].

L'accumulation d'antimoine sur une face est un signe de décomposition de ZnSb sous l'effet du frittage SPS. Cette décomposition doit s'accompagner de formation de zinc ou d'une phase plus riche en zinc : Zn_4Sb_3 ou ZnO par exemple mais la mise en évidence de cette accumulation de zinc n'a pas été possible. De plus, il est possible que cet excès se soit localisé dans la partie de la pastille qui a été éliminée lors du polissage.

4.4. Caractérisations thermoélectriques

Nous présenterons dans cette partie les caractérisations thermoélectriques réalisées sur les matériaux densifiés par SPS. La mesure du coefficient de Seebeck et de la résistivité en température sont aisément accessibles puisque nous avons au sein du laboratoire un équipement de type ZEM3. Cependant, l'accès à des mesures de diffusivité thermique permettant le calcul de la conductivité thermique et à la mesure de concentration de porteurs en température est plus difficile et n'a pu être réalisée systématiquement.

Nous aborderons en premier lieu les résultats obtenus pour les matériaux non dopés avant d'aborder le cas du dopage au tellure.

4.4.1. Matériaux non dopés

4.4.1.1. Propriétés électriques

Comme nous l'avons vu au chapitre 2.5.3.3.d (page 65) les valeurs de résistivités et de coefficients de Seebeck reportées dans la littérature pour le matériau polycristallin sont comprises respectivement entre 69 et 1000 $\mu\Omega.m$ et entre 275 et 400 $\mu V.K^{-1}$. De plus, comme le constatent Guo *et al.* [139] de l'antimoine en mélange avec ZnSb induit une diminution du coefficient de Seebeck et de la résistivité.

La résistivité électrique et le coefficient de Seebeck pour les pastilles obtenues après densification des « petites » et des « grosses » particules sont présentés figures 115 et 116 . La présence d'antimoine, liée au phénomène de migration et/ou d'oxydation lors du SPS, induit une diminution de la résistivité et du coefficient de Seebeck.

L'évolution des courbes en fonction de la température est identique pour le coefficient de Seebeck et la résistivité. Entre 300 et 350 K pour les « grosses particules » et entre 300 et 450 K pour les « petites particules » les coefficients de Seebeck et les résistivités sont quasiment constants. Ce comportement

peut être attribué à un régime de saturation situé entre le régime intrinsèque et extrinsèque [195]. Sur cette gamme de température, les niveaux accepteurs sont tous occupés par les électrons promus par l'agitation thermique. Au-delà, on bascule dans un régime de conduction intrinsèque : le nombre de trous p et d'électrons n sont égaux.

Ce déplacement de la fin du palier de saturation, c'est-à-dire de la température intrinsèque, est également constaté par Guo *et al.*[139]. Lorsque la quantité d'antimoine en mélange avec ZnSb augmente, la concentration de porteurs augmente, le coefficient de Seebeck diminue et la température intrinsèque augmente. De plus, les auteurs, par le tracé de la relation de Pisarenko (28), suggèrent que l'effet de l'antimoine, sur les propriétés de conduction, est similaire à un dopage de ZnSb.

On note que le coefficient de Seebeck que nous observons pour le matériau le plus pur, celui issu des « grosses » particules est le plus élevé. Il est rapporté dans la littérature pour un matériau polycristallin : $455 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à 310 K. Cette valeur tend vers les plus faibles valeurs constatées pour les monocristaux de $490 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300 K [103]. Ce résultat nous confirme la pureté du matériau obtenu.

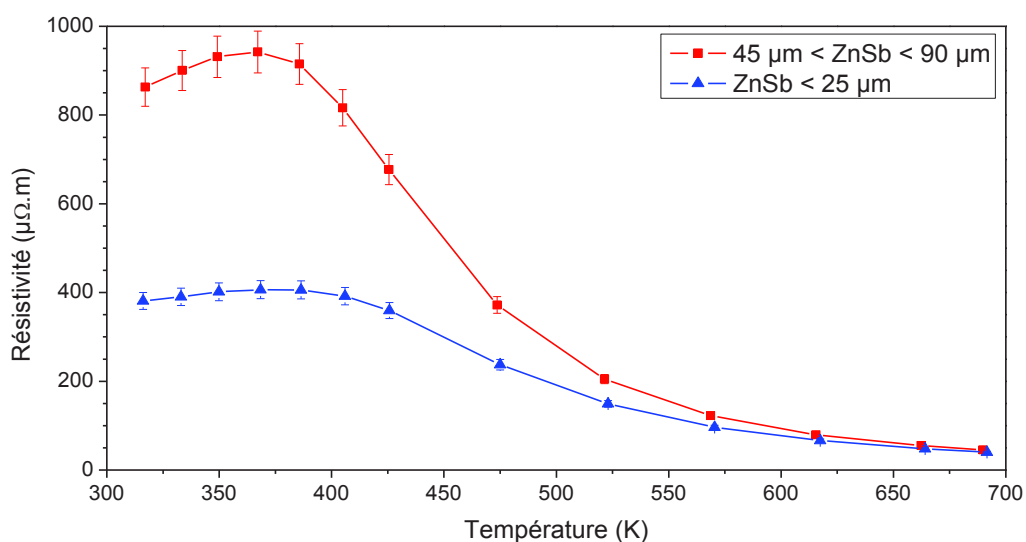


Figure 115 : valeurs de résistivité pour les pastilles issues de « petites » et « grosses » particules

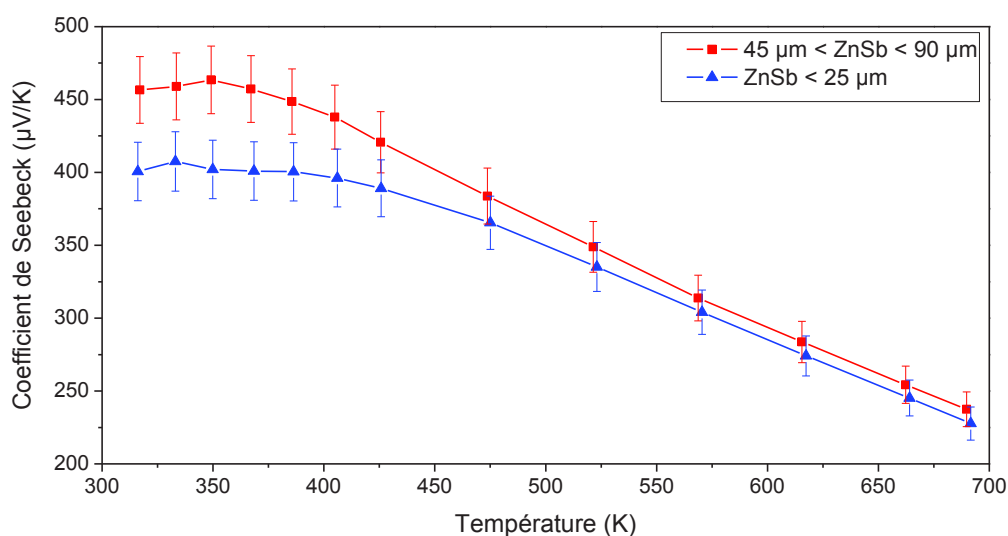


Figure 116 : coefficient de Seebeck pour les pastilles issues de « petites » et « grosses » particules

Le dopage suggéré par l'évolution du coefficient de Seebeck et de la résistivité est confirmé lors de la mesure à température ambiante de la concentration de porteurs par effet Hall présenté tableau 44.

Tableau 44 : concentrations et mobilités des porteurs pour les matériaux obtenus après SPS

Echantillon	% at. Sb après SPS	Concentration de porteurs (cm ⁻³)	Mobilité des porteurs (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)
45 μm < ZnSb < 90 μm	0,6 ± 0,1	3,5 10 ¹⁷	210
ZnSb < 25 μm	2,8 ± 0,9	8,8 10 ¹⁷	204

Pour un semi-conducteur intrinsèque on peut écrire la relation (63) qui donne les concentrations de trous (p) et d'électrons (n) en fonction de la température :

$$n = p = \text{constante} * T^{\frac{3}{2}} e^{\frac{-E_g}{2k_B T}} \tag{63}$$

A partir des relations (20) et (63) on a donc la relation (64). La variation du terme en T^{3/2} peut être négligé devant le terme exponentiel. Ainsi, le tracé du logarithme népérien de l'inverse de la résistivité, la conductivité électrique, en fonction de l'inverse de la température permet classiquement, à partir de la pente observée dans la zone de conduction intrinsèque, d'estimer le gap expérimental pour les semi-conducteurs.

$$\sigma(T) = \text{constante} * q (\mu_- + \mu_+) T^{\frac{3}{2}} e^{\frac{-E_g}{2k_B T}} \tag{64}$$

Avec q la charge élémentaire

μ₊ et μ₋ : la mobilité des trous et des électrons

E_g la valeur de bande interdite en eV

k_B la constante de Boltzmann en eV.K⁻¹

La figure 117 présente ce tracé pour les deux matériaux. Le « gap » estimé pour les matériaux issus «des grosses et des petites particules » est respectivement de 0,51 et 0,46 eV. Ces valeurs sont en accord avec les « gaps » expérimentaux rapportés pour ZnSb [102]. On distingue le palier pour lequel ln(σ) est constant qui correspond à la zone de saturation.

Il est également possible d'estimer la température intrinsèque sur ces courbes : T_{intrinsèque} ≈ 440 K pour le matériau issu de «petites particules» et T_{intrinsèque} ≈ 410 K pour le matériau issu de «grosses particules». La transition entre le régime de saturation et le régime intrinsèque n'étant pas nette, il ne s'agit que d'approximations. Cependant, on constate effectivement une augmentation de la température intrinsèque pour le matériau issu de « petites particules».

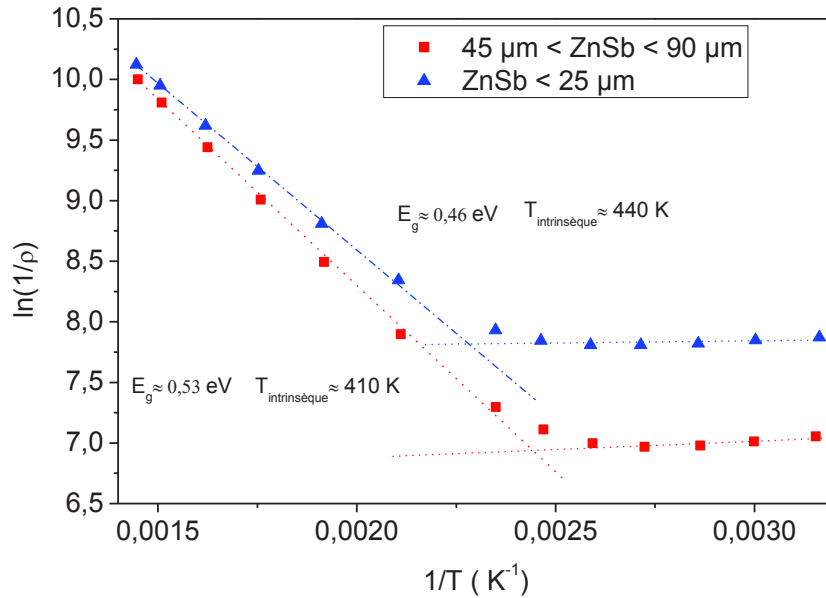


Figure 117 : évolution de $\ln(1/\rho)$ en fonction de $1/T$ pour les matériaux issus de « grosses et petites particules »

4.4.1.2. Conductivité thermique

Comme dans le cas des propriétés électriques, des écarts importants sont observés pour les valeurs rapportées de la conductivité thermique. Elles sont comprises entre $1,1$ et $3,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le matériau polycristallin sans nano-structuration. Expérimentalement, de nombreuses sources d'erreurs sont possibles lors de la mesure des grandeurs permettant le calcul de la conductivité thermique. En effet, il est nécessaire de réaliser trois mesures indépendantes : densité, diffusivité thermique et capacité thermique.

a. Contribution électronique à la conductivité thermique

Certains auteurs déterminent à partir de la conductivité électrique une valeur de la contribution électronique. La première approximation possible est de considérer un facteur de Lorentz adoptant la valeur associée aux métaux : $2,44 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2\text{K}^{-2}$. Ainsi, Bottger *et al.* [124] déterminent le rapport de la conductivité thermique électronique sur la conductivité thermique de réseau κ_e/κ_l égale à $0,047$ à température ambiante. Le choix de la valeur $2,44 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2\text{K}^{-2}$ plutôt que $1,45 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2\text{K}^{-2}$ donnée pour les semi-conducteurs n'a qu'une très faible influence à température ambiante.

La seconde approche adoptée par Guo *et al.* [139] et Xiong *et al.* [128] consiste à approximer pour chaque température à partir du coefficient de Seebeck le potentiel chimique réduit. Pour cela, l'hypothèse d'un seul type de porteurs conduit à utiliser l'équation (28) [4]. L'hypothèse de la diffusion des porteurs par les phonons acoustiques conduit à utiliser la valeur 0 pour r dans l'équation (28). Celle-ci devient alors la relation (65) dont les valeurs de F_1 et F_0 sont tabulées [15].

$$\alpha = \frac{k_B}{q} \left[\frac{(2)F_1(\eta^*)}{F_0(\eta^*)} - \eta^* \right] \quad (65)$$

Il est possible d'utiliser avec les mêmes hypothèses, l'équation (66) qui donne le nombre de Lorentz en fonction du potentiel chimique réduit η^* [4, 15].

$$L = \left(\frac{k_B}{q}\right)^2 \left[\frac{(r+3)F_{r+2}(\eta^*)}{(r+1)F_r(\eta^*)} - \frac{(r+2)^2 F_{r+1}^2(\eta^*)}{(r+1)^2 F_r^2} \right] = \frac{k_B}{q} \left[\frac{3F_2(\eta^*)F_0(\eta^*) - 4F_2^2}{F_0^2} \right] \quad (66)$$

Ainsi, Guo *et al.*[139] rapportent un nombre de Lorentz compris entre $1,50 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2\text{K}^{-2}$ et $1,6 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2\text{K}^{-2}$ dans la gamme de température 300-700K tandis que Xiong *et al.* [128] donnent la valeur $1,55 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2\text{K}^{-2}$.

Il est important de noter que cette approche ne prend pas en compte la contribution bipolaire qui intervient dans le régime intrinsèque. Ainsi, cette approche n'est réellement valable que pour des températures $T < T_{\text{intrinsèque}}$. Il est alors préférable de se contenter de la contribution à température ambiante de la conductivité thermique électronique.

b. Capacité thermique

Peu de données sont disponibles pour des valeurs entre 300 et 700K pour la capacité thermique du matériau. On ne retrouve pas, par exemple, de valeurs pour des températures supérieures à 450 K dans la littérature [178, 196, 197].

Dans le cadre d'une collaboration avec l'IM2NP de l'Université Aix-Marseille et de Toulon, nous avons pu réaliser une mesure de la capacité thermique du matériau ZnSb jusqu'à 700 K. Seul le matériau le plus pur a été analysé. L'évolution de la capacité thermique mesurée par la méthode étagée est présentée figure 118. On constate un très bon accord entre nos résultats et ceux obtenus par Fisher *et al.* [178] pour un échantillon issu de SPS. Les auteurs mettent en évidence une différence entre la capacité thermique mesurée pour un monocristal et pour un échantillon polycristallin obtenu après SPS. Ils attribuent cette différence à la présence de contraintes et/ou de déformations. On pourrait également envisager l'influence d'impuretés ce qu'excluent les auteurs.

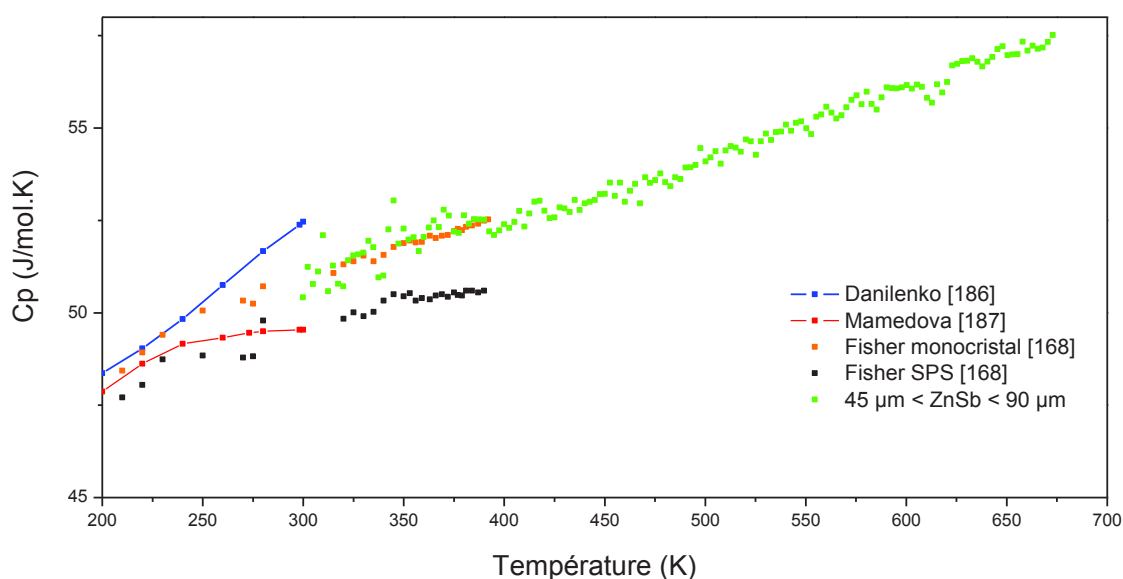


Figure 118 : évolution de la capacité thermique mesurée pour ZnSb et comparaison avec les données disponibles dans la littérature pour ZnSb d'après [178, 196, 197]. L'incertitude sur la mesure de la capacité thermique est de l'ordre de 2 %, elle n'est pas présentée sur la figure pour plus de lisibilité.

c. Diffusivité thermique

On ne retrouve que deux valeurs de diffusivité thermique dans la littérature pour ZnSb :

- la valeur de $1,3 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ déduite des données de la littérature par Triches *et al.* [131]

- la valeur de $0,5 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour un échantillon nanostructuré dont la taille des cristallites est estimé à 27 nm [131].

La figure 119 présente l'évolution avec la température de la diffusivité thermique mesurée ainsi que les données issues de la littérature [131]. Nous n'avons été en mesure d'évaluer que la diffusivité pour le matériau issu des « grosses particules » $45 \mu\text{m} < \text{ZnSb} < 90 \mu\text{m}$.

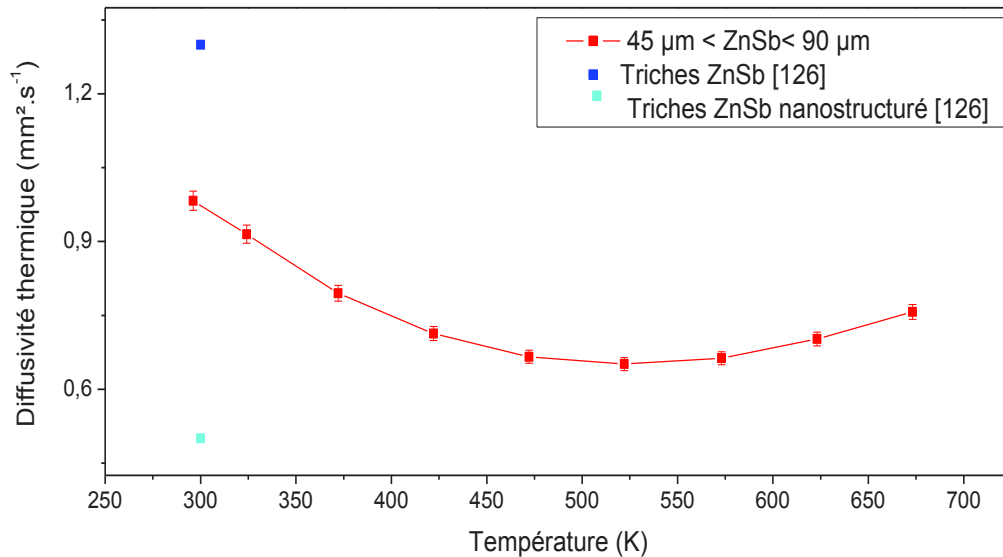


Figure 119 : diffusivité thermique déterminée pour le matériau ZnSb issu de grosses particules

La figure 120 présente l'évolution de la conductivité thermique totale en fonction de la température. La courbe en rouge représente la conductivité thermique lorsque l'on considère la variation de masse volumique avec la température. Celle-ci est déterminée à partir de la masse volumique mesurée à 300 K et du coefficient d'expansion thermique de ZnSb [178]. On constate que la variation de masse volumique n'a qu'une influence négligeable sur la valeur de la conductivité thermique.

Dans cette figure sont aussi tracées deux estimations de la contribution électronique considérant deux nombres de Lorentz $2,44 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \text{K}^{-2}$ et $1,45 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \text{K}^{-2}$. La conductivité thermique à température ambiante est dominée par la contribution de réseau. Comme nous l'avons évoqué, la validité de la contribution électronique déterminée à plus haute température est discutable puisque la conduction est alors intrinsèque.

On observe comme, dans la littérature, une augmentation de la conductivité thermique à 500 K qui est attribuée à un mode de conduction bipolaire [57]. En ce qui concerne le matériau issu des petites particules, aucune mesure de conductivité ou de diffusivité n'a été réalisée. Cependant on peut supposer une conductivité analogue : la taille des particules reste trop importante pour avoir un effet significatif sur la conductivité thermique.

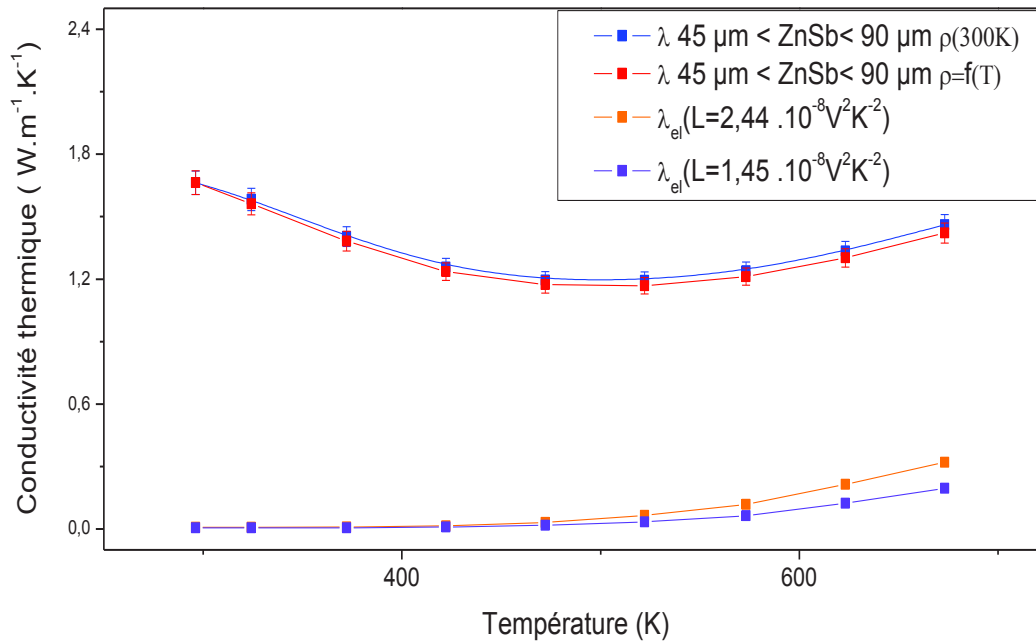


Figure 120 : conductivité thermique déterminée pour le matériau ZnSb issu de grosses particules

4.4.1.3. Facteur de puissance et facteur de mérite

Afin de comparer les performances des deux matériaux, le facteur de puissance est présenté figure 121. On constate une augmentation de l'ordre de 70 % à basse température du facteur de puissance lorsque l'on passe du matériau issu de «grosses particules» à celui issu de «petites particules». L'écart de performance se réduit à plus haute température lorsque le matériau devient semi-conducteur intrinsèque ce qui gomme les effets de dopage visibles à plus basse température.

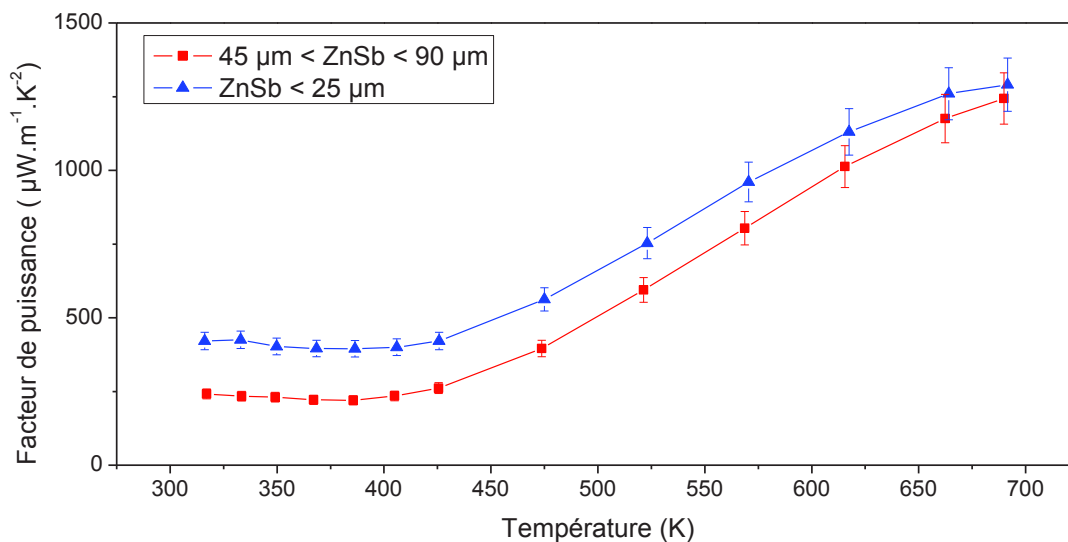


Figure 121 : facteur de puissance pour les pastilles issues de « petites » et « grosses » particules

Le facteur de mérite adimensionnel ZT déterminé pour le matériau ZnSb issu de grosses particules est présenté figure 122. La conductivité thermique considérée pour le calcul est celle obtenue à masse volumique constante. Celui-ci évolue entre 0,05 à 310 K et 0,55 à 670 K. Ces valeurs sont en accord avec celles disponibles dans la littérature pour le matériau non dopé ou sans tentative de nano structuration.

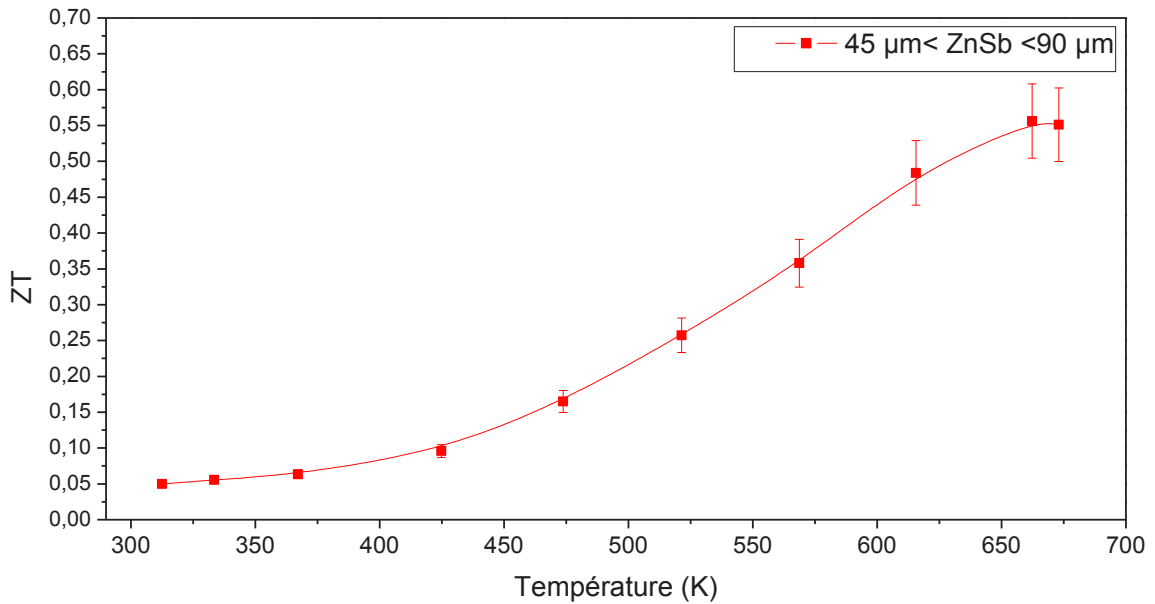


Figure 122 : facteur de mérite adimensionnel ZT déterminé pour le matériau ZnSb issu de grosses particules

4.4.2. Caractérisations thermoélectriques des matériaux issus des essais de dopage

Une caractérisation partielle des matériaux issus des essais de dopage a été réalisée avec la caractérisation du coefficient de Seebeck résolu spatialement. Pour une étude plus complète, le coefficient de Seebeck et la résistivité du matériau après SPS ont également été mesurés et sont présentés figures 123 et 124. On représente également, à titre de comparaison, les résistivités et coefficients de Seebeck obtenus pour les matériaux non dopés.

Le matériau obtenu après SPS présente un coefficient de Seebeck positif qui varie entre 94 et 186 $\mu\text{V.K}^{-1}$ entre 300 et 700 K. On observe la disparition du palier de saturation sur les courbes de résistivité et de coefficient de Seebeck.

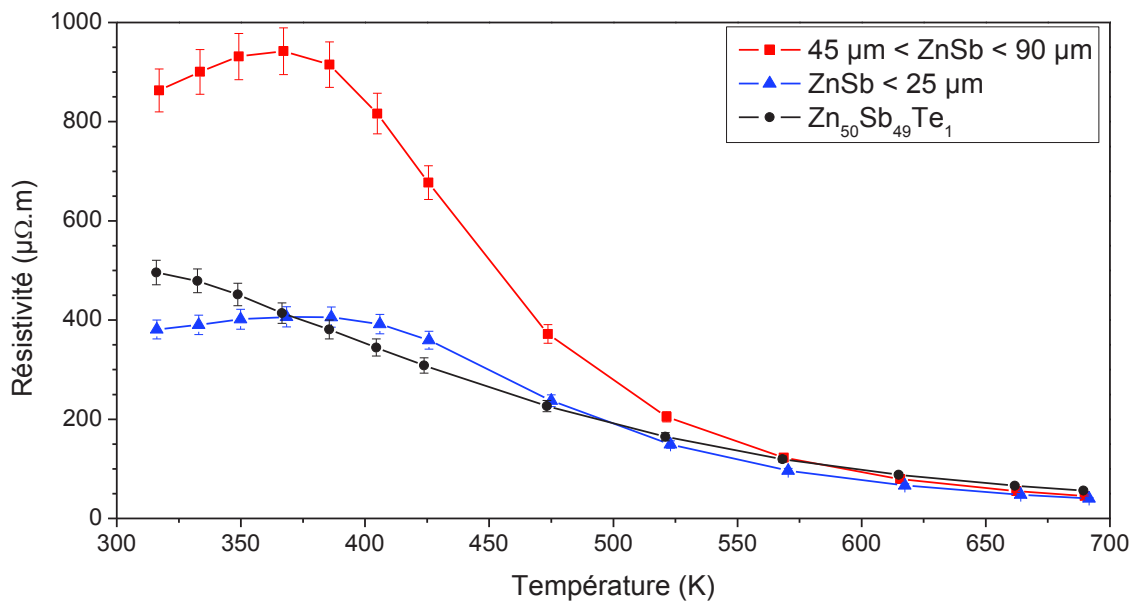


Figure 123 : valeur de résistivité pour les pastilles issues du matériau contenant 1 % at. de tellure et pour les matériaux issus de « petites » et « grosses » particules

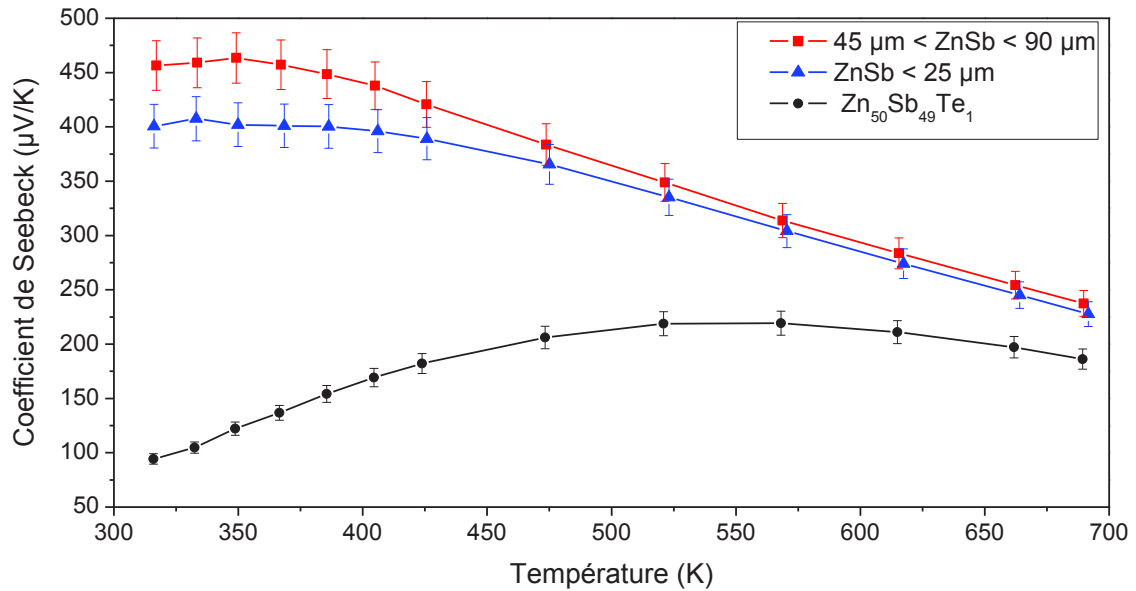


Figure 124 : coefficient de Seebeck pour les pastilles issues du matériau contenant 1 % at. de tellure et pour les matériaux issus de « petites » et « grosses » particules

Le tracé du logarithme népérien de la conductivité électrique figure 125, en fonction de l'inverse de la température, ne met pas en évidence de palier de saturation et d'évolution linéaire à haute température permettant la détermination de la température intrinsèque ou du gap expérimental.

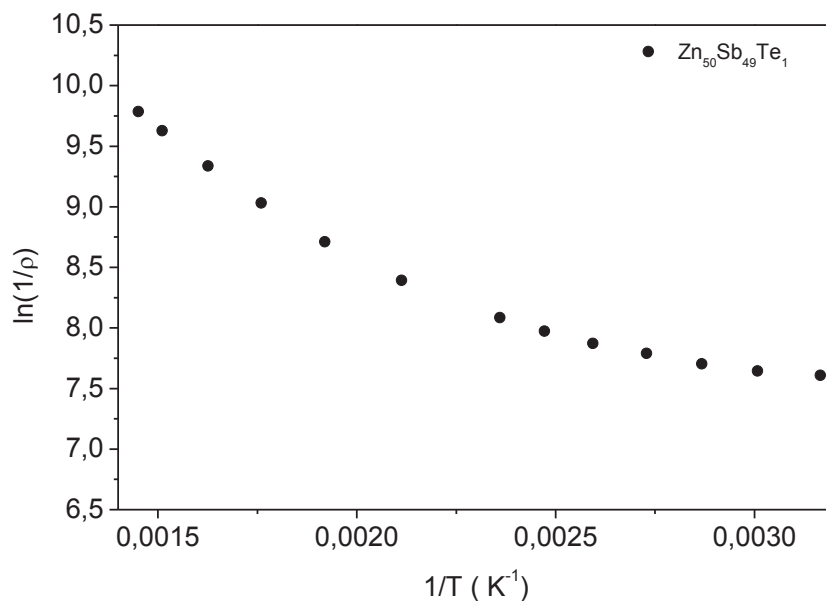


Figure 125: évolution de $\ln(1/\rho)$ en fonction de $1/T$ pour le matériau contenant 1% at. de tellure.

4.5. Conclusion

Les objectifs du travail présenté dans cette partie étaient l'étude du protocole de synthèse de ZnSb afin d'optimiser la synthèse du matériau non dopé et l'étude du dopage du matériau ZnSb par différents dopants à partir des résultats des calculs de Kinga Niedziolka [1].

Nous avons ainsi souligné les difficultés inhérentes à l'obtention d'un matériau ZnSb pur lors des différentes étapes du processus. Lors de la synthèse du matériau, différents phénomènes ont été mis en évidence :

- les pertes de zinc, liés à l'oxydation, la vaporisation et/ou l'évaporation.
- l'inhomogénéité du mélange à l'état liquide.

Ces deux phénomènes induisent une présence d'antimoine en mélange avec ZnSb ; ce qui, comme le montrent nos résultats et la littérature, impacte les propriétés thermoélectriques. Une modification du protocole nous a permis d'obtenir une pureté satisfaisante du matériau après recuit. Avec la détermination du diagramme de Tammann nous avons vérifié la pureté des matériaux obtenus.

Lors des étapes de mise en forme du matériau, nous avons mis en évidence un phénomène de décomposition du matériau possiblement dû à l'influence des conditions de frittage imposées lors du SPS. Le champ électrique intense peut induire une migration du zinc et favoriser la décomposition de ZnSb. Cette décomposition apparaît comme étant favorisée dans le cas de « petites particules ».

Les caractérisations thermoélectriques réalisées sur les matériaux obtenus après densification par SPS mettent en évidence des propriétés thermoélectriques en accord avec les résultats obtenus dans la littérature sur le matériau polycristallin. Notre étude révèle l'influence de la présence d'antimoine sur les propriétés électriques du matériau à travers une augmentation de 70%, à basse température, du facteur de puissance.

Le dopage du matériau par les différents éléments : Te, B, Ti, Al, Y n'a pas conduit à l'obtention d'un matériau dopé monophasé. De plus, le coefficient de Seebeck pour tous les matériaux obtenus après mise en forme est positif.

L'étude approfondie de la synthèse du matériau dopé au tellure a été réalisée. Nous avons ainsi mis en évidence un mécanisme de dopage de ZnSb par le tellure inédit. Lors du processus de trempe d'un alliage contenant du tellure on observe la formation de la phase Zn₄Sb₃ dopée au tellure, de la phase ZnSb non dopée et d'antimoine. Le recuit permet ensuite la diffusion du zinc. Cependant, celle du tellure n'est pas observée. On aboutit ainsi à la formation de ZnSb dopé. Le dopage du matériau ZnSb par le tellure est possible s'il y a formation préalable de la phase Zn₄Sb₃ dopée au tellure.

Tous les matériaux obtenus dans le cadre de cette étude présentent un caractère semi-conducteur de type p sans amélioration substantielle des propriétés thermoélectriques. De plus, les synthèses mises en jeu n'ont pas conduit à l'obtention d'un matériau monophasé. Dans le cas du tellure, cela peut être lié à l'influence de l'oxygène comme le suggèrent la littérature et/ou les calculs récemment réalisés.

L'absence d'un matériau monophasé dopé par le tellure rend impossible la détermination des mécanismes conduisant à la formation d'un semi-conducteur de type p lors du dopage du matériau.

Il semble donc que l'objectif d'obtenir un matériau polycristallin de type n par solidification ne soit pas réalisable. Cependant, la littérature a montré de nouvelles voies pour l'amélioration des propriétés du matériau de type p, notamment en s'orientant vers des poudres nanostructurées. C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés à la mécanosynthèse du matériau ZnSb que nous détaillerons dans le chapitre suivant.

Chapitre 5
Elaboration par
mécanosynthèse des
matériaux à base de
ZnSb

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, la nanostructuration peut être envisagée dans le cas des matériaux thermoélectriques afin d'améliorer les propriétés thermoélectriques par une diminution de la conductivité thermique mais également par des processus tels que le filtrage en énergie des porteurs de charge. La présence de joints de grains peut induire une diffusion des phonons mais également, selon la nature de l'interface, la diffusion des électrons de basse énergie. Les travaux publiés récemment, après le début de cette étude, par Berland et al. [48] montrent qu'un effet de filtrage en énergie significatif est envisageable pour des cristallites de taille inférieure à 70 nm pour le matériau ZnSb.

Deux approches sont possibles pour la nanostructuration des matériaux :

L'approche ascendante, « bottom-up », qui consiste à construire les nanomatériaux atome par atome. Schlecht et al. [117], Kieslich et al. [119] et Zhong et al. [118] mettent en œuvre des procédés de synthèse « bottom up » et obtiennent ainsi le matériau ZnSb sous forme de nanoparticules. Cependant, la stabilité des matériaux obtenus ne permet pas l'obtention d'un matériau massif nanostructuré dont les propriétés sont mesurables. On peut opposer à ces résultats ceux obtenus par A.Denoix [3] qui a mis en œuvre avec succès cette approche, jusqu'à la densification et la caractérisation thermoélectrique. Il constate dans son étude une diminution de la conductivité thermique du matériau Zn₄Sb₃ nanostructuré obtenu par une approche « bottom up ».

L'approche descendante « top down » qui consiste à diminuer la taille des particules jusqu'à une dimension nanométrique. Différentes études ont été rapportées : la réduction de la conductivité thermique a effectivement été mise en évidence pour le matériau ZnSb [57, 124]. Cette approche implique la synthèse par solidification suivie d'une étape de réduction de la taille des cristallites et/ou particules via un broyage mécanique [198]. Nous nous sommes dans ce chapitre intéressés à la mécanosynthèse du matériau qui permet d'associer en une seule étape la synthèse et la réduction de la taille des particules. Cette méthode de synthèse permet donc une diminution des coûts de production.

La mécanosynthèse permet en théorie d'atteindre des tailles de particules ou cristallites nanométriques selon les conditions de broyage utilisées.

Nous aborderons, dans un premier temps, l'élaboration du protocole de synthèse de ZnSb, en détaillant l'influence de trois paramètres prépondérants : la composition nominale, le temps de broyage et la présence d'agents de contrôle. Enfin, nous aborderons le frittage et la caractérisation thermoélectrique des matériaux. Les performances des matériaux obtenus seront alors examinées en regard de leur microstructure et de leur pureté.

Une étude du dopage par le tellure par mécanosynthèse a également été réalisée. Les résultats, peu satisfaisants, seront présentés en annexe 4.

5.1. Mise en place de la mécanosynthèse de ZnSb

Différents paramètres influencent le processus complexe de mécanosynthèse. C. Suryanarayana [151] évoque ainsi dix paramètres :

- les types de broyeurs qui diffèrent principalement par leur capacité et l'efficacité du broyage.
- La composition et la dureté du matériau constituant la jarre qui peuvent contaminer le produit synthétisé.
- La composition et la taille des billes de broyage qui modifient l'énergie apportée au système et l'homogénéité de celui-ci. En effet, un matériau plus dense permet un apport d'énergie plus important. De plus, l'usage de billes de différentes tailles induit un mouvement plus aléatoire des billes. Le matériau constituant les billes peut être également source de contamination.
- La vitesse de broyage impacte l'énergie apportée au système.
- La durée de broyage est identifiée comme le paramètre le plus important. En effet, lors de la mécanosynthèse, les processus de fracture et de soudure sont en concurrence. La durée de broyage doit être suffisante pour qu'un équilibre entre ces deux phénomènes s'établisse.
- Le ratio masse de bille sur masse de poudre (BPR) qui impacte également l'énergie apportée au système.
- Le niveau de remplissage de la jarre : un espace suffisant doit être disponible pour permettre le mouvement des billes dans la jarre.
- L'atmosphère de broyage.
- la température de broyage influence la nature des phases formées. En effet, la mécanosynthèse repose sur la diffusion à l'état solide qui est thermiquement activée. Elle intervient aussi sur la taille des particules obtenues après broyage puisque l'usage de température cryogénique ($T < 100$ K) peut conduire à l'obtention de particules plus petites par rapport à un broyage réalisé à température ambiante.
- la présence d'agents de contrôle qui peuvent limiter les phénomènes de soudure et qui agissent sur la taille des particules.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes d'abord basés sur les travaux réalisés dans le laboratoire par V. Iazard sur la mécanosynthèse de Zn_4Sb_3 [80]. Ses travaux montrent que, pour un temps de broyage compris entre 5 et 48 h et pour une vitesse de rotation (500-600 rpm), un mélange de composition $Zn_{0,571}Sb_{0,429}$ conduit à la formation d'un mélange de Zn_4Sb_3 avec ZnSb, Zn et Sb. L'explication avancée et considérée par ailleurs dans la littérature pour expliquer ce résultat est la plus grande stabilité de ZnSb par rapport à Zn_4Sb_3 .

Nous avons dans un premier temps fixé certains paramètres pour le broyage. Il a été effectué sous atmosphère d'argon, la vitesse de rotation du plateau a été fixée à 400 rpm et le BPR à 20 pour 1.

5.1.1. Influence de la composition initiale

Lorsque cette étude a débuté, aucune référence bibliographique n'était disponible sur la synthèse par mécanosynthèse de la phase ZnSb pure. Les résultats obtenus depuis par Tseng *et al.* [133] et ceux obtenus par Park *et al.* [113] suggèrent qu'une composition nominale $Zn_{50}Sb_{50}$ conduise à la formation de

ZnSb. Néanmoins, Tseng et al ne présentent qu'une analyse par diffraction des rayons X et dans le cas de Park *et al.* aucune caractérisation par DRX, EDS/WDS n'est présentée. Triches *et al.* [131] évoquent dans le cas de la mécanosynthèse de Zn₄Sb₃ un départ de zinc qu'ils compensent en introduisant un excès compris entre 2,7 % at et 11 % at Zn. Ils n'indiquent cependant pas, quel taux permet de compenser réellement les pertes observées.

De plus, lors d'une étude préliminaire, nous avons mis en évidence la facilité avec laquelle le zinc tend à adhérer sur les parois du bol et des billes, cf chapitre 3.1.2.

Enfin, une oxydation partielle du zinc ne peut être exclue malgré les conditions de synthèse sous atmosphère contrôlée.

Quatre compositions ont donc été étudiées dans les mêmes conditions de broyage, tableau 45.

Tableau 45 : compositions et conditions de broyage pour l'étude de l'influence de la composition

échantillon	Composition nominale	Conditions de broyage	de Temps de broyage
1	Zn _{0,50} Sb _{0,50}	Atmosphère : Ar	20 h
2	Zn _{0,505} Sb _{0,495}	Vitesse : 400 rpm	
3	Zn _{0,51} Sb _{0,49}	BPR: 20:1	
4	Zn _{0,52} Sb _{0,48}	Jarre: 80 mL (WC)	

Nous constatons, à l'issue du broyage, l'adhérence d'une grande quantité de matière sur les parois de la jarre. Cette agglomération des poudres témoigne de la prédominance du mécanisme de soudure sur celui de fracturation. Celle-ci peut avoir différentes origines : la ductilité du matériau ou des constituants, une élévation importante de la température qui favorise la déformation plastique ou induit une fusion locale.

L'élévation de température lors de la mécanosynthèse est un phénomène couramment observé. En effet, dans le cas du broyage de Ga-Sb la formation de l'oxyde Sb₂O₃ conduit Tonejc *et al.* [199] à supposer une température au moins égale à 848 K.

Cette élévation de température est mise en évidence immédiatement après le broyage puisque la manipulation des jarres de broyage n'est possible qu'après un long moment passé à température ambiante.

Lors des premiers essais, une analyse thermique différentielle a été réalisée pour étudier la composition de différentes parties du matériau obtenu. On constate que la composition de la poudre recueillie au fond de la jarre et de la partie qui adhère aux parois est identique. Nous avons ainsi pu poursuivre l'optimisation de la synthèse de ZnSb.

5.1.1.1. Caractérisation par analyse thermique différentielle

La figure 126 présente les thermogrammes obtenus pour les quatre compositions étudiées. On observe, pour les échantillons 1 et 2, la présence de deux pics endothermiques. Le premier pic situé à 769 K peut être attribué à l'invariant eutectique. On constate une diminution de la température qui passe de 772 K dans le cas de la solidification à 769 K dans ce cas. Celle-ci pourrait être associée à une déstabilisation du matériau dû aux nombreux défauts induits par la mécanosynthèse. C. Suryanarayana [151] indique ainsi que la grande quantité d'énergie apportée lors du broyage peut être stockée sous forme de défauts dans

le matériau : joints de grains, dislocation, lacunes. Cependant, la vérification de cette hypothèse est difficile à mettre en œuvre dans notre cas.

De manière analogue à ce que nous avons observé dans le chapitre précédent la présence de ce pic endothermique à 769 K indique la présence d'antimoine en mélange avec ZnSb.

Dans le cas de l'échantillon 3, on ne distingue qu'un seul pic endothermique associé à la décomposition péritectique et au liquidus. Cet échantillon dont la composition nominale est ZnSb + 1 at % Zn n'est composé que de ZnSb. Un excès d'un pourcent de zinc permet ainsi d'obtenir ZnSb monophasé.

Dans le cas de l'échantillon 4, on constate la présence de trois pics endothermiques. Le premier pic à 758 K, un second à 819 K et un troisième qui apparaît comme un épaulement du second pic. Cette succession d'accidents thermiques et la composition nominale conduisent à émettre l'hypothèse de la présence de Zn₄Sb₃ en mélange avec ZnSb.

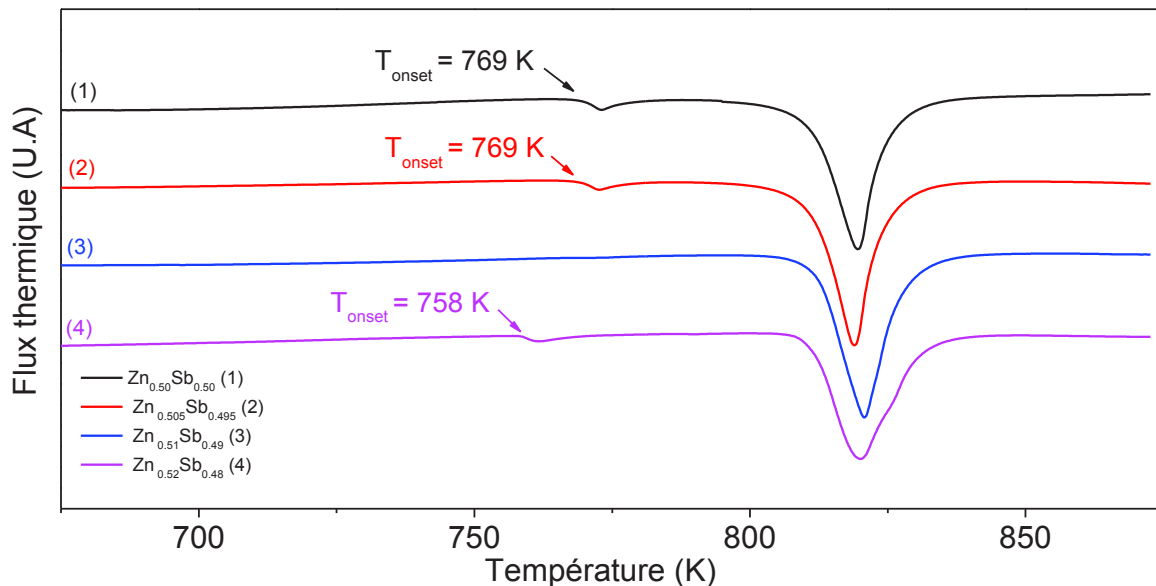


Figure 126 : thermogrammes des quatre compositions étudiées

5.1.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les analyses par diffraction des rayons X et les affinements par la méthode de Rietveld ont été réalisés sur les 4 échantillons. Pour plus de clarté, ne sont présentés sur la figure 127, que les diffractogrammes et les positions des pics de ZnSb, Sb, Zn₄Sb₃ et ZnO.

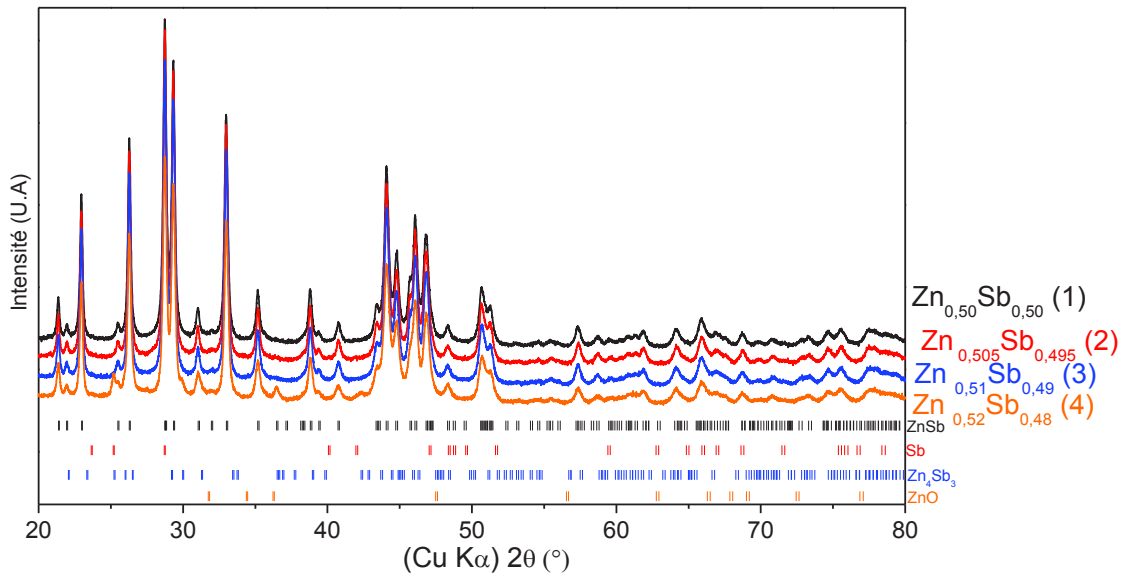


Figure 127 : diffractogrammes des quatre échantillons obtenus par mécanosynthèse ; (■) position des pics de ZnSb, (■) position des pics de Sb, (■) position des pics de Zn_4Sb_3 , (■) position des pics de ZnO

Le tableau 46 présente les paramètres de mailles ainsi que les tailles de cristallites déterminés par la méthode de Rietveld pour les 4 échantillons. Les paramètres de mailles sont en accord avec les données disponibles dans la littérature [87, 128, 155]. On identifie uniquement ZnSb dans le cas des échantillons 1, 2 et 3 et Zn_4Sb_3 est mis en évidence dans le cas de l'échantillon 4.

Les tailles de cristallites mises en évidence sont en accord avec les résultats obtenus par Bottger *et al.* [124]. Lors d'un essai de broyage mécanique du matériau ZnSb obtenu par solidification, les auteurs déterminent par la méthode de Scherrer des tailles de cristallites de 82 nm et 44 nm pour respectivement un échantillon broyé manuellement dans un mortier et pour un échantillon broyé pendant 15 h à 400 rpm dans des jarres et billes en acier. On note, de plus, que les auteurs ne font pas mention de l'agglomération des poudres.

Tableau 46 : paramètres déterminés par affinement de Rietveld pour les quatre diffractogrammes présentés figure 127

Echantillon	1	2	3	4
χ^2	2,66	2,59	2,51	2,91
$R_{\text{Bragg}}(\text{ZnSb})$	1,84	1,64	1,60	3,16
$R_{\text{Bragg}}(\text{Zn}_4\text{Sb}_3)$	-	-	-	2,69
Tailles des cristallites (nm)	47	45	51	54
Micro-contraintes (%%)	42	38	46	51
ZnSb				
a (Å)	6,2069	6,2065	6,2044	6,2030
b (Å)	7,7399	7,7391	7,7388	7,7376
c (Å)	8,0876	8,0869	8,0882	8,0893
Zn ₄ Sb ₃				
a (Å)	-	-	-	12,2293
c (Å)	-	-	-	12,4823

5.1.2. Conclusion

Il apparaît donc, à la suite de ces premières investigations, qu'une agglomération partielle des poudres a lieu lors de la mécanosynthèse de ZnSb. Cependant, une fraction de la poudre se détache facilement des parois des jarres et peut être analysée. La mécanosynthèse d'une composition nominale Zn₅₀Sb₅₀ conduit à la formation de ZnSb en mélange avec de l'antimoine. L'utilisation d'un excès de zinc à hauteur d'un pourcent permet de compenser les pertes de zinc et conduit à l'obtention d'un matériau monophasé avec des cristallites de l'ordre de 50 nm.

5.1.3. Optimisation du temps de broyage

L'étape suivante consiste à évaluer le temps minimum nécessaire à l'obtention du matériau ZnSb par mécanosynthèse. En effet, dans une optique industrielle, une diminution du temps de production est souhaitable d'autant plus qu'elle serait associée à un apport énergétique moindre qui pourrait impacter positivement le phénomène d'agglomération.

Ainsi différents temps de broyage, tableau 47, ont été utilisés pour la synthèse de ZnSb à partir d'un mélange de 51 % at Zn et 49% at Sb.

Tableau 47 : paramètres de broyage utilisés pour évaluer l'influence du temps de broyage

Echantillon	Composition nominale	Conditions de broyage	Temps de broyage
3	Zn _{0,51} Sb _{0,49}	Atmosphère : Ar Vitesse : 400 rpm BPR: 20 :1 Jarre: 80 mL (WC)	20 h
5			10 h
6			5 h
7			3h
8			2 h30

5.1.3.1. Caractérisation par analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle montre qu'à partir d'une durée de broyage de 3 h, on obtient uniquement la phase ZnSb. Pour 2h30 de broyage, un pic endothermique, de faible intensité, est visible à 769 K sur le thermogramme de la figure 128.

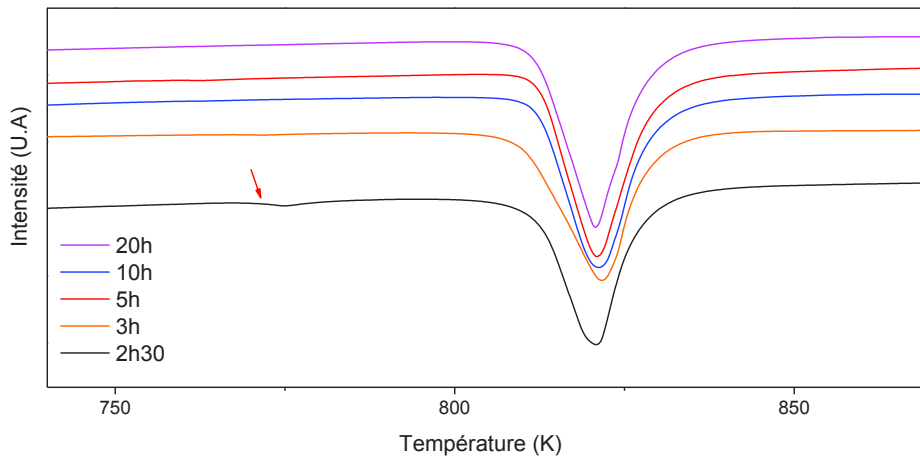


Figure 128 : thermogrammes obtenus pour différents temps de broyage

5.1.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les poudres obtenues aux différents temps de broyage ont été analysées par diffraction des rayons X et affinement de Rietveld. La figure 129 présente les pics d'intensité maximale obtenus pour les quatre poudres : on n'observe pas de variation de la largeur à mi-hauteur des pics.

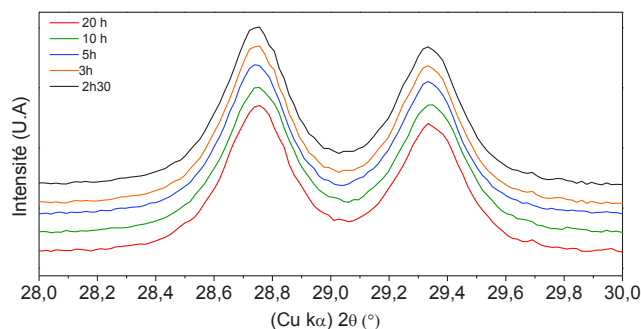


Figure 129 : diffractogrammes des rayons X pour différents temps de broyage, zoom sur les pics d'intensité maximale

La taille des cristallites a été déterminée par affinements de Rietveld : figures 130 et 131.

On constate que les tailles des cristallites entre un broyage de 3h et de 20 h déterminées par la méthode de Rietveld sont très proches, respectivement 43 et 41 nm.

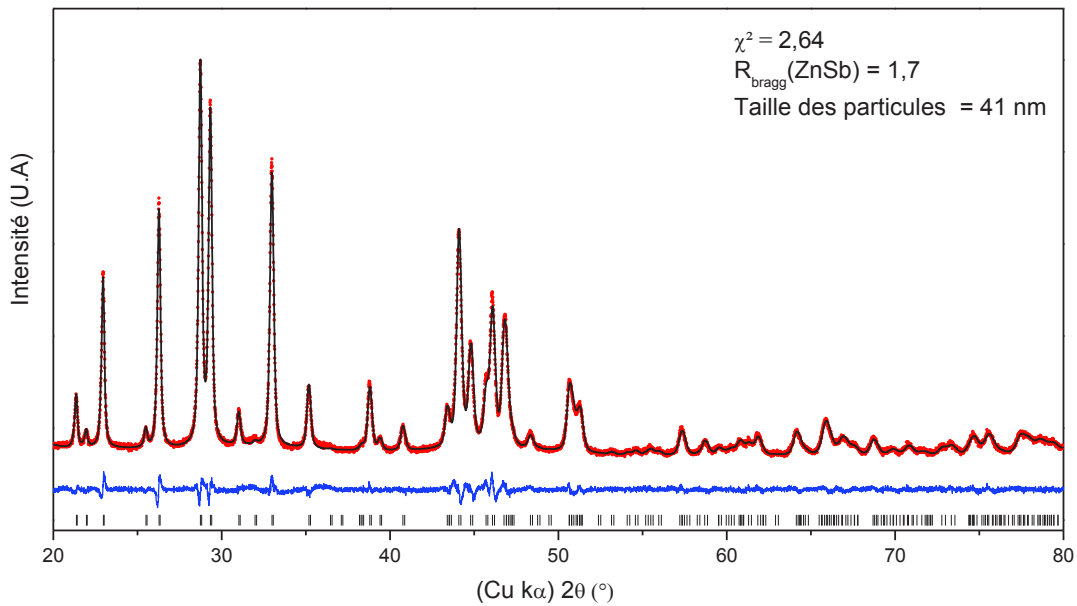


Figure 130 : diffractogramme de rayons X et affinement de Rietveld pour le matériau obtenu après 3 h de broyage ; (|) position des pics de ZnSb.

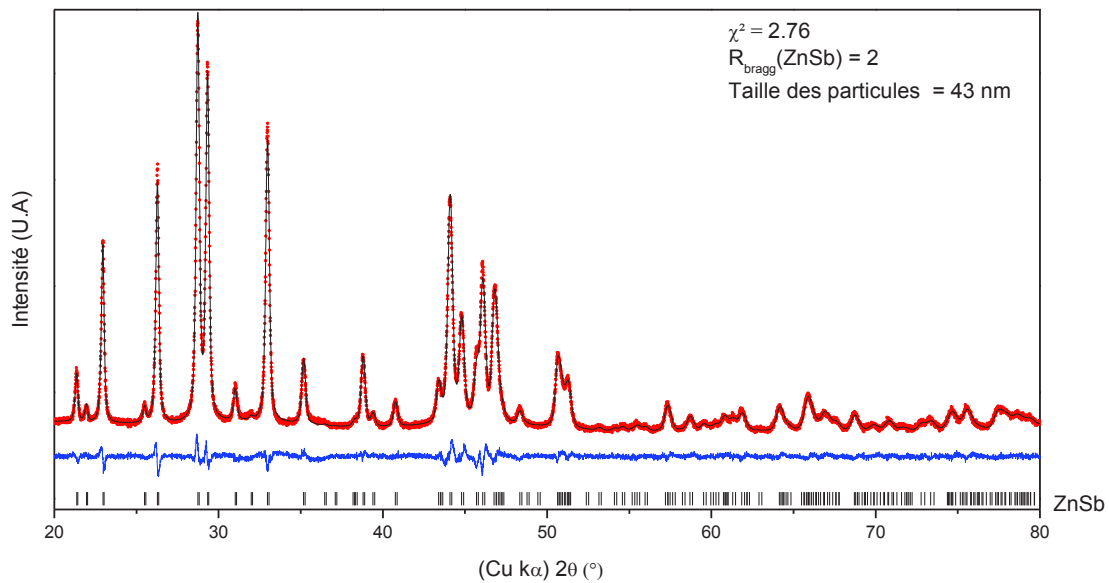


Figure 131 : diffractogramme de rayons X et affinement de Rietveld pour le matériau obtenu après 20 h de broyage ; (|) position des pics de ZnSb.

On n’observe pas d’évolution significative de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage. De plus, le temps de broyage nécessaire à l’obtention du matériau ZnSb monophasé est relativement court et le phénomène d’agglomération est observé même pour des durées de broyage faibles.

5.1.4. Etude de l’influence d’agents de contrôle sur l’agglomération des poudres

Pour les différentes conditions de broyage, le phénomène de soudure domine sur le phénomène de fracture et génère une adhérence très importante des matériaux sur les parois de la jarre, figure 132.



Figure 132 : photographie d'un bol de broyage après un broyage de 3h montrant l'épaisseur de la couche agglomérée (flèche)

Nous avons voulu, à ce stade de l'étude, évaluer l'intérêt de ce protocole de synthèse pour une éventuelle application industrielle. Pour cela, un nouveau paramètre doit être optimisé : il s'agit du rendement de la synthèse. Celui-ci est défini comme le rapport entre la masse de poudre récupérée non agglomérée sur la masse totale introduite. Pour les différentes synthèses mises en œuvre jusqu'à présent ce rendement est égal à 30 %.

Un des facteurs qui peut expliquer le phénomène d'agglomération des poudres est la température atteinte lors du broyage. Si l'on considère l'enthalpie de formation de ZnSb, on peut alors envisager, localement, entre les grains de Zn et Sb, des réactions de type combustion auto propagée (SHS : *Self propagating High temperature Synthesis*) activée par le broyage mécanique. En effet, lors du broyage, la taille des particules diminue ce qui augmente leur énergie de surface. Un apport énergétique important est associé aux chocs entre les billes. Il peut alors initier la réaction de formation de ZnSb à partir du zinc et de l'antimoine. Ces réactions pourraient expliquer la température élevée constatée mais également le phénomène d'agglomération important. Elles peuvent avoir lieu pour des temps de broyage très court. Ainsi, dans le cas de la mécanosynthèse de NbSi₂ après 65 min de broyage une réaction de SHS est observée par Lou *et al.* [200]. La combustion auto propagée des alliages de zinc et d'antimoine ayant déjà été mise en évidence dans le laboratoire [201], cette hypothèse est envisageable.

Cependant, comme le mentionne C. Suryanarayana [151], l'augmentation de température est aussi le résultat d'une combinaison entre l'apport énergétique dû aux chocs entre les billes et les processus exothermiques qui interviennent au cours du broyage sans qu'il y ait forcément de combustion auto-propagée.

Bien que son origine ne soit pas clairement identifiée, le phénomène d'agglomération limite le rendement mais également la diminution de la taille des particules et des cristallites. Il existe cependant plusieurs possibilités de contourner ce problème :

- Le broyage cryogénique qui a été mis en œuvre dans le cas de ZnSb récemment [57].
- L'ajout d'agents de contrôle dans le milieu de broyage qui limitent le phénomène d'agglomération en s'adsorbant à la surface des particules [151]. Ces agents de contrôle sont soit des liquides soit des solides. En général, ce sont des matières organiques (acide stéarique, hexane, heptane) ou des matières inorganiques (graphite, ou NaCl).

Différents agents de contrôle ou PCA (*Process Control Agent*) utilisés dans la littérature ont été envisagés : l'heptane, l'acide stéarique et l' α -terpinéol. Les principales différences entre ces PCA sont leur taille et leur caractère plus ou moins hydrophile. En effet, Nouri *et al.* [202] indiquent que la surface des particules métalliques est généralement hydrophile. On observera donc une faible adsorption à la surface des particules d'un surfactant hydrophobe tel que l'heptane alors que la partie hydrophile de l'acide stéarique ou de l' α -terpinéol doit permettre leur adsorption.

Cependant, le caractère amphiphile de l'acide stéarique ou de l' α -terpinéol est dû à la présence des groupements acides et alcool, leur décomposition lors du broyage peut induire une contamination plus importante par l'oxygène.

Comme l'indiquent Nouri *et al.* [202], l'utilisation d'agents de contrôle lors de la mécanosynthèse implique une modification des paramètres de broyage pour obtenir le matériau désiré. Dans cette optique, l'étude de l'influence du temps de broyage en présence d'agent de contrôle a été réalisée.

Une première durée de broyage de 3 h a été utilisée. Chaque poudre a ensuite été caractérisée par diffraction des rayons X. Lorsque cette analyse révèle une réaction incomplète, une nouvelle synthèse avec une durée de broyage doublée a été réalisée avant une nouvelle caractérisation par diffraction des rayons X. Ce protocole a été appliqué jusqu'à obtenir des diffractogrammes ne présentant que les pics de diffraction attribués à ZnSb. Cette démarche permet une première analyse rapide de l'influence des agents de contrôle sur le rendement, le temps de broyage et la pureté qui sont les trois paramètres que nous avons choisis de considérer :

- Influence de l'acide stéarique ($C_{18}H_{36}O_2$)

L'utilisation d'acide stéarique inhibe la réaction entre l'antimoine et le zinc malgré une durée de broyage très élevée (18h).

- Influence du n-heptane (C_7H_{14})

Dans le cas du n-heptane, l'analyse par diffraction des rayons X de la poudre obtenue après un broyage de 9 h révèle uniquement la présence de ZnSb.

- Influence de l' α -terpinéol ($C_{10}H_{18}O$)

L'usage de l' α -terpinéol ne semble pas induire de modification du protocole de synthèse. En effet, dès un broyage de 3h, le diffractogramme obtenu correspond à la phase ZnSb.

Le tableau 48 donne les formules brutes pour les différents agents de contrôle. On reporte également dans ce tableau, le rendement de la mécanosynthèse pour un temps de broyage correspondant. On observe une augmentation modérée du rendement dans le cas de l'heptane. L'ajout d' α -terpinéol permet d'atteindre un rendement important de 95 %.

Tableau 48 : rendements obtenus pour chaque agent de contrôle

Agent de contrôle	Durée du broyage	Rendement de la mécanosynthèse
-	3h	30 %
Heptane	9h	39 %
Acide stéarique	18h	-
Alpha terpinéol	3h	95 %

L'analyse thermique différentielle de poudres issues du broyage en présence d'agent de contrôle met en évidence la présence de larges pics endothermiques dont les températures « onset » sont respectivement 765 K et 761 K pour l'heptane et l' α -terpinéol, figure 133. On constate cependant clairement dans le cas de l' α -terpinéol que ces pics sont particulièrement larges. De plus on observe, dans ce cas, la présence de matériau n'ayant pas fondu dans le creuset d'analyse thermique. L'hypothèse la plus vraisemblable est que ce matériau soit un oxyde formé suite à la décomposition de l'agent de contrôle lors du broyage.

Bien que les pics mis en évidence ne puissent clairement être associés à l'eutectique ZnSb+Sb on peut conclure que les synthèses en présence d'agents de contrôle ne conduisent pas à l'obtention du matériau ZnSb mais à un mélange polyphasé. Aucune hypothèse satisfaisante ne permet d'expliquer la diminution de la température du premier pic endothermique.

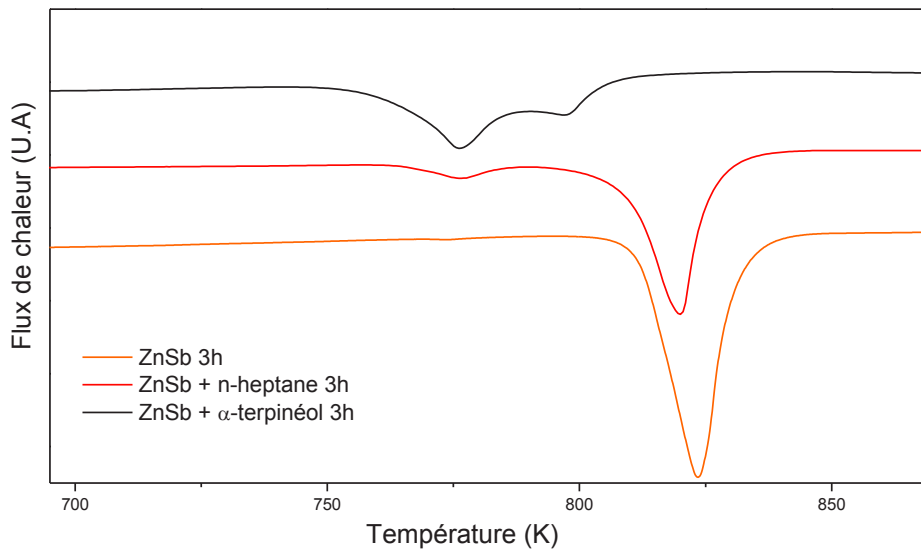


Figure 133 : thermogrammes des poudres issues de broyage en présence d'heptane et d' α -terpinéol

Comme nous pouvons le constater, l'agent de contrôle le plus efficace est effectivement un surfactant amphiphile. Cependant, celui-ci induit une forte contamination du matériau. Une étude plus approfondie des paramètres de mécanosynthèse devra être envisagée pour limiter la contamination dans le cas d'une application industrielle.

Afin de valider l'intérêt de la mécanosynthèse nous avons choisi de poursuivre l'étude sur la poudre issue d'un broyage de ZnSb en présence d'un excès d'un pourcent de zinc en l'absence d'agent de contrôle.

5.2. Frittage des matériaux

5.2.1. Caractérisations morphologiques des poudres

La poudre obtenue après un broyage de 3 h sans agent de contrôle a été analysée par microscopie électronique à balayage et par granulométrie laser. Celle-ci est constituée d'amas de 10 à 30 μm formés de petites particules de 500 nm, figure 134.



Figure 134 : cliché de microscopie électronique de la poudre issue d'un broyage de 3h

La distribution granulométrique de la poudre est présentée figure 135. Trois populations de particules différentes sont mises en évidence :

- Une centrée sur 2,5 μm : 10 % des particules ont une taille inférieure à cette valeur.
- Une centrée sur 25 μm : 60 % ont une taille inférieure à cette valeur.
- Enfin, on observe une population centrée autour de 300 μm qui correspond probablement aux agglomérats.

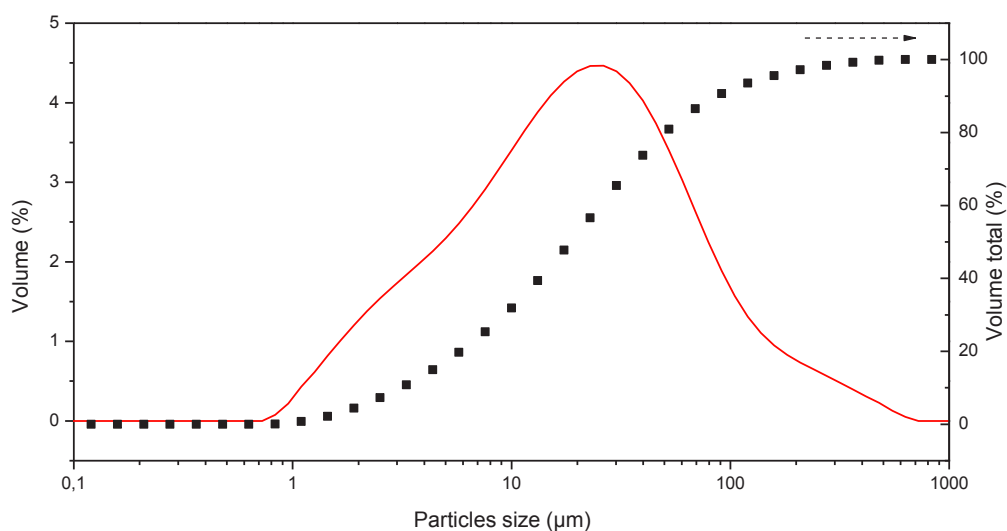


Figure 135 : distribution granulométrique d'une poudre de ZnSb issue d'un broyage de 3 h

5.2.2. Mise en forme du matériau

L'agglomération des poudres observée systématiquement pendant les synthèses inhibe totalement le processus de réduction de la taille des particules et des cristallites attendu par mécanosynthèse. Les poudres obtenues ressemblent à la poudre issue de solidification tamisée à 25 µm. Les conditions de frittage utilisées seront dans un premier temps identiques, figure 136, et seront identifiées par la nomenclature « SPS -1 »

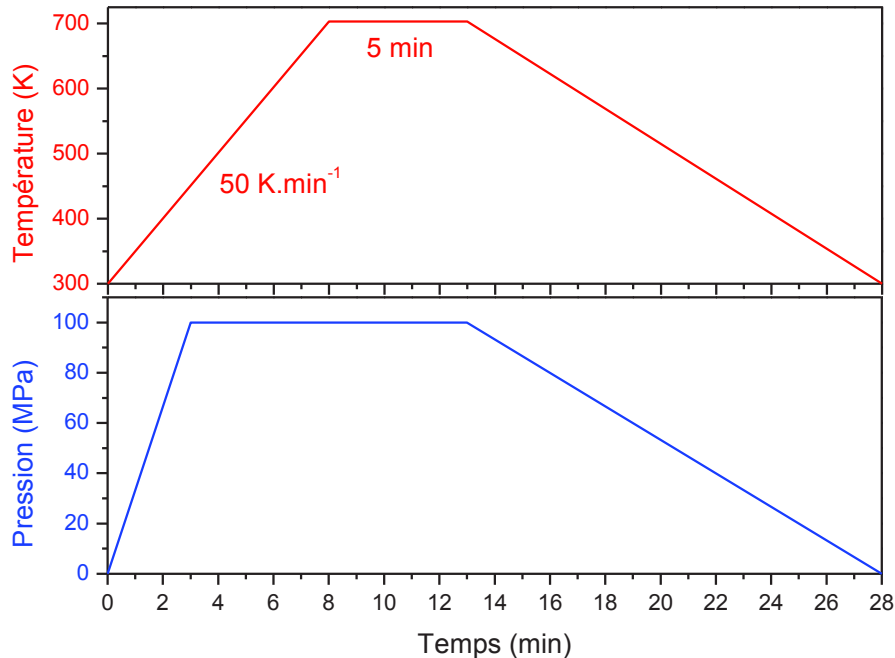


Figure 136 : cycle « SPS-1 » initialement utilisé pour la densification de la poudre « ZnSb 3h »

5.2.2.1. Caractérisations des pastilles obtenues par SPS

a. Masse volumique

La masse volumique déterminée par la méthode d'Archimède est de 6,29 g.cm⁻³ ce qui correspond à 98,5 % de la densité cristallographique.

b. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X de la surface de la pastille a été réalisée, figure 137. Les conditions d'acquisition ne permettent pas un affinement de Rietveld mais les pics caractéristiques de l'antimoine sont présents et identifiés par des flèches. Aucun pic de ZnO n'est observé. On constate également une diminution de la largeur à mi-hauteur des pics, par rapport au diffractogramme obtenu avant densification, qui est attribué à une augmentation de la taille des cristallites.

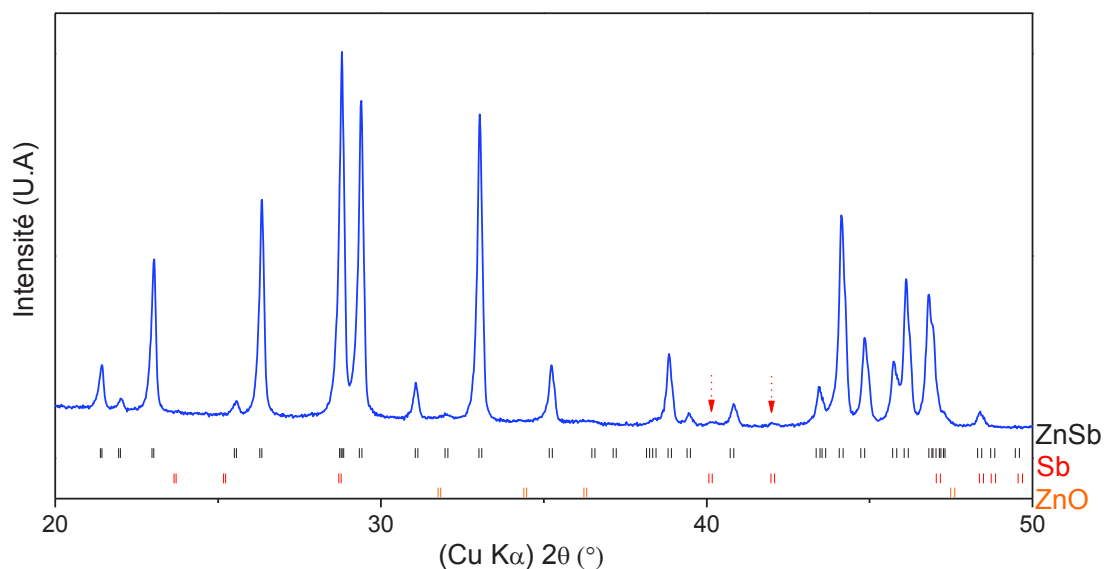


Figure 137 : diffractogramme de la surface d'une pastille issue de mécanosynthèse « ZnSb 3h » ; (|) position des pics de ZnSb, (|) position des pics de Sb, (|) position des pics de ZnO.

c. Microscopie électronique à balayage

L'analyse par microscopie électronique à balayage de la surface polie de la pastille permet de mettre en évidence la présence de grains de différentes tailles, figure 138 (A). Les grains sont entourés par une zone plus sombre. Celle-ci ne correspond pas à de la porosité comme en témoigne le cliché d'électrons secondaires figure 138 (B).

On distingue également sur cette micrographie des traces d'antimoine comme dans le cas des échantillons issus de solidification mis en forme par SPS.

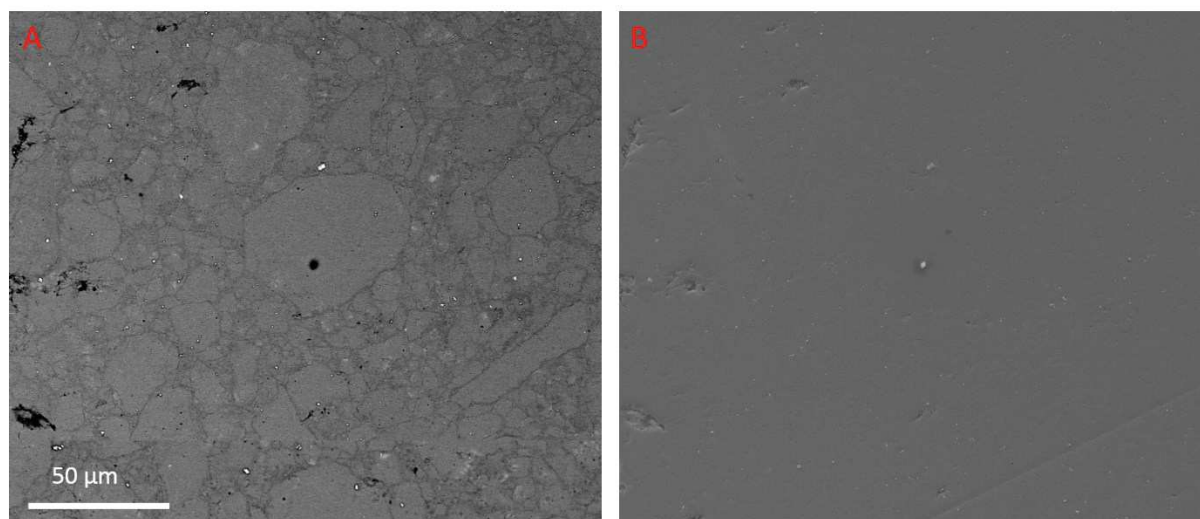


Figure 138 : micrographies de la surface d'une pastille du matériau issu de mécanosynthèse « ZnSb 3h » mis en forme par SPS ; A) cliché d'électrons rétrodiffusés ; B) cliché d'électrons secondaires

5.2.2.2. Optimisation de la mise en forme

Nous nous sommes interrogés sur la microstructure particulière obtenue pour les matériaux issus de mécanosynthèse.

- Le cycle de SPS mis en œuvre peut ne pas être adapté. Cependant, celui-ci est identique à celui utilisé pour la poudre de solidification et les deux poudres ont des morphologies similaires.
- La nature de la poudre : une contamination plus importante dans le cas de la poudre issue de mécanosynthèse pourrait induire une accumulation d'impuretés aux joints de grains lors du grossissement de ceux-ci.
- Une combinaison des deux hypothèses précédentes est également envisageable.

a. *Influence des paramètres de SPS*

Nous avons donc réalisé différents essais de frittage du matériau issu de mécanosynthèse en modifiant les paramètres de frittage.

Deux essais ont été conduits en conservant la température de frittage de 703 K, la modification portant sur la vitesse d'échauffement qui a été portée de 50 K.min⁻¹ à 200 K.min⁻¹ (SPS-2). Une vitesse d'échauffement plus importante peut limiter le grossissement des grains. La seconde modification est la suppression du palier de frittage pour limiter le grossissement granulaire (SPS-3).

Enfin, nous avons réévalué la température de frittage pour cette poudre issue de mécanosynthèse. L'évolution de la vitesse de densification en fonction de la température pour la poudre issue de mécanosynthèse « ZnSb 3h » est présentée figure 139. A titre de comparaison, l'évolution de la vitesse de densification dans le cas du matériau obtenu par solidification « 45µm<ZnSb<90 µm » est présentée sur cette figure. Dans le cas de la poudre issue de mécanosynthèse, le pic pour lequel la vitesse de densification est maximale est décalé à 543 K. On détermine par rapport à la position de la fin de ce pic la température de densification comme étant 648 K (SPS-4). Cette diminution de température peut avoir comme origine la plus grande réactivité des poudres issues de mécanosynthèse.

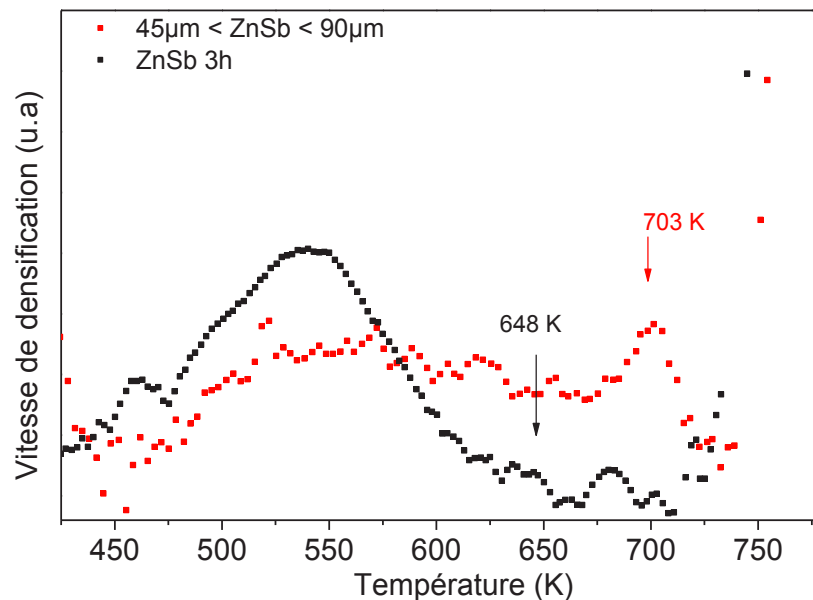


Figure 139 : vitesses de densification en fonction de la température pour ZnSb issu de mécanosynthèse « ZnSb 3h » et de solidification « 45µm<ZnSb<90 µm »

Les conditions utilisées pour les quatre essais de frittage mis en œuvre sont résumées dans le tableau 49. On rapporte également dans ce tableau les densités relatives calculées à partir de la masse volumique cristallographique et de la masse volumique déterminée par la méthode d'Archimède. Comme l'indiquent

Munir *et al.* [203] on constate que la vitesse d'échauffement n'a qu'une faible influence sur la densification. En effet, pour l'ensemble des conditions utilisées on obtient une densité supérieure à 95 %.

Tableau 49 : conditions de température pour les différents essais de mise en forme par SPS de la poudre issue de mécanosynthèse " ZnSb 3h"

Echantillon	Température de frittage (K)	Vitesse d'échauffement (K.min ⁻¹)	Temps de palier (min)	ρ/ρ_{ZnSb}
SPS-1	703	50	5	0,973
SPS-2	703	200	5	0,992
SPS-3	703	50	0	0,97
SPS-4	648	50	5	0,985

b. Microscopie électronique à balayage

L'analyse par microscopie électronique à balayage de la surface de l'ensemble des pastilles obtenues révèle une microstructure identique, figure 140. On constate la présence de grains de taille variable comprise entre 4 et 50 µm pour l'ensemble des matériaux. Il est donc probable que la microstructure obtenue soit associée à la mécanosynthèse.

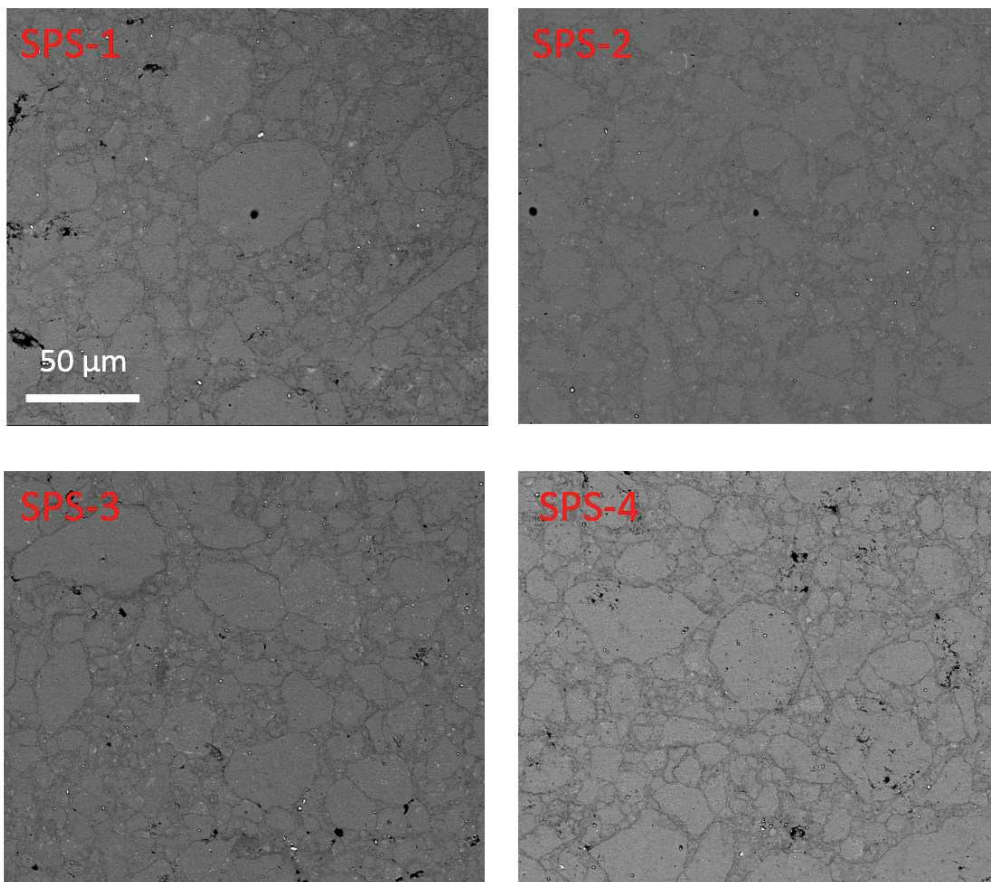


Figure 140 : micrographies de la surface des pastilles obtenues après SPS de la poudre issue de mécanosynthèse "ZnSb 3h" selon quatre cycles.

c. Caractérisations électriques

Les figures 141 et 142 présentent l'évolution de la résistivité et du coefficient de Seebeck en fonction de la température pour les différents matériaux obtenus par densification de la poudre de mécanosynthèse

(SPS-1 à SPS-4) et de solidification ($45\mu\text{m} < \text{ZnSb} < 90\mu\text{m}$). On observe pour les pastilles obtenues à partir de la poudre de mécanosynthèse :

- une forte diminution de la résistivité
- une diminution du coefficient de Seebeck
- de faibles variations de résistivité et du coefficient de Seebeck entre les différents matériaux qui peuvent être attribuées à des compositions légèrement différentes.

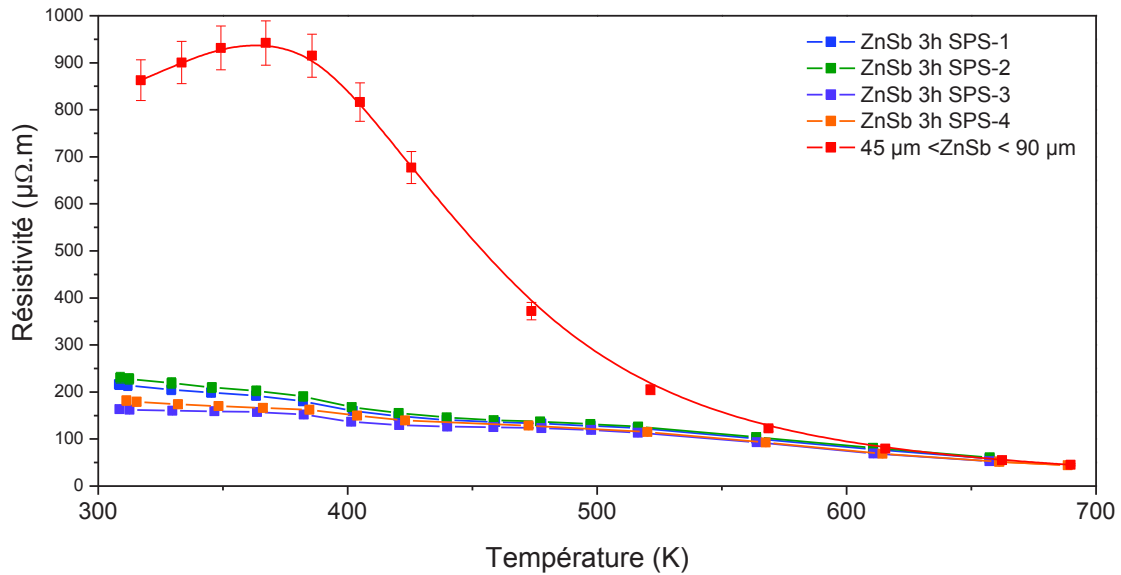


Figure 141 : évolution de la résistivité électrique en fonction de la température pour les matériaux issus de mécanosynthèse mis en forme par SPS selon les cycles SPS-1 à SPS-4 et pour le matériau issu de solidification ($45\mu\text{m} < \text{ZnSb} < 90\mu\text{m}$)

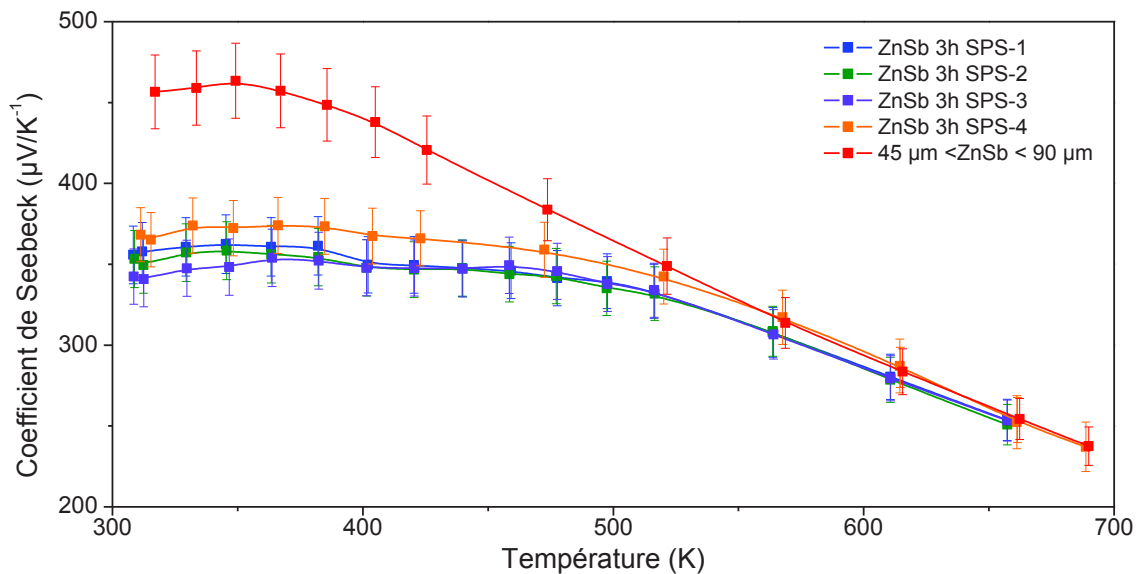


Figure 142 : évolution du coefficient de Seebeck en fonction de la température pour les matériaux issus de mécanosynthèse mis en forme par SPS selon les cycles SPS-1 à SPS-4 et pour le matériau issu de solidification ($45\mu\text{m} < \text{ZnSb} < 90\mu\text{m}$)

Le facteur de mérite résultant pour les différents matériaux est présenté figure 143. On constate une amélioration des propriétés électriques des matériaux sur une large gamme de température.

Les variations de coefficients de Seebeck et de résistivités observées entre les matériaux issus de mécanosynthèse induisent une différence de $200 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$.

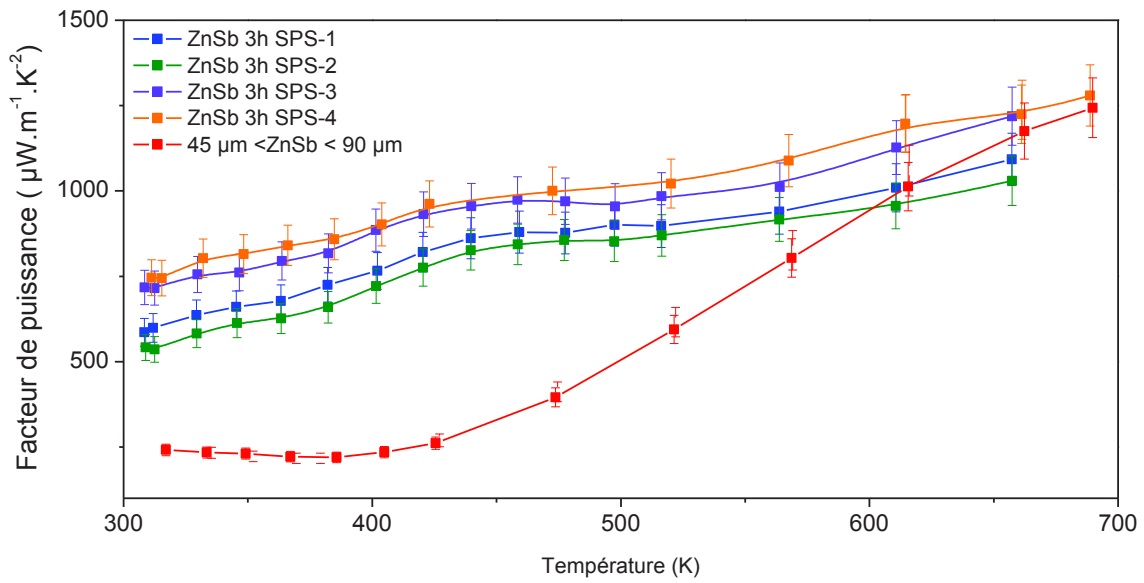


Figure 143 : évolution du facteur de puissance en fonction de la température pour les matériaux issus de mécanosynthèse mis en forme par SPS selon les cycles SPS-1 à SPS-4 et pour le matériau issu de solidification ($45\mu\text{m} < \text{ZnSb} < 90\mu\text{m}$)

Nous avons donc tenté dans la suite de cette étude d’apporter une explication à ce comportement atypique des matériaux issus de mécanosynthèse. Un examen plus poussé de la microstructure a été mené.

d. Etude poussée de la microstructure du matériau «ZnSb 3h SPS-4»

d.a. Microscopie électronique à balayage

L’analyse par microscopie électronique à balayage des surfaces polies de la pastille « ZnSb 3h SPS-4 » permet de mettre en évidence la présence de grains de différentes tailles, figure 144. On observe, comme précédemment, que la quantité d’antimoine visible sur une face (A) semble plus importante que celle visible sur la face opposée (B). Les grains de ZnSb visibles ici sont entourés d’une phase plus sombre identifiée (1) sur l’agrandissement (C). Le cliché d’électrons secondaires (D) confirme qu’il ne s’agit pas de porosités. L’analyse EDS présentée dans le tableau 50, suggère qu’il s’agit d’une région plus riche en oxygène. Il ne s’agit pas ici d’une oxydation de surface. En effet, le taux d’oxygène de 12 % est très supérieur aux 4 % mis en évidence sur la zone 1 de la figure 144. Ce taux est comparable à celui mis en évidence au chapitre précédent pour le matériau issu de solidification.

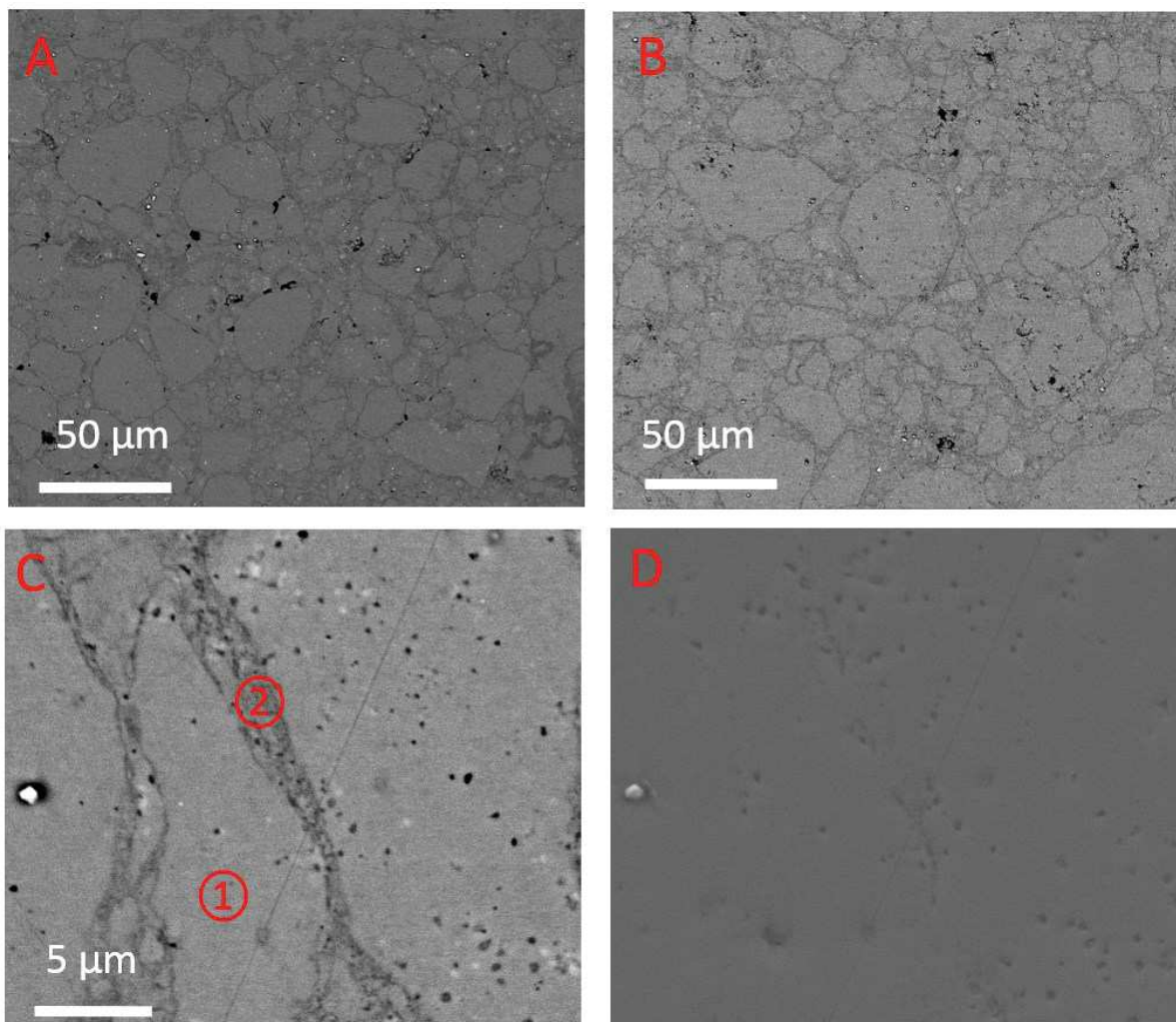


Figure 144 A , B) micrographies des deux faces de la pastille obtenue après SPS, de la poudre issue d'un broyage de 3h. C) agrandissement réalisé sur la phase sombre présente entre les grains de ZnSb. D) cliché d'électrons secondaires de l'agrandissement.

Tableau 50 : analyses EDS des zones identifiées figure 144

Zone du cliché MEB	% at. Sb (± 1)	% at Zn (± 1)	%at O (± 1)
1	49	48	4
2	42	46	12

Ici encore se pose le problème de la sensibilité de la diffraction des rayons X qui ne permet pas, dans ce cas, de mettre en évidence la présence d'oxydes (à moins que ceux-ci se présentent comme une phase amorphe). Afin de compléter la caractérisation de ces oxydes une analyse XPS qui permet une analyse de la composition chimique a été réalisée.

d.β. Analyse par spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

Les pastilles issues de mécanosynthèse et de solidification ont été broyées et analysées par XPS. Même si cette technique ne permet qu'une analyse de surface (profondeur d'analyse de 5 nm) elle permettra de déterminer si on est en présence d'oxydes et dans quelle proportion.

Les spectres XPS complets pour le matériau de référence, celui issu de solidification, et le matériau issu de mécanosynthèse sont présentés figure 145. Les spectres mettent en évidence les pics de

photoélectrons du zinc (2s, 2p, 3s et 3p), de l'oxygène (1s), de l'antimoine (3p, 3d, 4s) et les pics Auger caractéristiques du zinc (LM1, LM2...)

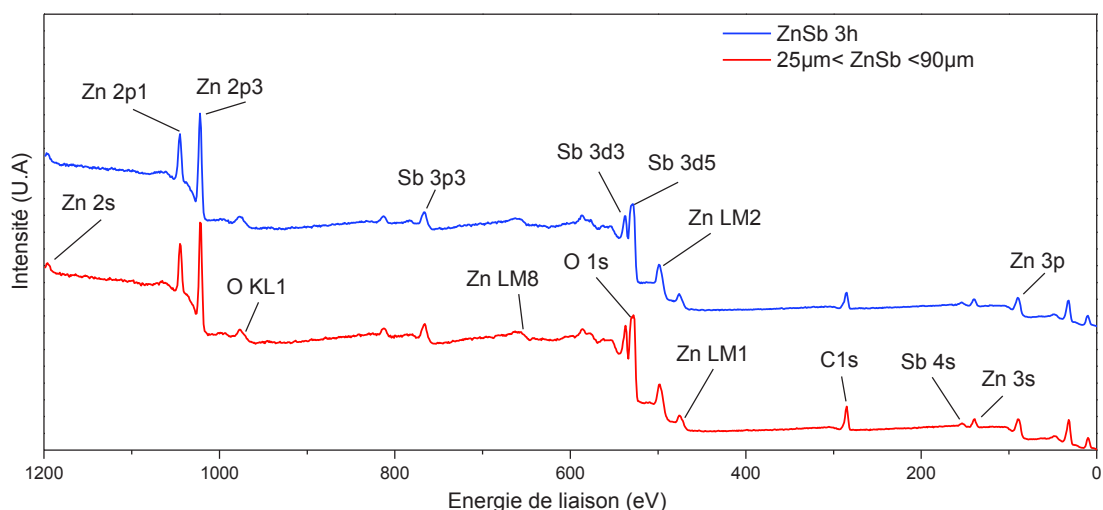


Figure 145 : spectres XPS pour les pastilles issues de poudre de mécanosynthèse (ZnSb 3h), et de « grosses particules » issues de solidification ($45\mu\text{m} < \text{ZnSb} < 90\mu\text{m}$)

La figure 146 présente le pic associé aux électrons Auger du zinc dans les deux échantillons. Comme nous l'avons évoqué au chapitre 3, afin de distinguer l'environnement chimique du zinc, Biesinger *et al.* [163] suggèrent l'étude des pics Auger dont les positions sont 991,8 eV et 988,3 eV pour ZnSb et ZnO respectivement. En effet, d'après Böttger *et al.* [144] les positions des pics du zinc sont 1021,3 eV et 1022,15 eV pour ZnSb et ZnO respectivement. Il est donc plus aisé de mettre en évidence la présence de ZnO en considérant le pic Auger.

On constate que le pic correspondant au ZnO est présent dans les deux cas mais que celui associé à ZnSb est plus intense dans le cas de l'échantillon issu de solidification.

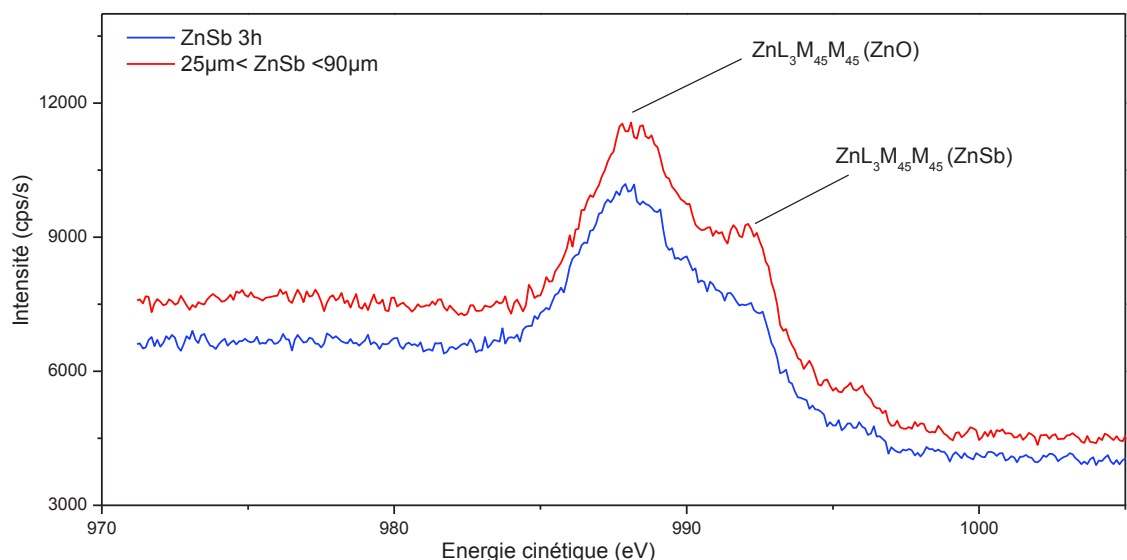


Figure 146 : spectres des photoélectrons Auger Zn LM2 pour les pastilles issues de poudre de mécanosynthèse (ZnSb 3h), et de « grosses particules » issues de solidification ($45\mu\text{m} < \text{ZnSb} < 90\mu\text{m}$)

On peut qualitativement conclure que la quantité relative d'oxyde est plus importante dans le cas du matériau issu de la mécanosynthèse ce que nous avons par ailleurs montré avec les analyses EDS du microscope électronique à balayage.

d.γ. Caractérisation par microscopie électronique à transmission

La figure 147 présente une image de microscopie électronique à transmission d'une lame mince obtenue par FIB puis par PIPS du matériau « ZnSb 3h SPS-4 ». On distingue les différentes cristallites qui constituent le matériau polycristallin. On observe sur la gauche de l'image les cristallites de taille plus importante. Cette région correspond à un grain de ZnSb. Sur la partie droite de nombreuses cristallites plus petites sont présentes. Cette zone correspond aux zones sombres mises en évidence sur les clichés de microscopie électronique à balayage.

La taille des cristallites est estimée entre 280 et 620 nm. On constate donc un grossissement significatif après mise en forme par SPS. En effet, leur taille avant SPS avait été déterminée par la méthode de Rietveld à 50 nm.

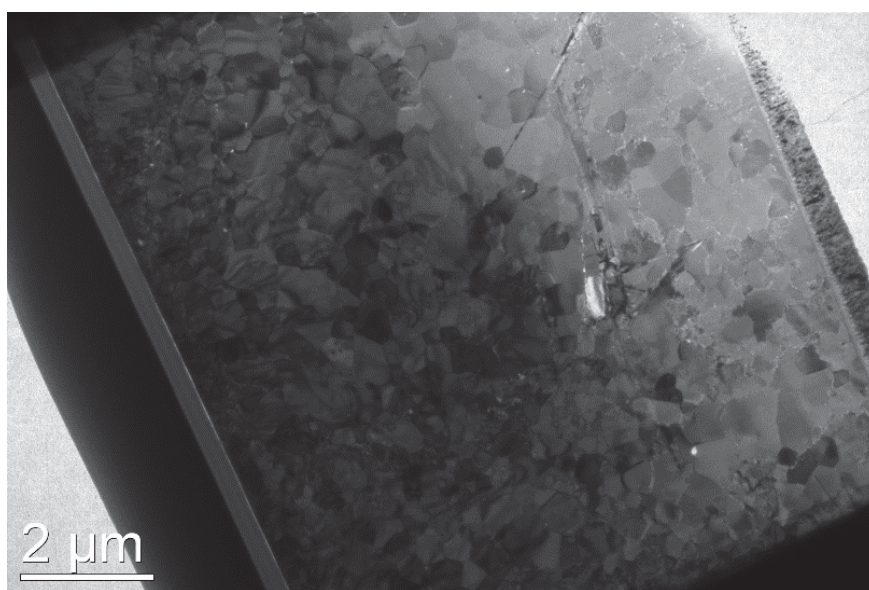


Figure 147 : cliché de microscopie électronique à transmission du matériau issu de poudre de mécanosynthèse

L'utilisation d'un grandissement plus important met en évidence des précipités que l'on retrouve partout dans le matériau, figure 148. Le couplage avec un analyseur EDS permet d'estimer la proportion des différents éléments en présence dans ces précipités.

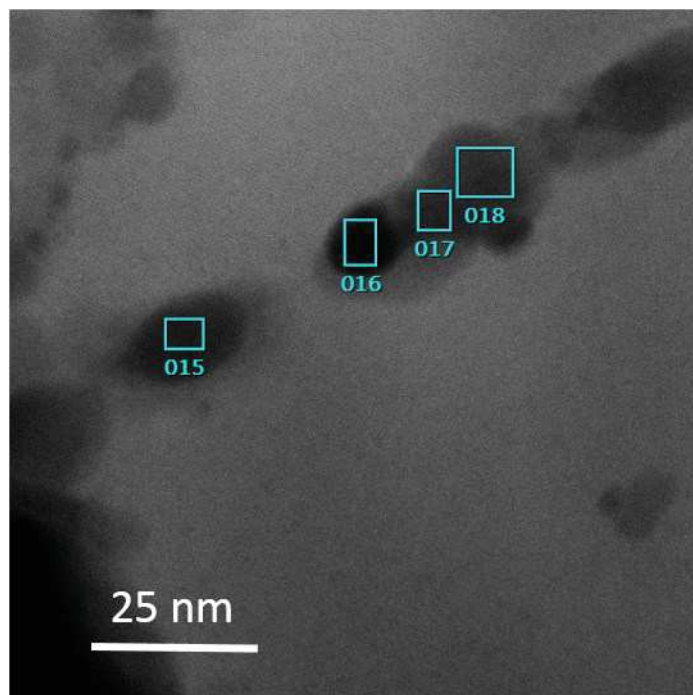


Figure 148 : cliché en champ clair de microscopie électronique des précipités présents dans le matériau issu de poudre de mécanosynthèse

La quantification réalisée est présentée dans le tableau 51. On peut supposer la présence de différents oxydes tels que ZnO (zone 015) ou d'oxydes mixtes qui ne sont pas clairement identifiés (016, 017, 018)

Tableau 51 : analyses EDS des zones identifiées sur le cliché figure 148

Zone du cliché MEB	% at. Sb (± 1)	% at Zn (± 1)	%at O (± 1)
« 015 »	2	54	44
« 016 »	16	52	32
« 017 »	9	54	37
« 018 »	14	52	34

La morphologie et/ou les phases en présence dans le matériau issu de mécanosynthèse sont à l'origine d'une amélioration des propriétés électriques du matériau. On observe un phénomène de dopage par rapport au matériau ZnSb « pur » lorsque l'on est en présence d'un mélange entre ZnSb et un ou plusieurs oxydes.

La nature de ces oxydes n'est pas clairement établie. Les analyses EDS lors de l'observation au microscope électronique à balayage indiquent une composition globale pour les zones contenant de l'oxygène de : $Zn_{46}Sb_{42}O_{12}$. Cependant, la diffraction des rayons X ne permet pas la mise en évidence des pics de diffraction associés aux principaux oxydes envisageables : ZnO, Sb_2O_3 , $ZnSb_2O_4$. La présence d'oxygène dans ce matériau est confirmée par analyse XPS et par microscopie électronique à transmission. Les analyses EDS réalisées sur les nanoprecipités mis en évidence par cette dernière technique suggèrent qu'au moins deux types d'oxydes sont présents : ZnO et un ou plusieurs oxydes mixtes.

La présence de ces oxydes peut avoir plusieurs origines :

- le procédé utilisé pour le frittage des matériaux est le SPS. Cette étape est réalisée sous un vide primaire. Bien qu'aucun phénomène d'oxydation rapide et explosive n'ait été observé, les poudres obtenues après mécanosynthèse présentent une réactivité accrue. L'oxydation des matériaux lors

du traitement thermique SPS est envisageable. Bhattacharya *et al.*[204] observent par exemple l'oxydation du lithium, dopant de SnS_2 , en LiO_2 lors de la synthèse par SPS du matériau.

- Le procédé de synthèse : en effet, une oxydation partielle du matériau lors du broyage est envisageable.

Le matériau « ZnSb 3h SPS-4 » qui présente les meilleures propriétés électriques est donc constitué de grains polycristallins de ZnSb de taille comprise entre 4 et 50 μm . Ces grains sont composés de nombreuses cristallites de taille comprise entre 280 et 620 nm. On retrouve dans l'ensemble du matériau des précipités riches en oxygène qui peuvent être identifiés comme de l'oxyde de zinc ou un oxyde mixte d'antimoine et de zinc.

5.3. Comparaison des propriétés thermoélectriques

5.3.1. Propriétés électriques

Les figures 149 et 150 présentent une étude comparative du coefficient de Seebeck et de la résistivité des matériaux obtenus par densification de la poudre de mécanosynthèse et de solidification. Le matériau issu de mécanosynthèse présente un coefficient de Seebeck et une résistivité plus faibles pour des températures inférieures à 450 K. La réduction du coefficient de Seebeck est de l'ordre de 20 % par rapport au matériau issu des poudres tamisées entre 45 et 90 μm . La diminution de la résistivité par rapport au même matériau est de l'ordre de 80 %. On observe pour le matériau issu de mécanosynthèse un déplacement vers des températures plus élevées du palier de saturation visible sur le tracé de l'évolution du coefficient de Seebeck.

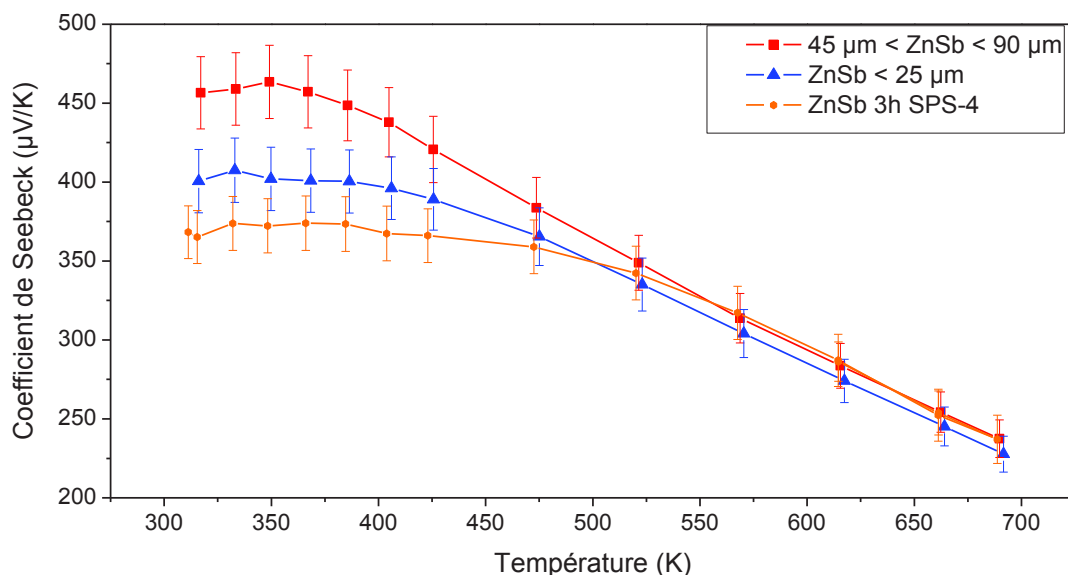


Figure 149 : évolution du coefficient de Seebeck en fonction de la température pour les pastilles issues de poudre de mécanosynthèse (ZnSb 3h), des « grosses particules » ($45\mu\text{m}<\text{ZnSb}<90\mu\text{m}$) et des « petites particules » ($\text{ZnSb}<25\mu\text{m}$) issues de solidification cf chapitre 4.

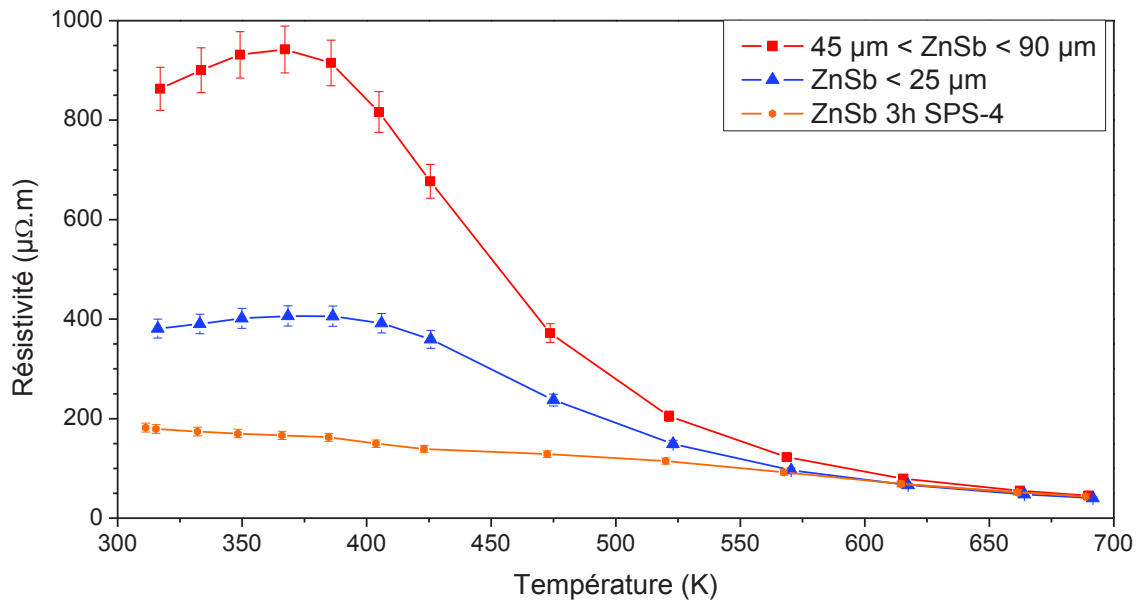


Figure 150 : évolution de la résistivité électrique en fonction de la température pour les pastilles issues de poudre de mécanosynthèse (ZnSb 3h), des « grosses particules » ($45\mu\text{m} < \text{ZnSb} < 90\mu\text{m}$) et des « petites particules » ($\text{ZnSb} < 25\mu\text{m}$) issues de solidification cf chapitre 4.

Le déplacement du palier de saturation déjà observé pour les matériaux issus de solidification était associé à une augmentation de la concentration de porteurs de charge. Cependant, le tracé du logarithme népérien de l'inverse de la résistivité, la conductivité électrique, en fonction de l'inverse de la température, figure 151, pour ce matériau ne montre pas de palier de saturation clairement défini. Aucune explication de ce phénomène n'a été possible jusqu'à présent.

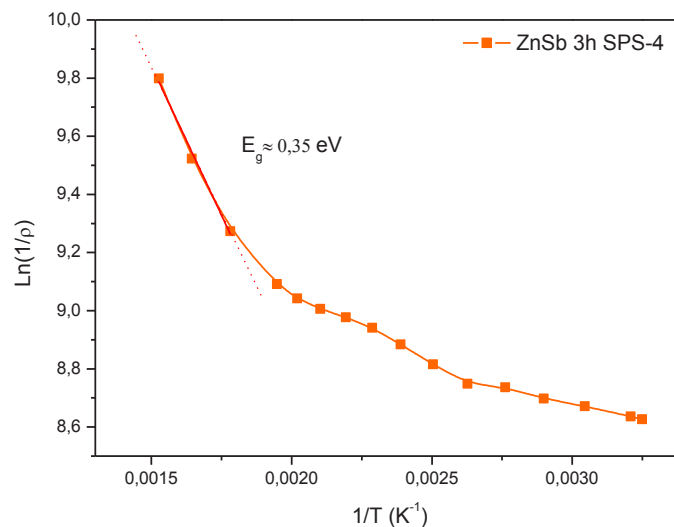


Figure 151 : évolution de $\ln(1/\rho)$ en fonction de $1/T$ pour le matériau issu de mécanosynthèse « ZnSb 3h SPS-4 »

Le tableau 52 reporte les valeurs de concentration de porteurs de charge et de mobilité déterminées à température ambiante. Le matériau « ZnSb 3h SPS-4 » présente un taux de dopage supérieur à ceux des matériaux issus de solidification. L'évolution de la mobilité est en accord avec ce taux de dopage accru.

La présence des oxydes semble donc induire un dopage du matériau. Cependant, le mécanisme de dopage n'est pas clairement identifié :

- On ne peut pas expliquer les résultats observés si on considère un oxyde tel que ZnO qui est naturellement un isolant avec un gap de 3,4 eV [181].

- On peut concevoir au vu de l'environnement chimique un dopage de ZnO par l'antimoine. Ce dopage conduit en effet à l'obtention d'un semi-conducteur de type p à faible gap 0,14 eV [205, 206]. On pourrait alors envisager un mécanisme de dopage modulé. Cependant, la diminution de la mobilité observée suggère plutôt un dopage uniforme. Pour trancher effectivement sur la réalité de l'effet de dopage modulé dans cet échantillon une comparaison avec un dopage uniforme devra être considérée.
 - On note également que l'effet de filtrage en énergie que l'on aurait pu supposer, puisque les oxydes se trouvent entre les grains de ZnSb, n'est pas une hypothèse réaliste puisqu'on observe une diminution de la résistivité et non une augmentation comme cette théorie le prévoit.
- Tableau 52 : concentrations et mobilités des porteurs pour les matériaux obtenus après SPS

Echantillon	Concentration de porteurs (cm ⁻³)	Mobilité des porteurs (cm ² .V ⁻¹ s ⁻¹)
45 μm < ZnSb < 90 μm	3,5 10 ¹⁷	210
ZnSb < 25 μm	8,8 10 ¹⁷	204
ZnSb 3h SPS-4	1,5 10 ¹⁸	133

La figure 152 présente le tracé de la relation de Pisarenko (28), qui donne l'évolution du coefficient de Seebeck en fonction de la concentration de porteurs (tracé en rouge) dans le cas d'un matériau uniformément dopé, pour lequel la masse effective des trous est de 0,56 m_e et leur diffusion se fait majoritairement par les phonons acoustiques. Sur cette figure, les points correspondent aux matériaux synthétisés. Le bon accord entre ce modèle et les points expérimentaux suggère un dopage uniforme de ZnSb en présence d'oxyde pour les deux matériaux « ZnSb < 25 μm » et « ZnSb 3h ».

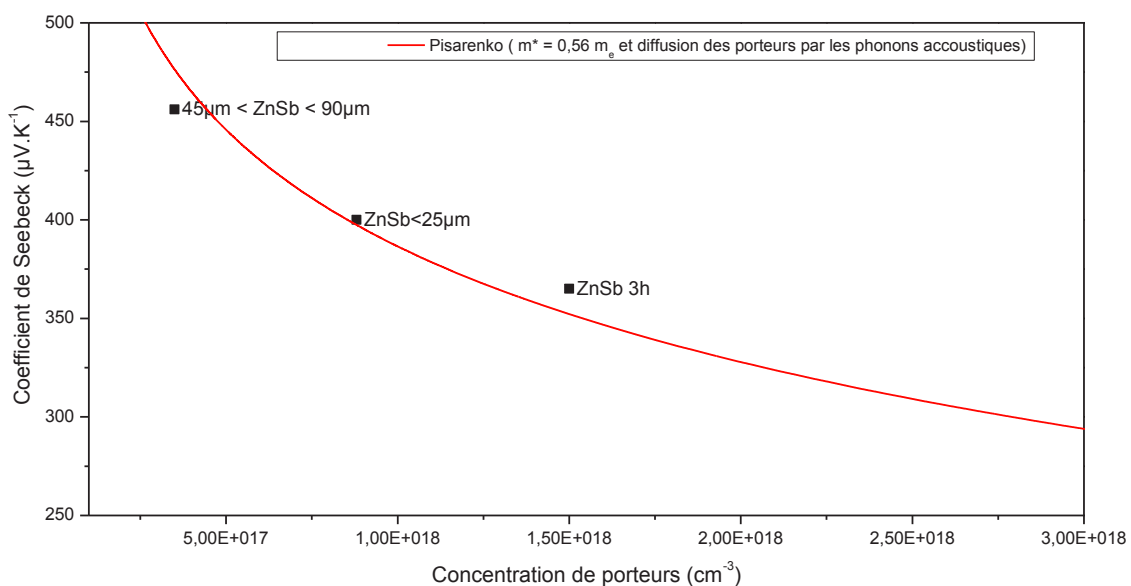


Figure 152 : tracé de la relation de Pisarenko (28) pour une masse effective 0,56 m_e et une diffusion des porteurs de charge par les phonons acoustiques (r=0).

A la lumière de cette nouvelle constatation, la formation d'oxyde pourrait également être une des raisons de l'amélioration constatée pour le matériau issu de solidification obtenu à partir de « petites » particules (cf chapitre précédent).

On peut ainsi envisager un dopage par l'oxygène du matériau. Cette hypothèse s'appuie également sur :

- les calculs réalisés présentés au chapitre précédent qui suggèrent une stabilité du défaut oxygène en substitution de l'antimoine
- les résultats de Müller *et al* [105] qui indiquent un effet accepteur de l'oxygène.

La présence d'oxydes indique la présence d'oxygène en quantité supérieure à la limite de solubilité de l'oxygène dans le matériau ZnSb.

Il faut toutefois noter que cette hypothèse n'apporte pas d'éclairage sur l'influence des oxydes mais uniquement de l'oxygène en tant que dopant. Les oxydes semi-conducteurs ou isolants n'auraient, dans cette hypothèse, aucune influence sur les propriétés de conduction ce qui est invraisemblable au vu de la répartition observée. L'étude du dopage de ZnSb par l'oxygène sans formation d'oxyde, c'est-à-dire en dessous de la limite de solubilité pourrait être envisagée.

L'évolution du facteur de puissance en fonction de la température est tracé figure 153. L'intérêt du matériau « ZnSb 3h SPS-4 » apparaît clairement sur cette figure : son facteur de puissance est

- augmenté de 210 % à température ambiante par rapport au matériau issu de grosses particules « $45\mu\text{m} < \text{ZnSb} < 90\mu\text{m}$ » de solidification,
- quasiment constant sur la gamme de température étudiée par rapport à celui des matériaux issus de solidification,
- supérieure à celui obtenu pour Zn_4Sb_3 par Caillat *et al.* [207] et A.Denoix [3].

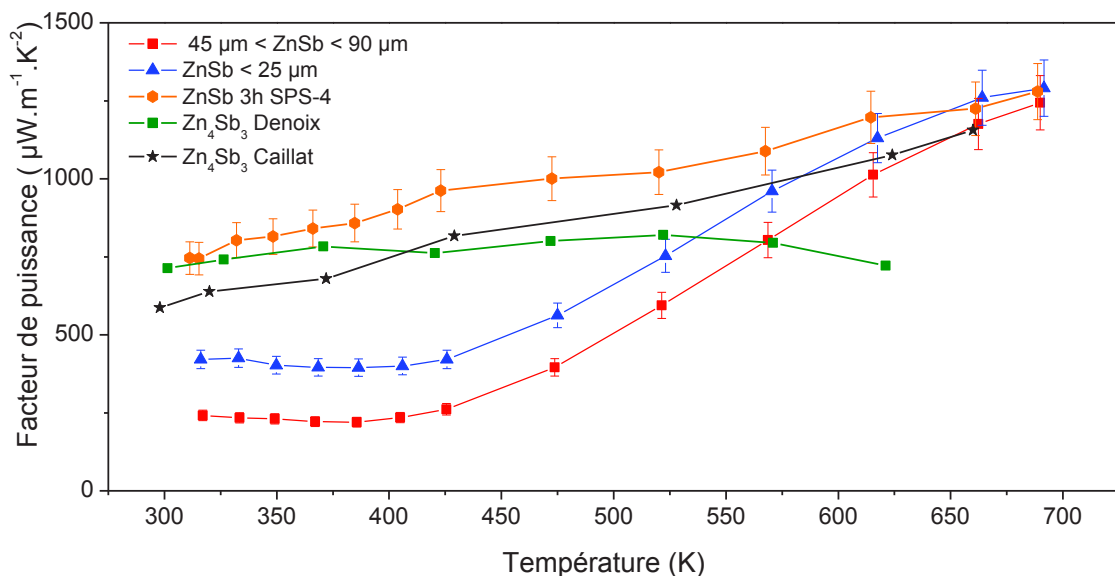


Figure 153 : évolution du facteur de puissance pour les pastilles issues de poudre de mécanosynthèse (ZnSb 3h SPS-4) ; pour les pastilles issues des « grosses particules » ($45\mu\text{m} < \text{ZnSb} < 90\mu\text{m}$) et des « petites particules » ($\text{ZnSb} < 25\mu\text{m}$) de solidification ; pour Zn_4Sb_3 obtenu par A. Denoix [3] et Caillat *et al* [207]

5.3.2. Conductivité thermique

La diffusivité thermique du matériau a été mesurée entre 300 et 573 K, figure 154, et ne présente pas de diminution significative par rapport à celle déterminée pour le matériau issu de solidification. Cette faible différence peut être expliquée par la taille de cristallites obtenues après mécanosynthèse. Leur taille qui était déjà importante avant densification, 50 nm, et qui est comprise entre 280 et 620 nm après densification ne permet pas une diffusion plus importante des phonons par rapport au matériau issu de solidification.

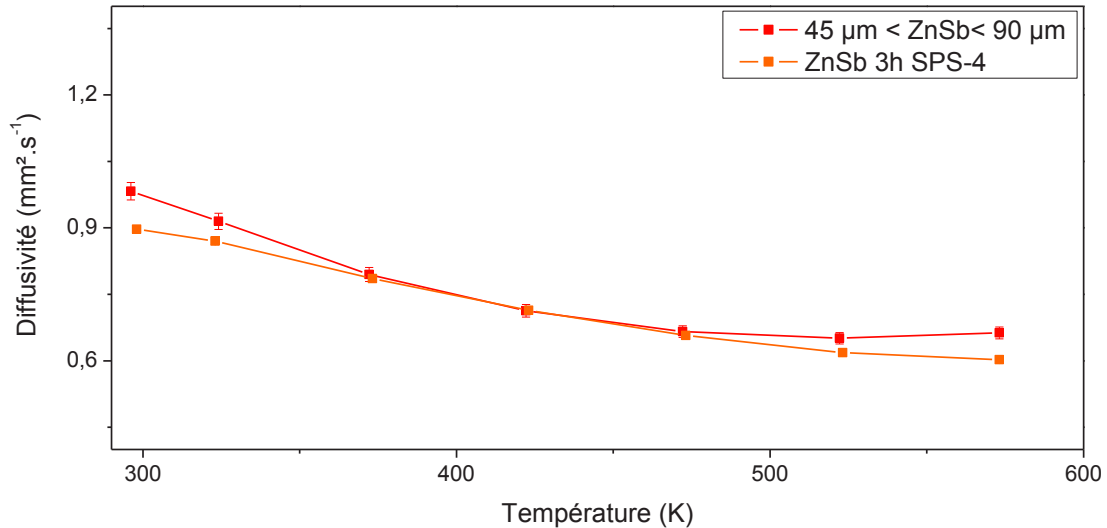


Figure 154 : évolution de la diffusivité thermique pour les pastilles issues de poudre de mécanosynthèse (ZnSb 3h SPS-4) et de « grosses particules » issues de solidification ($45\mu\text{m} < \text{ZnSb} < 90\mu\text{m}$)

La figure 155 présente l'évolution de la conductivité thermique déterminée pour le matériau issu de mécanosynthèse et de solidification. Les valeurs similaires nous conduisent à supposer une taille de cristallites analogues.

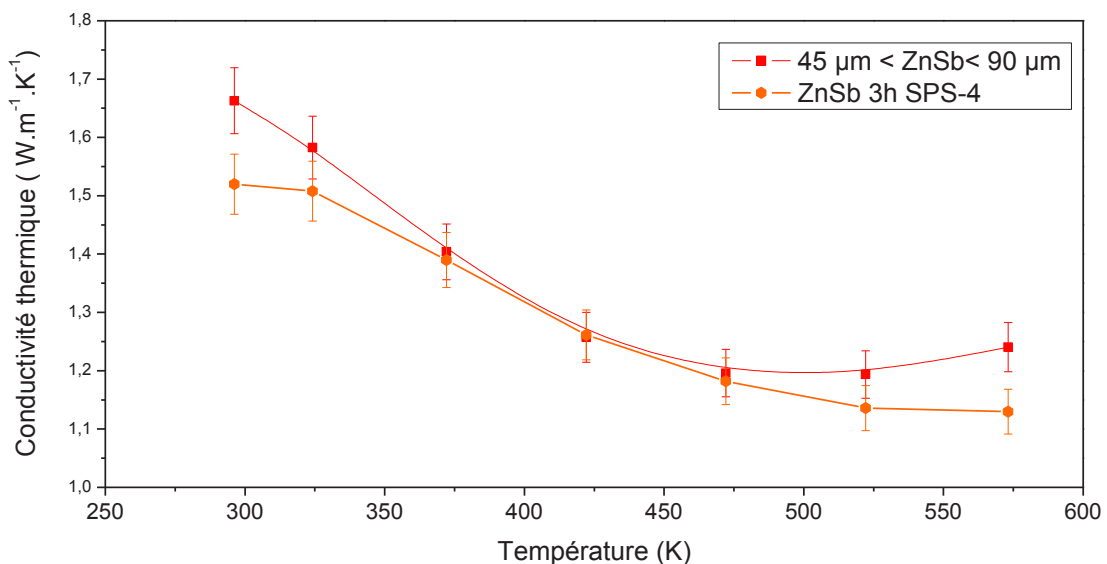


Figure 155 : évolution de la conductivité thermique pour les pastilles issues de poudre de mécanosynthèse (ZnSb 3h SPS-4) et de « grosses particules » issues de solidification ($45\mu\text{m} < \text{ZnSb} < 90\mu\text{m}$)

La taille de cristallites obtenues permet une réduction de la conductivité thermique par rapport aux monocristaux pour lesquels la valeur de $3,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ a été rapportée par Fay *et al.* [107]. Une étude

théorique menée par Bjerg *et al.* [208] permet de déterminer la contribution à la conductivité thermique de réseau des phonons en fonction de leur libre parcours moyen, figure 156. On constate sur cette figure que :

- 30 % de la conductivité thermique dans le matériau ZnSb sont associés aux phonons dont le libre parcours moyen est supérieur à 600 nm
- 50 % de la conductivité thermique dans le matériau ZnSb sont associés aux phonons dont le libre parcours moyen est supérieur à 200 nm
- 64 % de la conductivité thermique dans le matériau ZnSb sont associés aux phonons dont le libre parcours moyen est supérieur à 100 nm

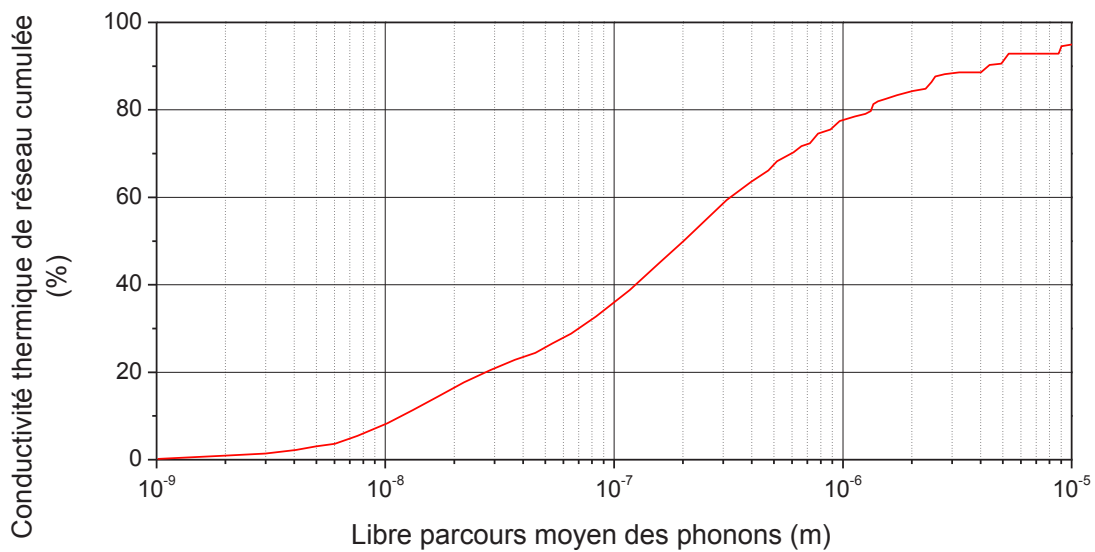


Figure 156 : Conductivité thermique de réseau cumulée en fonction du libre parcours moyen des phonons d'après Bjerg *et al.* [208]

Or, la réduction de conductivité thermique observée par rapport aux monocristaux est comprise pour nos matériaux entre 45 et 50 %, ce qui est en accord avec la taille des cristallites observée dans notre cas qui est comprise entre 200 et 600 nm. Ainsi, à titre d'exemple, en se basant sur les calculs réalisés par Bjerg *et al.* [208], pour atteindre une conductivité thermique de $1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à température ambiante la taille des cristallites doit être inférieure à 60 nm après densification.

Le grossissement granulaire que nous observons est plus important que celui constaté par Song *et al.* [57]. Les auteurs ont montré qu'un grossissement granulaire « important » pouvait avoir lieu lors de la densification de ZnSb. En effet, les auteurs observent l'évolution de la taille des cristallites de poudre broyée lors d'un traitement thermique rapide à 573 K. Celle-ci passe de 30 nm à 80 nm. La température de frittage plus élevée dans notre cas peut être à l'origine du grossissement observé.

5.3.3. Facteur de mérite

L'évolution du facteur de mérite en fonction de la température⁵ du matériau issu de mécanosynthèse est présentée figure 157, jusqu'à 573 K. A titre de comparaison, nous avons porté sur cette même figure le facteur de mérite du matériau issu de solidification. On constate une augmentation du facteur de mérite de 0,05 à 0,15 à température ambiante et une augmentation de 0,35 à 0,55 à 573 K.

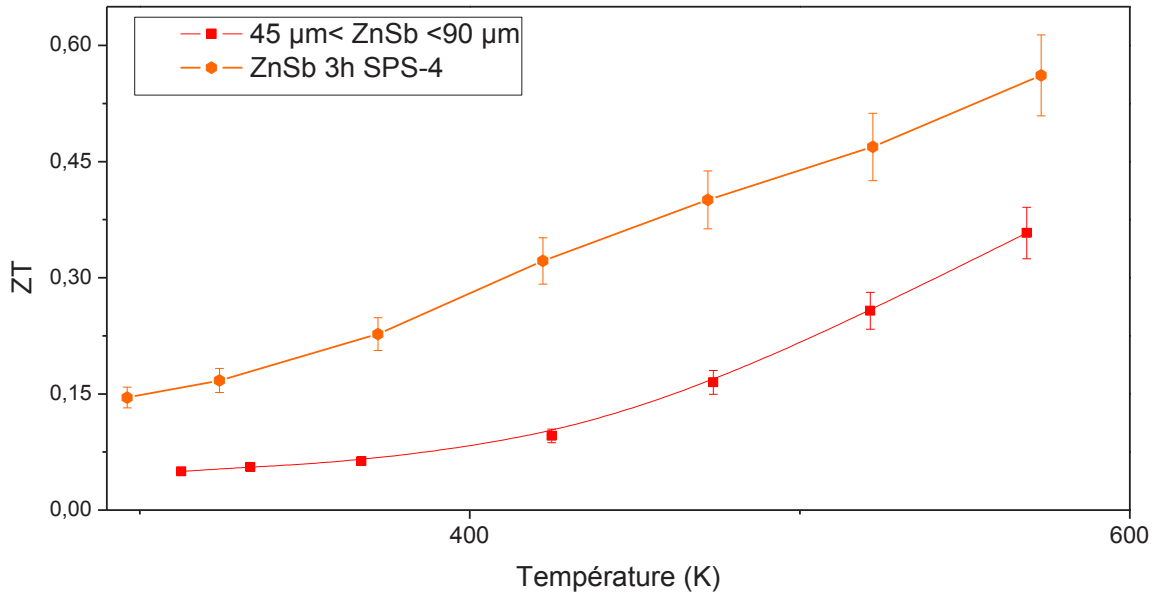


Figure 157 : évolution du facteur de mérite ZT pour les pastilles issues de poudre de mécanosynthèse (ZnSb 3h SPS-4) et de « grosses particules » issues de solidification (45µm<ZnSb< 90µm)

5.4. Etude de la stabilité du matériau « ZnSb 3h SPS-4 »

Le matériau « ZnSb 3h SPS-4 » présente de meilleures propriétés thermoélectriques sur une large gamme de températures que les différents matériaux ZnSb non dopés. Cependant, ce matériau présente également une certaine inhomogénéité puisqu'on observe

- une microstructure particulière par microscopie électronique à balayage
- la présence de précipités d'oxydes par microscopie électronique à transmission.

Un traitement thermique prolongé ou des conditions de cycle thermique pourraient conduire à une évolution de la microstructure ou à la diffusion de l'oxygène ce qui pourrait impacter les bonnes propriétés électriques.

La figure 158 présente l'évolution du facteur de puissance en fonction de la température pour 10 cycles d'échauffement et de refroidissement. La stabilité des propriétés électriques est ainsi mise en évidence.

⁵ La limite supérieure de 573 K est imposée par les valeurs de diffusivité thermique obtenues

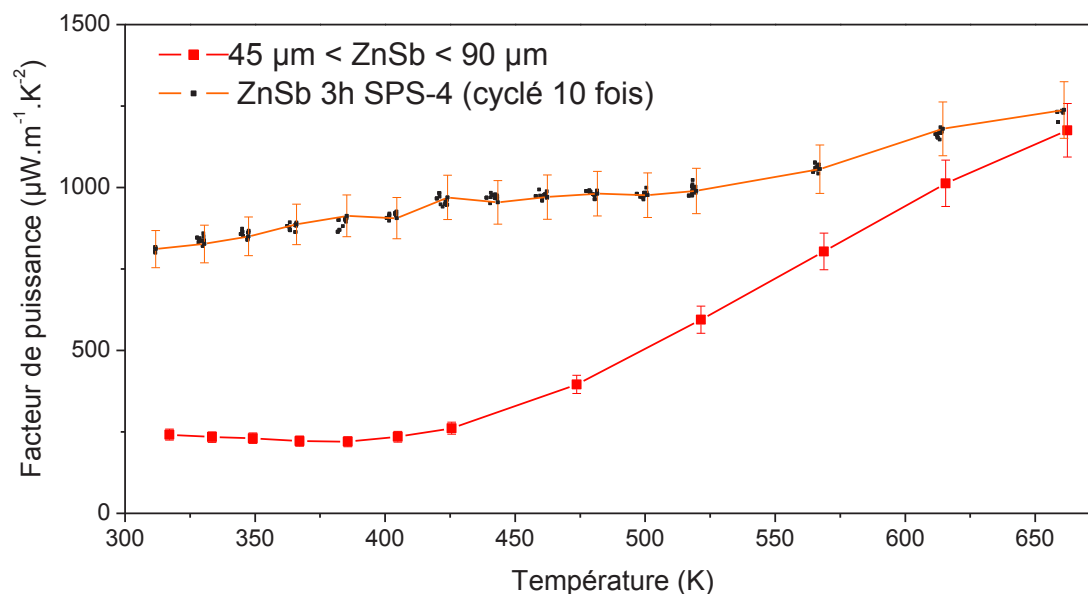


Figure 158 : évolution du facteur de puissance pour le matériau ZnSb 3h SPS-4 pendant dix cycles d'échauffement et de refroidissement et évolution du facteur de puissance pour le matériau issu de «grosses particules» issues de solidification (45µm<ZnSb< 90µm)

5.5. Conclusion

L'objectif du travail présenté dans cette partie était la mise en œuvre de la synthèse par mécanosynthèse et la caractérisation du matériau ZnSb, l'intérêt de la mécanosynthèse étant de permettre en théorie la synthèse du matériau et sa nanostructuration en une seule étape.

La mécanosynthèse du matériau a été étudiée et les conditions optimales à la synthèse du matériau pur ont pu être déterminées. Une agglomération importante, réduisant le rendement, a été mise en évidence et l'étude de l'influence d'agent de contrôle a été initiée. Cependant, la taille des cristallites obtenues après broyage reste importante. L'étude microstructurale du matériau après mise en forme permet de mettre en évidence la présence d'oxydes qui peuvent être identifiés comme ZnO ou des oxydes mixtes. De plus, on constate après SPS un grossissement granulaire important incompatible avec une diminution de la conductivité thermique.

Les mesures thermoélectriques indiquent en effet une conductivité thermique analogue au matériau obtenu par solidification mais également un dopage du matériau. Différentes hypothèses sont envisageables pour expliquer ce dopage :

- la présence d'oxyde de zinc dopé par l'antimoine qui pourrait induire un phénomène de dopage modulé. Cette hypothèse est cependant mise à mal par la diminution de la mobilité des porteurs de charge.
- Un dopage uniforme du matériau par l'oxygène. L'excès d'oxygène ne rentrant pas dans la structure se retrouve alors sous forme de précipité d'oxydes dont l'influence sur les propriétés électriques est supposée négligeable. Cette hypothèse peut également être remise en cause si l'on considère le taux de 4% at d'oxygène mis en évidence dans l'ensemble des matériaux.

Il n'est donc pas possible de déterminer clairement le mécanisme de dopage opérant dans ce cas. Le facteur de mérite résultant de ce dopage est augmenté de 200 % à température ambiante et de 57 % à

573 K par rapport au matériau obtenu par solidification. De plus la stabilité des propriétés électriques des matériaux a été démontrée pour 10 cycles de la température ambiante jusqu'à 650 K.

Conclusions et perspectives

Cette thèse expérimentale réalisée dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier et la société Hutchinson visait à obtenir de nouveaux matériaux à base d'antimoniure de zinc pour permettre le développement d'une application industrielle de la thermoélectricité.

Les objectifs de cette étude étaient doubles:

- d'une part, la validation expérimentale, pour un matériau polycristallin des calculs sur le dopage de ZnSb (monocristallin) réalisés en DFT par Kinga Niedziolka. A travers ce premier objectif, l'obtention d'un semi-conducteur de type n était recherchée.
- d'autre part, l'obtention de matériaux à base de ZnSb qui présentent de meilleures propriétés thermoélectriques dans la gamme de températures 300-700 K par rapport aux matériaux existants.

Une étude bibliographique approfondie nous a permis de valider le choix du matériau ZnSb par rapport au matériau Zn_4Sb_3 qui présente des signes d'instabilité à haute température. Elle a cependant mis en exergue les problèmes liés au contrôle de la composition des matériaux obtenus. Les variations importantes de composition induisent automatiquement des propriétés thermoélectriques différentes. La complexité des équilibres entre phases du système Zn-Sb et en particulier l'existence d'un palier eutectique mettant en jeu la phase « Sb » a été identifiée comme l'une des causes principales de ces variations. Nous avons donc eu comme premier objectif d'établir un protocole de synthèse d'un matériau ZnSb de référence.

Le deuxième point mis en évidence par cette revue bibliographique est que, conformément à ce qui était prévisible, le matériau polycristallin ne possède pas les mêmes propriétés que le monocristal. Bien qu'il présente une conductivité thermique réduite par rapport au monocristal, le matériau polycristallin présente également un coefficient de Seebeck et une résistivité électrique réduite du fait d'une concentration de porteurs de charge accrue. Nous avons également pu trouver dans la littérature un certain nombre de travaux datant des années 1960 montrant que le dopage de ZnSb de type n était possible pour les monocristaux mais sous certaines conditions et, dans tous les cas, les matériaux ne conservaient jamais le caractère n dans le temps et/ou en température. Ces travaux montrent que les calculs en DFT réalisés pour des monocristaux, à une température de 0K, sont vérifiables expérimentalement pour des monocristaux exempts de défauts supplémentaires tels que l'oxygène par exemple. Le challenge, à savoir mettre au point la synthèse et la mise en forme d'un matériau polycristallin de type n, est alors apparu comme très difficile à relever.

Nous avons donc choisi dès le début de cette étude de développer deux axes de recherche en parallèle : l'obtention d'un matériau dopé avec les éléments B, Ti, Al, Te, Y (éléments sélectionnés grâce aux calculs de Kinga Niedziolka) et l'amélioration des propriétés du matériau ZnSb de type p qui a été très peu étudié par rapport à Zn_4Sb_3 .

Dans un premier temps, une approche conventionnelle impliquant la fusion, la trempe et le recuit des matériaux a été utilisée pour la synthèse des matériaux. L'emploi d'un protocole de synthèse issu de la littérature a conduit à la mise en évidence d'antimoine en mélange avec ZnSb par microscopie électronique à balayage et analyse thermique différentielle. Cette dernière technique de caractérisation nous a également permis d'établir le diagramme de Tammann. Celui-ci permet de vérifier la pureté des matériaux non dopés vis-à-vis de l'antimoine. Lors de la mise en forme des matériaux obtenus par SPS, un phénomène de décomposition de ZnSb, qui s'accompagne de la formation d'antimoine, a été observé.

Cette décomposition apparaît comme étant favorisée dans le cas de « petites particules » (<25 μ m) et conduit à une amélioration des propriétés électriques à basses températures. Le facteur de puissance est ainsi augmenté de 70 % à 300 K.

L'étude du dopage du matériau ZnSb par les différents éléments : Te, B, Ti, Al, Y n'a pas conduit à l'obtention d'un matériau dopé monophasé. Les propriétés thermoélectriques des différents matériaux ont été déterminées : le dopage de type p persiste et aucune amélioration du facteur de puissance n'est obtenue.

En nous basant sur la faible énergie de formation d'un défaut de tellure dans ZnSb obtenue par DFT (en accord avec la littérature sur les monocristaux) nous avons alors choisi d'étudier en détail l'influence de ce dopant sur le matériau ZnSb polycristallin. Nous avons mis en évidence la coexistence dans le matériau de la phase ZnSb dopée et non dopée par le tellure pour différents taux de dopage. L'analyse résolue spatialement du coefficient de Seebeck opérée grâce à une collaboration avec le groupe du Professeur Eckart Muller à Cologne, confirme que le matériau ZnSb:Te polycristallin est un semi-conducteur de type p. Le mécanisme de dopage conduisant à « l'équilibre » entre ZnSb et ZnSb:Te a pu être déterminé. Ce dopage partiel n'est possible que s'il y a formation préalable de la phase Zn₄Sb₃ dopée au tellure : à l'issue de la trempe on observe la formation de cette phase dopée par le tellure, de ZnSb non dopé et d'antimoine. La diffusion des espèces lors du recuit conduit à la formation de ZnSb dopé par le tellure qui coexiste avec la phase ZnSb non dopée. Les résultats disponibles pour les monocristaux dopés par le tellure et les calculs réalisés dans le cadre de cette thèse suggèrent que l'oxygène pourrait être le facteur limitant la diffusion du tellure dans ZnSb. Une synthèse sous flux d'hydrogène pourrait être envisagée pour valider cette hypothèse mais impacterait de manière significative le coût de production.

Le premier objectif de cette thèse n'a donc pas été atteint. De plus, les résultats obtenus ne permettent pas d'expliquer la conductivité dans le matériau ZnSb dopé au tellure. En effet, un dopage uniforme est nécessaire pour permettre une caractérisation poussée du matériau. Nous avons cependant pu identifier, par une étude approfondie de la microstructure du matériau, les mécanismes qui conduisent au dopage inhomogène.

Nous avons essayé, dans un second temps, d'optimiser le matériau ZnSb : l'objectif ici étant de ne conserver que le zinc et l'antimoine et de trouver un moyen d'optimiser les propriétés. Nous avons donc choisi la mécanosynthèse utilisée maintenant depuis de nombreuses années sur tout type de matériaux sans traitement thermique et avec des durées de synthèse relativement courtes, le but recherché dans la plupart des études étant de réduire la taille des particules et donc d'optimiser la conductivité thermique.

Nous avons alors mis en évidence la possibilité de synthèse du matériau ZnSb par mécanosynthèse. Le protocole de synthèse déterminé a été optimisé pour obtenir un matériau pur bien que le rendement soit uniquement de 30 % du fait d'une agglomération importante des poudres. L'étude de l'influence d'agent de contrôle sur l'agglomération a été amorcée, l'usage d' α -terpinéol permet un rendement de 95 % mais une contamination importante des poudres par l'agent de contrôle est observée.

La mise en forme des matériaux issus de mécanosynthèse sans agent de contrôle conduit à l'obtention de matériaux présentant une microstructure nouvelle pour ce matériau. La caractérisation approfondie de cette microstructure révèle la présence d'oxydes tels que : ZnO sous la forme de nanoprecipités de 15 nm.

La présence systématique de cette microstructure associée aux oxydes conduit à une amélioration significative des propriétés électriques et donc thermoélectriques. La taille de cristallites obtenues dans le cas de nos matériaux ne permet pas une réduction de la conductivité thermique. Cependant, la présence d'oxydes induit un dopage du matériau conduisant à une diminution de la résistivité et par conséquent à une augmentation de 210 % du facteur de puissance à température ambiante. Les mécanismes d'amélioration du facteur de puissance par dopage modulé ou filtrage en énergie, évoqués dans la littérature pour les matériaux présentant des inclusions, tels que les oxydes dans notre cas, ne permettent pas d'expliquer les résultats obtenus. Les résultats suggèrent plutôt un dopage uniforme par l'oxygène, hypothèse que nous n'avons pas pu vérifier avec les résultats des analyses réalisées.

Cette microstructure hétérogène étant susceptible d'évoluer nous avons réalisé des cycles en température du matériau. Après dix cycles d'échauffement et de refroidissement de la température ambiante jusqu'à 673 K, celui-ci conserve des propriétés thermoélectriques identiques. Ce résultat est très intéressant car nous avons montré que l'oxydation du matériau qui, d'ordinaire, conduit à un matériau dégradé, ici améliore le facteur de puissance, le faisant atteindre celui du matériau Zn_4Sb_3 . De plus, ce procédé de synthèse garantit la reproductibilité des propriétés du matériau dans le temps. Nous avons donc atteint le deuxième objectif de la thèse et ces résultats sont dès à présent transposables à l'échelle industrielle.

Dans l'avenir, différentes études pourront être envisagées afin d'expliquer les résultats et phénomènes observés dans le cadre de cette étude :

- L'étude du dopage par le tellure par solidification sous atmosphère d'hydrogène afin de s'affranchir de la présence d'oxygène.
- L'étude de l'influence d'un dopage uniforme par l'oxygène du matériau $ZnSb$.
- L'étude de l'influence conjuguée de la nanostructuration et de la présence d'oxygène sous forme de précipités en associant la mécanosynthèse et le broyage cryogénique.

De plus les propriétés thermoélectriques améliorées et la stabilité du matériau issu de mécanosynthèse, technologie déjà employée dans l'industrie, permettent d'envisager son usage comme matériau thermoélectrique de type p. En parallèle l'étude d'un matériau de type n, compatible avec le matériau et les prérequis industriels, doit être réalisée.

Annexes

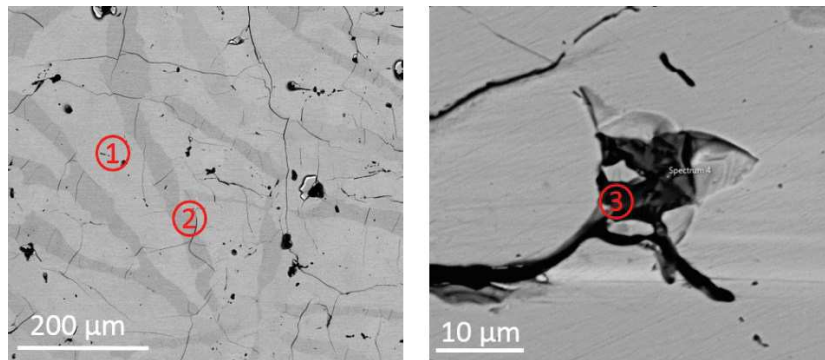
Annexe 1 : Caractérisations des matériaux obtenus lors des essais de dopage de ZnSb par Al, Y et Ti

A) Caractérisation microstructurale par microscopie électronique dans le cas de l'essai de dopage par l'aluminium

La composition nominale utilisée dans le cadre de ces essais est $Zn_{0,50}Sb_{0,50}Al_{0,01}$

Les essais de dopage par l'aluminium de ZnSb mettent en évidence par microscopie électronique à balayage la présence de la phase ZnSb non dopée (1), de Zn_4Sb_3 dopé par l'aluminium (2), et d'AlSb (3).

Ces résultats sont conformes aux résultats obtenus par Klančnik et al. [209] et Zhu et al. [177] qui, lors de l'étude du diagramme ternaire Zn-Sb-Al, mettent en évidence un dopage de Zn_4Sb_3 par l'aluminium.

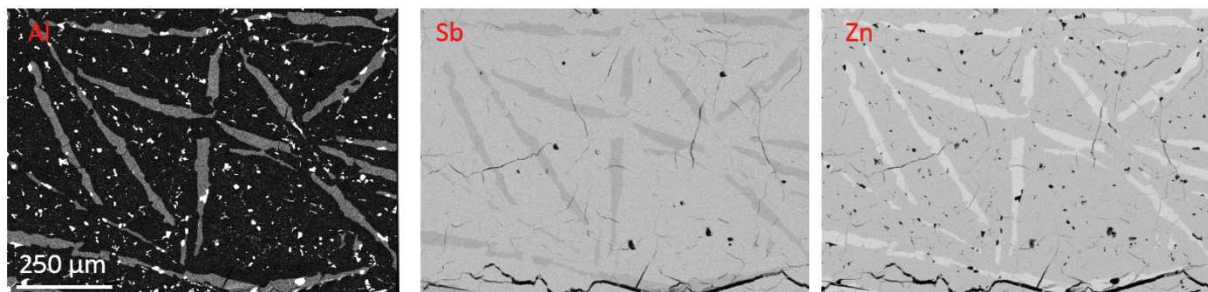


Annexe 1 A 1 : micrographie d'un échantillon de composition nominale $Zn_{0,49}Sb_{0,5}Al_{0,01}$ recuit 100 h

Annexe 1 A 2 : compositions déterminées par EDS des différentes zones identifiées sur l'annexe 1 A 1

Zone du cliché MEB	% at. Sb (± 1)	% at Zn (± 1)	%at Al (± 1)
1	51	49	0
2	44	54	2
3	46	16	38

Ces résultats sont confirmés par l'analyse par microsonde de Castaing couplée à l'analyse WDS.



Annexe 1 A 3 : répartition des atomes d'aluminium, d'antimoine et de zinc dans un lingot de composition nominale $Zn_{0,49}Sb_{0,5}Al_{0,01}$ recuit 100 h.

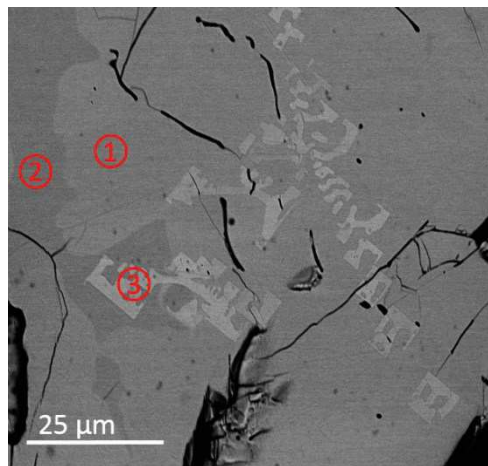
Annexe 1A 4 : compositions déterminées par WDS des différentes zones identifiées sur l'annexe 1 A 3

Zone du cliché MEB	% at. Sb ($\pm 0,84$)	% at Zn ($\pm 0,39$)	%at Al ($\pm 0,03$)
1	50,85	49,15	0
2	45,03	53,27	1,70
3	49,85	2,11	47,98

B) Caractérisation microstructurale par microscopie électronique dans le cas de l'essai de dopage par le titane

La composition nominale utilisée dans le cadre de ces essais est : $Zn_{0,49}Sb_{0,50}Ti_{0,01}$

Dans le cas des essais de dopage par le titane de ZnSb, on identifie par microscopie électronique à balayage la présence de la phase ZnSb non dopée (1), de Zn_4Sb_3 (2), et une phase ternaire non identifiée (3).



Annexe 1 B 1 : micrographie d'un échantillon de composition nominale $Zn_{0,49}Sb_{0,50}Ti_{0,01}$ recuit 100 h

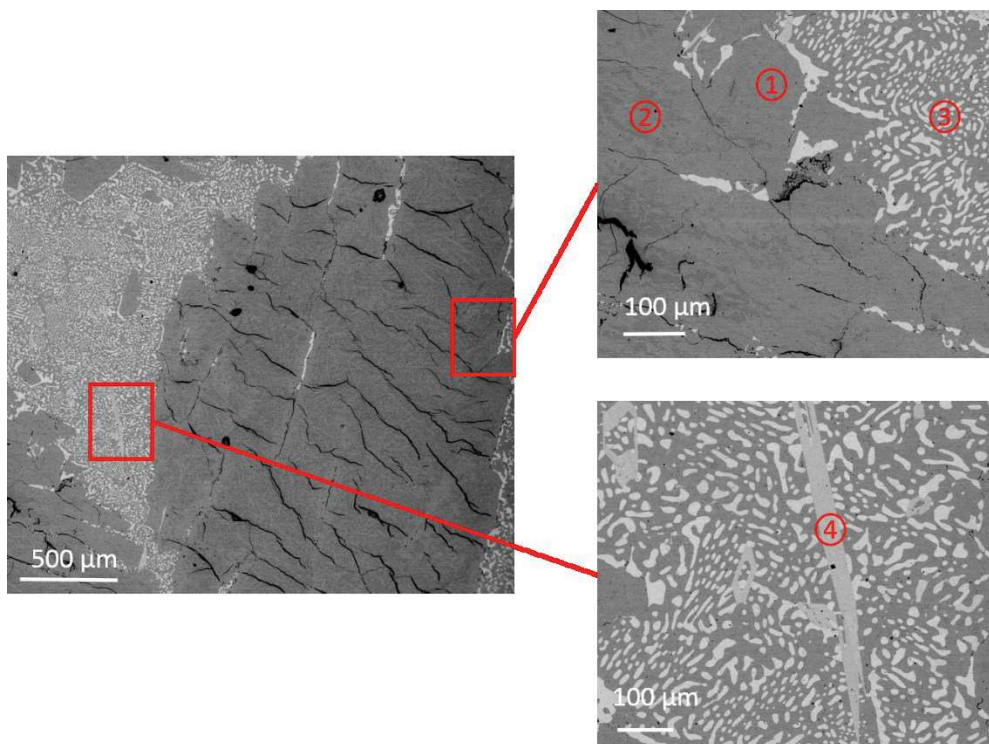
Annexe 1 B 2 : compositions déterminées par EDS des différentes zones identifiées sur l'annexe 1 B 1

Zone du cliché MEB	% at. Sb (± 1)	% at Zn (± 1)	%at Ti (± 1)
1	49	51	0
2	45	55	0
3	60	18	22

C) Caractérisation microstructurale par microscopie électronique dans le cas de l'essai de dopage par l'yttrium

La composition nominale utilisée dans le cadre de ces essais est : $Zn_{0,49}Sb_{0,50}Y_{0,01}$

Dans le cas des essais de dopage par l'yttrium de ZnSb on identifie par microscopie électronique à balayage la présence de la phase ZnSb non dopée (1), de Zn_4Sb_3 (2), d'antimoine (3) et d'une phase ternaire non identifiée (4). Le système est hors équilibre même après recuit puisque 4 phases coexistent dans un système à trois constituants.



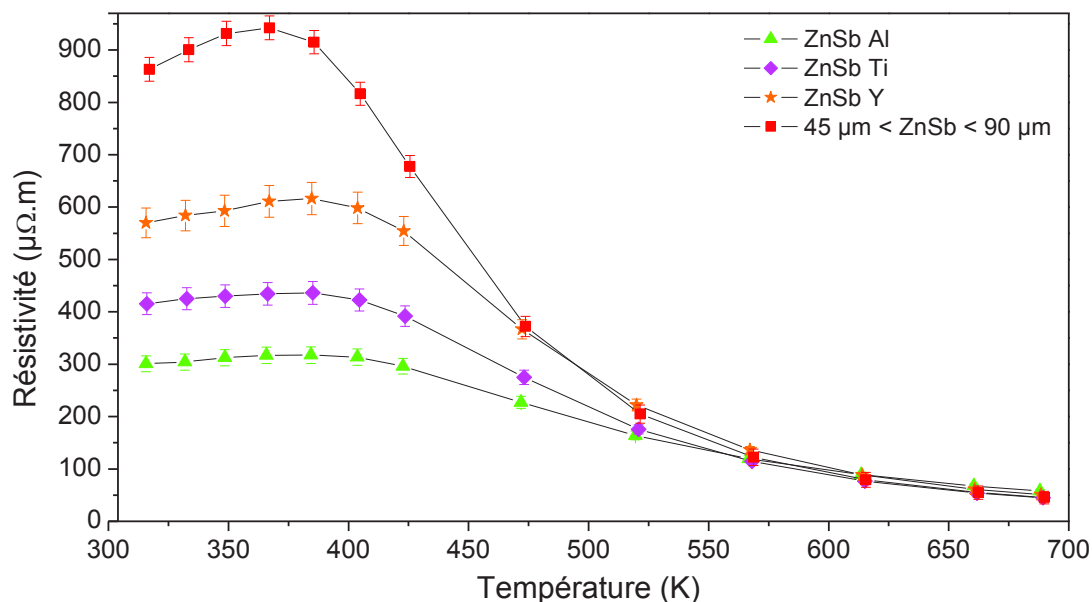
Annexe 1 C 1 : micrographies d'un échantillon de composition nominale $Zn_{0,49}Sb_{0,5}Y_{0,01}$ recuit 100 h

Annexe 1 C 2 : compositions déterminées par EDS des différentes zones identifiées sur l'annexe 1 C 1

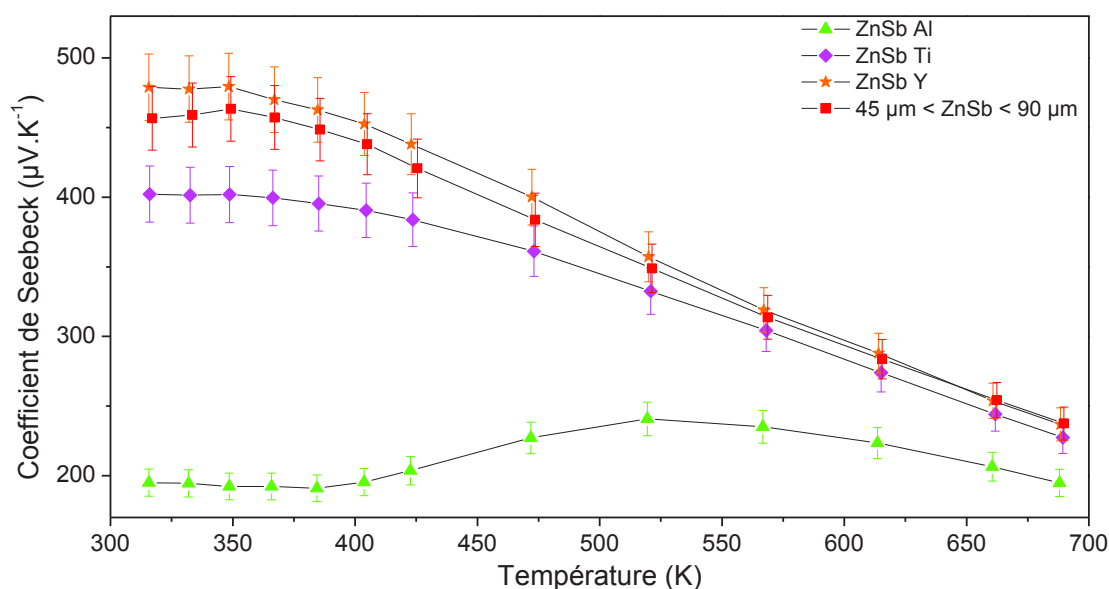
Zone du cliché MEB	% at. Sb (± 1)	% at Zn (± 1)	%at Y (± 1)
1	49	51	0
2	44	56	0
3	86	14	0
4	62	17	21

Annexe 2 : Caractérisations thermoélectriques des matériaux obtenus lors des essais de dopage par Al, Y et Ti

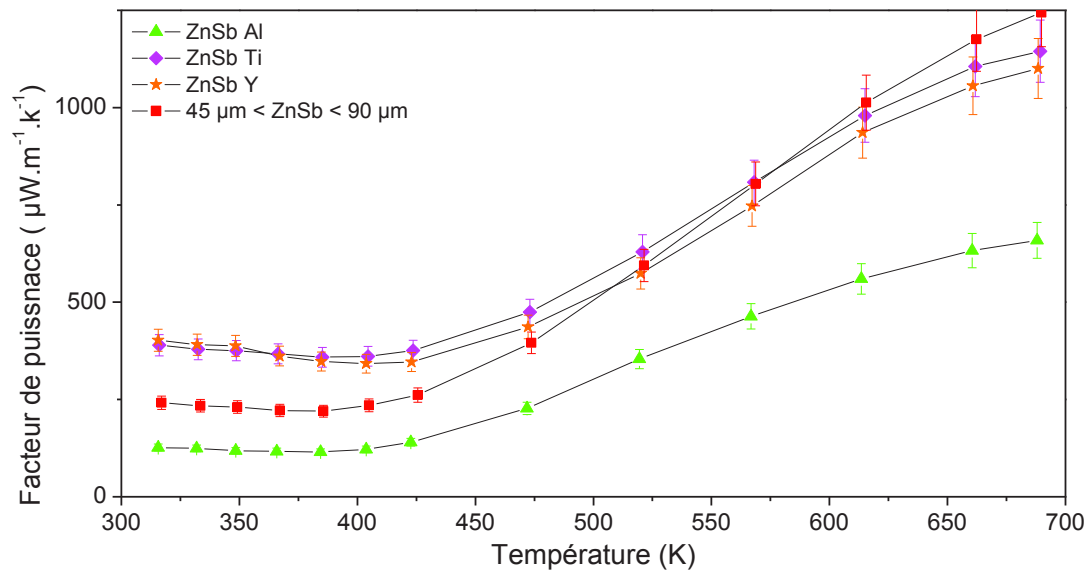
Les matériaux présentés Annexe 1 A, B et C, bien que polyphasés, ont été mis en forme par SPS et leurs propriétés électriques ont été mesurées entre 300 et 700K. Les courbes de résistivité, de coefficient de Seebeck et de facteur de puissance résultantes sont présentées ci-après. On observe une augmentation de 60 % du facteur de puissance à température ambiante pour les matériaux issus de l'essai de dopage par l'yttrium et le titane. Aucune conductivité de type n n'est mise en évidence.



Annexe 2.1 : évolution de la résistivité en fonction de la température pour les différents matériaux obtenus après mise en forme des lingots pour les essais de dopage par Al, Ti et Y



Annexe 2.2 : évolution du coefficient de Seebeck en fonction de la température pour les différents matériaux obtenus après mise en forme des lingots pour les essais de dopage par Al, Ti et Y



Annexe 2.3 : évolution du facteur de puissance en fonction de la température pour les différents matériaux obtenus après mise en forme des lingots pour les essais de dopage par Al, Ti et Y

Annexe 3 : Theoretical and experimental search for ZnSb-based thermoelectric materials

Theoretical and experimental search for ZnSb-based thermoelectric materials

K Niedziolka, R Pothin, F Rouessac, R M Ayrat and P Jund

Institut Charles Gerhardt, Université Montpellier 2, Pl. E. Bataillon CC1506 34090 Montpellier, France

E-mail: pjund@univ-montp2.fr

Received 28 May 2014, revised 3 July 2014

Accepted for publication 10 July 2014

Published 19 August 2014

Abstract

We report a combined theoretical and experimental search for thermoelectric materials based on semiconducting zinc antimony. Influence of three new doping elements (sodium, potassium and boron) on the electronic properties was investigated as well as the carrier concentration and temperature dependence of the thermoelectric coefficients obtained through density-functional calculations and Boltzmann transport theory. Distortion of the electron arrangement caused by the doping elements is displayed as a deformation charge density around the atoms. Based on the band structures, the density of states, and the transport properties, we found that the presence of Na and K in the ZnSb matrix leads to a slightly improved p-type conductivity, whereas the B substitution leads to a n-type doping. Because of the stronger need for obtaining n-type ZnSb-based material, the $B_{0.01}Zn_{0.99}Sb$ structure has been transferred to the laboratory to be synthesized by direct melting. The sample was investigated using x-ray diffraction and scanning electron microscopy.

Keywords: thermoelectric materials, ab initio simulations, synthesis, zinc antimonides, transport properties, electronic structure, ball milling

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

1. Introduction

The thermoelectric effect is currently a widely discussed subject. Thermoelectricity can make a contribution that would not only accelerate the reduction of emissions of greenhouse gases including in industrial systems and transport but also allow greater autonomy of portable electrical appliances. Unfortunately, the application of thermoelectric materials has been limited, mainly because of their low efficiency. This property can be quantified by the dimensionless figure of merit, $zT = \sigma S^2 T / \kappa$, where σ is the electrical conductivity, S is the Seebeck coefficient, T is the temperature and κ is the thermal conductivity. In the middle of the 20th century, the thermoelectric effect was the subject of work of several scientists [1, 2], but they were not able to synthesize materials with a high figure of merit. The best discovered materials for thermoelectric applications have been alloys based on bismuth and tellurium [3], with a figure of merit of approximately 1. The second life of thermoelectric materials begun in the 1990s, when a high performance was theoretically predicted (for

example, for nanostructured materials [4]). Simultaneously, experiments on complex bulk materials have been performed, revealing some compounds (e.g. clathrates [5], tellurides—LAST and TAGS [6], skutterudites [7] and Zintl phases [8]) with a high figure of merit. Among the latest compounds, stoichiometric zinc antimony distinguishes itself because of the high abundance and the low cost and toxicity. What is important as well is that ZnSb is stable in the temperature range of 300 to 600 K, for which only few efficient thermoelectric materials have been found. Therefore, ZnSb can be considered as one of the best candidate materials in this temperature range, but to achieve performances greater than 10% required for industrial use one should further improve its thermoelectric properties; one way of doing so is by doping.

To manufacture a thermoelectric device, both p-type and n-type modules are necessary. Furthermore, both modules should be based on the same compound if one wants to avoid the problems associated with the thermal expansion of two different materials. So far, ZnSb with stable properties only has been found in the p-type. The ZnSb 1:1 phase has been reported to have a zT of

approximately 0.2 [2] and 0.6 [9] at 273 K and 460 K, respectively. Recently, an attempt to increase the figure of merit by decreasing its thermal conductivity by ball milling and microstructuration has been made [10]. Nevertheless, no improvements of the thermoelectric properties have been achieved. Furthermore, despite numerous attempts, no stable n-type doped ZnSb has been found yet. Several p-type doped ZnSb structures have been reported: Al [2], Cu [2, 11], Sn [11], Cr [12], Mn [12] and Ag [10, 13]. Also, a couple of structures have been reported as n-type, namely the ones doped with Te, In and Ga [14]. However, all of them show high instability and convert to p-type over the whole temperature range. Moreover, unstable n-type ZnSb has only been synthesized as single crystals. Because n-type ZnSb is essential to produce efficient thermoelectric modules, we continue the search. First, we have simulated by *ab initio* calculations the electronic, thermal and thermoelectric properties of pure ZnSb and of some doped compounds to determine the best material with a theoretically predicted thermoelectric figure of merit. As mentioned, this factor is proportional to the electrical conductivity and inversely proportional to the thermal conductivity. Doping is necessary to optimize the electronic conductivity and the thermoelectric power by making junctions, whereas nanostructuring is essential to reduce the thermal conductivity without affecting the electrical conductivity. In the present article, we show the results of attempts to dope ZnSb with sodium, potassium and boron, which are elements that have not been considered before. Furthermore, because our aim is to produce an n-type ZnSb-based thermoelectric material, we need to dope the ZnSb matrix with elements providing electrons to the structure. The natural choices are alkali and alkali-earth elements, as well as elements to the right of Zn on the periodic table if we want to find dopants on the zinc site. In addition, it is worth mentioning that sodium and potassium, along with antimony, create the intermetallic compounds NaSb [15] and KSb [16], whereas boron creates the covalent compound BSb [17].

This article is organized as follows. In section 2, we describe the calculation procedures and the details of the synthesis and characterization methods. Theoretical and experimental results and a discussion concerning structural, electronic and transport properties are presented in section 3. The article is concluded in section 4.

2. Procedures

2.1. Computational details

Theoretical simulations were performed by means of the first-principle projector augmented waves (PAW [18]) method, as implemented in the highly efficient Vienna Ab initio Simulation Package (VASP [19]). Exchange-correlation effects were treated within the general gradient approximation (GGA) with the Perdew-Burke-Ernzerhof functional (PBE [20]). The plane-wave energy cut-off was fixed to 500 eV and kept constant through all the calculations. Brillouin zone integrations were performed within the GGA method on a Monkhorst-Pack $3 \times 3 \times 3$ k-points grid for the relaxation and a $5 \times 5 \times 5$ grid for the densities of state and the charge transfer calculations. In all of the calculations, the convergence limit was set to $1 \times 10^{-4} \text{ eV \AA}^{-1}$ for the forces and to $1 \times 10^{-5} \text{ eV \AA}^{-1}$ for the energy. For pure $2 \times 2 \times 2$

super cells, we have performed the structural optimization by minimizing the total energy with respect to the cell parameters and atomic positions; afterwards, we have maintained the cell parameters and allowed the atomic positions to relax for the doped structures $\text{AZn}_{63}\text{Sb}_{64}$ (A = Na, K, B).

Charge transfers were calculated using the Bader charge analysis [21, 22]. Following a recipe [23] to ensure a high accuracy of the charge calculations, the mesh for the augmentation charges was tested starting from the mesh size of the relaxation calculation and increasing it stepwise by 50% up to 350%. A grid size of $280 \times 336 \times 360$ (200%) was enough to secure the convergence of the charge transfer between the atoms.

The transport properties (Seebeck coefficient, power factor and figure of merit) were calculated using the BoltzTraP [24] program, with the Boltzmann transport equation (BTE) and the constant relaxation time approximation.

2.2. Synthesis

Pure and boron-doped samples of ZnSb (0.5 at% of boron) were synthesized by the direct melting of the constituent elements in an evacuated quartz tube. The starting materials were antimony (99.999% pure Alfa Aesar), zinc (99.9% Alfa Aesar) and amorphous boron (99.99% Alfa Aesar). The preparation of the starting mixtures was performed in a glove box to avoid oxidation. To get a good homogeneity of the liquid phase with the sample containing 0.5 at% of boron, three consecutive melting processes were realized at 973 K for 3 h and 30 min each and the ampoule was turned upside-down every time. Two melting processes were followed by air-quenching and the last one was followed by water-quenching. After that, the ingots were annealed in the ampoule at 523 K for 2 weeks.

2.3. Characterization

The resultant materials were investigated by x-ray diffraction (XRD) using the Cu K_{α} radiation in the range of 2θ from 20° to 60° degrees. Before scanning electron microscopy (SEM) analysis, the ingot was cut into slices. Furthermore, they were placed in wood alloys (to prevent carbon pollution for the SEM analysis) to be polished with water using SiC abrasive paper (roughness 800, 1200, 2400, 4000) and then diamond solutions ($3 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$ and $1/4 \mu\text{m}$). Some of these analyses were performed on freshly cut surfaces (without polishing) to keep all available information. The observation of the morphology of the materials coupled with the quantitative chemical analysis was performed on SEM FEI Quanta 200 at resolution 3 nm, vacuum 30 kV for the secondary electrons and 4 nm for the backscattered electrons, coupled with a microprobe EDS (energy dispersive x-ray spectroscopy) Oxford Instrument XMax with a detector of 50 mm^2 .

3. Results and discussion

3.1. Structural data and electronic charge distribution

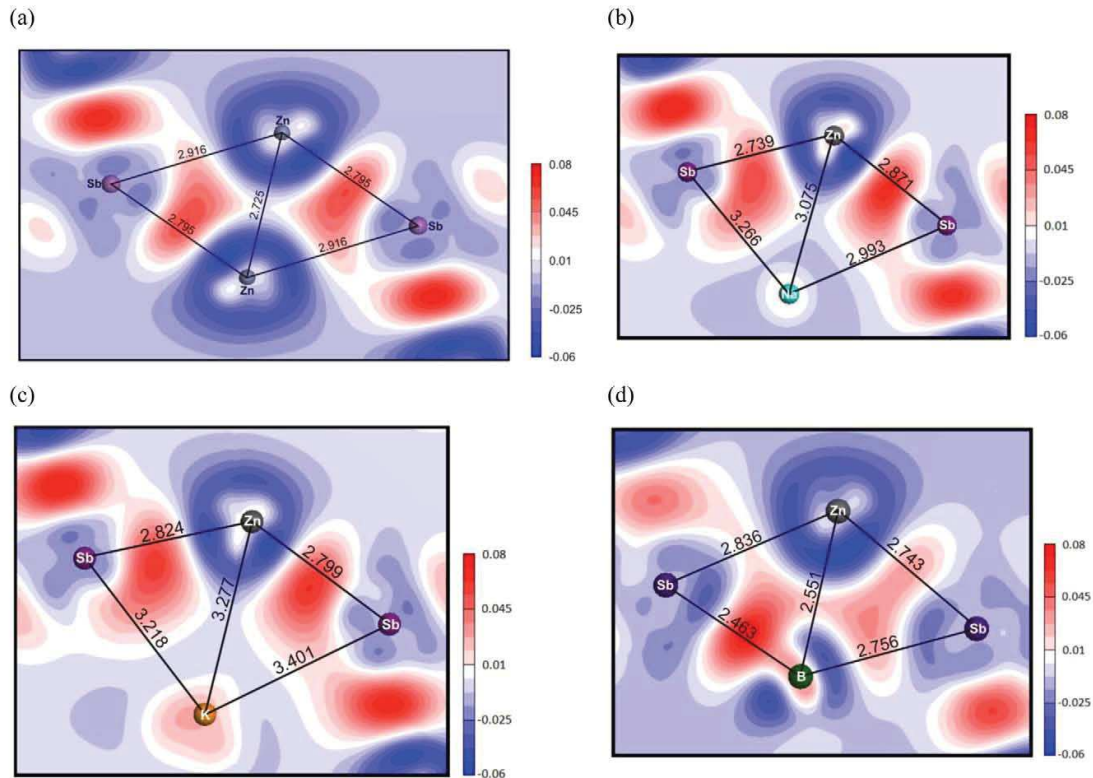
ZnSb is a II–V orthorhombic semiconductor that crystallizes within the *Pbca* space group. Calculated and

Table 1. Super cell lattice parameters determined theoretically and experimentally [25].

ZnSb super cell ($2 \times 2 \times 2$)	a	b	c
Exp	12.4032	15.4832	16.1990
GGA	12.5616	15.6492	16.4586

Table 2. Integrated average atomic charges according to Bader [21, 22].

Compound	Charge transfer (charge on atom)		
	Zn	Sb	A
Zn ₆₄ Sb ₆₄	0.2618	-0.2618	-
NaZn ₆₃ Sb ₆₄	0.2516	-0.2597	0.77
KZn ₆₃ Sb ₆₄	0.2511	-0.2578	0.68
BZn ₆₃ Sb ₆₄	0.2512	-0.2409	-0.41

**Figure 1.** Deformation charge density distribution in electrons per \AA^3 in the planes of the four-member rings for (a) pure zinc antimony, (b) ZnSb doped with sodium $\text{NaZn}_{63}\text{Sb}_{64}$, (c) ZnSb doped with potassium $\text{KZn}_{63}\text{Sb}_{64}$ and (d) ZnSb doped with boron $\text{BZn}_{63}\text{Sb}_{64}$. The color map indicates the isocharge density lines.

experimentally obtained lattice parameters are reported in table 1. Theoretical values of the cell parameters are approximately 1.5% overestimated in comparison with the experimental values, which is reasonable for GGA-DFT-based calculations.

The unit cell of this compound consists of eight Zn and eight Sb atoms that can be grouped into four-member rhomboid rings, as has been already described [26] and as is presented further here (figure 1). The properties of ZnSb have been carefully investigated previously [27, 28] and in more recent studies [13, 29]. This slightly anisotropic p-type semiconductor has an experimental band gap of approximately 0.53 eV [27].

The classical way to extract bonding properties is to analyze the electron density contribution. For this purpose, we have determined the maps of deformation charge densities. In all these maps, the reference state is a superposition of the

free noninteracting atoms—its calculated charge density has been subtracted from the crystal charge density. Figure 1 displays the situation for pure and doped ($\text{AZn}_{63}\text{Sb}_{64}$) structures of ZnSb. Charge densities can be seen in the planes defined by 4 atoms that belong to the rhomboid rings. For pure ZnSb, these rings are made of two zinc and two antimony atoms. For doped structures, one zinc atom is replaced by a doping element ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{B}$).

Considering the undoped structure, the density maxima appear on the shorter interatomic lines between Zn and Sb, slightly shifted from the center of a bond into the direction of the more electronegative Sb atom (electronegativities: 1.65 [Zn], 1.96 [Sb]). The Bader charges reported in table 2 provide more details about the bonding. Small calculated charge transfers between Zn and Sb demonstrate the mostly covalent character of the Zn–Sb bonds in pure ZnSb. After

doping, the substitution of Zn by sodium or potassium has distorted the symmetry of the four-member rhomboid rings, elongating the distance between the doping element and the rest of elements of the ring. Sodium and potassium are elements from the first group of the periodic table with low electronegativities (0.93 [Na], 0.82 [K]). Their tendency to donate an electron to achieve the electronic configuration of the closest noble gas can be clearly seen in figure 1 (b) and figure 1 (c). The electron of Na/K migrates to the most electronegative element in the system: Sb (see table 2 where the average atomic charges are displayed). When analyzing the individual Bader charges on the antimony atoms, one notes a clear charge transfer towards the nearest Sb neighbors around the Na or K atom, because they are more negatively charged than the other Sb atoms. It is worth mentioning that because of the presence of the dopant the charge transfer between Zn and Sb is less important than in the pure compound, which explains the slightly less negative charge on the Sb atoms and the slightly less positive charge on the Zn atoms in table 2. The situation looks different for the structure doped with boron. In this case, the structure of the four-member rings is also distorted but in a reversed manner. The interatomic distances become shorter (figure 1 (d)). Also, the accumulation of charge between B and Sb is obvious, creating a covalent bond between those two atoms, which is not surprising because the BSb [30] semiconducting compound has been reported with a high cohesive energy [17]. The charge transfer in this case is also reversed—it goes from antimony to the more electronegative boron (2.04). It is worth mentioning that in all of the compounds, the charge on zinc is sensibly the same.

These results are also coherent with simple valence electrons counting. The substitution of Zn by Na or K results in p-type doping through the removal from the structure of one valence electron, whereas the substitution by B adds one valence electron, giving rise to n-type doping.

3.2. Electronic properties

The determination of the thermoelectric properties and, in particular, of the zT requires a very accurate electronic structure. In figure 2(a)–(d) the calculated density of states and band structures along high symmetry lines at 0K are shown. For all of the considered structures, the absolute maximum of the valence band occurs along the Γ –X direction and the absolute minimum of the conduction band occurs along the Γ –Z direction. A similar shape of the bands and especially of the conduction and valence bands is observed. The most noticeable change is the deconvolution of degenerate bands in the doped structures. The substitutions flatten these bands somewhat and as a consequence, slightly increased effective masses are expected. Larger effective masses lead to an increase of the thermopower. No additional impurity band in the vicinity of the energy gap is observed. From the DOS it is also noticeable that the edge of the conduction band in B-doped ZnSb—BZn₆₃Sb₆₄ is composed primarily of the electronic states of

boron, whereas the electronic states of Na in NaZn₆₃Sb₆₄ and K in KZn₆₃Sb₆₄ are dispersed more evenly. The calculated energy gap for the pure ZnSb super cell (128 atoms) is equal to 0.03 eV and is even smaller than the previously reported [26] value for the single cell (16 atoms), which is 0.05 eV. As expected from DFT-GGA calculations, those values are very much underestimated in comparison with the experimental one of 0.53 eV [27]. The evaluated energy gaps for all four structures are reported in table 3 along with the positions of the Fermi levels. The nature of the doping element does not significantly change the value of the energy gap.

Considering the structures doped with sodium and potassium, where the energy gap is above the Fermi level, a notable amount of the valence band remains unoccupied. If existing, then this material would be a good metallic conductor. For the boron-doped structure, the Fermi level lies above the energy gap. As a consequence, p-type doping is predicted when inserting K and Na in the ZnSb matrix and n-type doping is predicted when inserting B. These results are also consistent with the electron counting method mentioned.

In figure 2 (the calculated band structures and densities of states), one can see that all of the doped structures have a metallic character, because their Fermi level lays outside of the energy gap. Nevertheless, because the GGA calculations gravely underestimate the energy gap, the predicted metallic character is not certain. Analysis of the four-band structures shows that doping elements in the present concentration do not change their shape significantly. Therefore, it seems reasonable to use a scissor operator for a given band structure to try to determine if the doped structures are really metallic. To do so, we have also performed the calculations on a pure ZnSb single cells using the HSE [31] hybrid function, which leads to a theoretical band gap of 0.56 eV (details are given in another article). Afterwards, the bands above and below the energy gap have been shifted accordingly—up and down by half of the value of the difference between the energy gap calculated within the GGA for a given doped structure and the calculated gap within HSE for undoped ZnSb. For all of the structures after opening the gap, the Fermi level lays inside the energy band gap, proving the possibility that at the considered concentration of doping elements, the compounds remain semiconducting, which is favorable for thermoelectric applications.

The valence bands are nearly parabolic in the region of the valence band maxima for all the structures. Therefore, the effective carrier masses have been determined by fitting the valence band at the maximum with a free electrons type equation:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (1)$$

where \hbar is the reduced Planck's constant, k the wave vector and m^* the effective mass.

The resulting values are shown in table 3. The experimental value of the effective mass of pure ZnSb has been determined by Komiya *et al* [27] at 0.175 m_0 along the a axis (without determining the sign but assuming that this value pertains to holes). The theoretical effective mass of $-0.18 m_0$ calculated for holes in pure zinc antimony (in the vicinity of the top of the

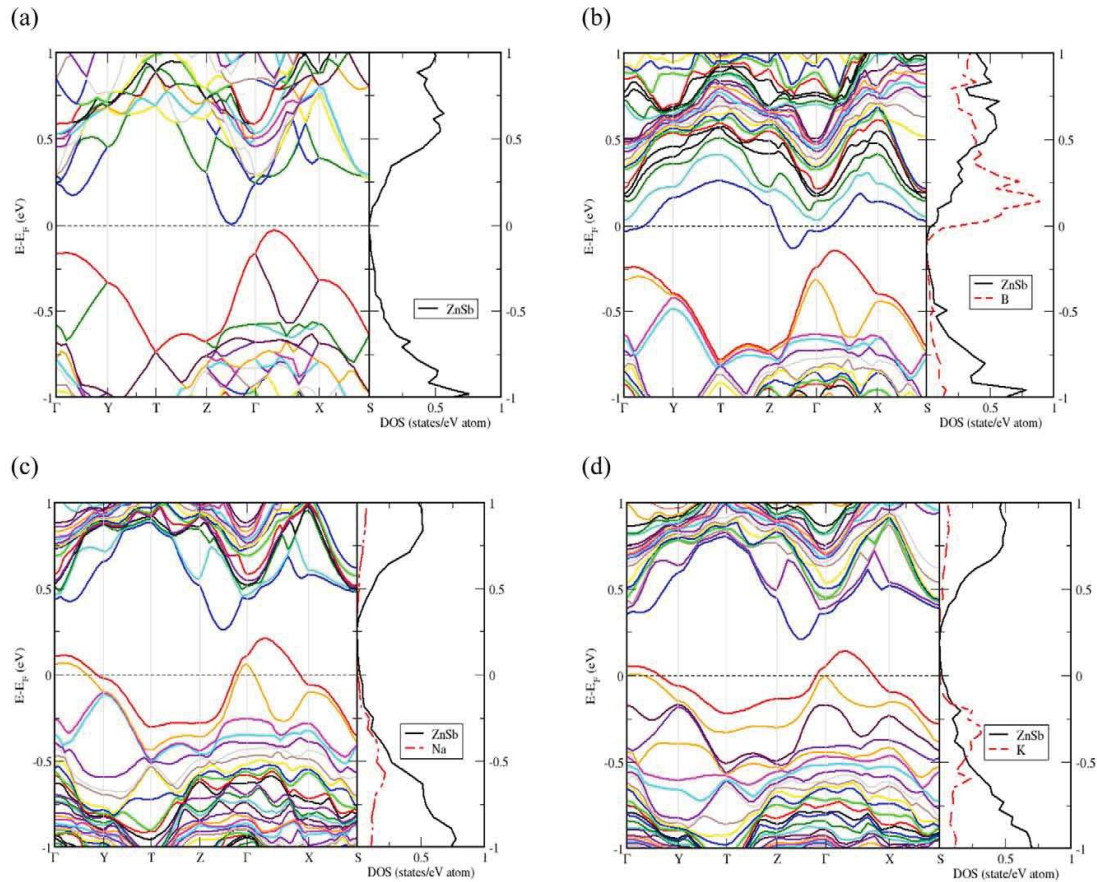


Figure 2. Band structure along high symmetry lines of: (a) pure ZnSb super cell (128 atoms); (b) boron-doped super cell $BZn_{63}Sb_{64}$; (c) sodium-doped super cell $NaZn_{63}Sb_{64}$ and (d) potassium-doped super cell $KZn_{63}Sb_{64}$. The band energies are displayed with respect to the Fermi level.

valence band) agrees very well with this experimental result. The effective mass of the electrons has also been calculated (in the vicinity of the bottom of the conduction band); the results are included in table 3 as well. Slightly higher values of $-0.2m_0$ and $-0.27m_0$ have been obtained for p-type structures doped with sodium and potassium and hence, enhanced thermoelectric properties can be expected.

3.3. Transport properties

We have calculated the transport properties by means of the Boltzmann transport equation approach. Furthermore, they were calculated based on the rigid band model and constant relaxation time approximation. The validity of these approaches has been established first by studying pure ZnSb to test the agreement between theoretical results and experimental data and is discussed further in the text.

Figure 3 displays the temperature dependence between 10 K and 700 K of the calculated Seebeck coefficient for all considered ZnSb systems. As can be seen, two of them indicate a p-type conductivity ($NaZn_{63}Sb_{64}$ and $KZn_{63}Sb_{64}$ doped structures) and two indicate an n-type conductivity ($BZn_{63}Sb_{64}$

Table 3. Theoretically predicted energy gap (eV) and position of the Fermi level with respect to the top of the valence band (eV) and the effective mass (m_0).

	ZnSb	$BZn_{63}Sb_{64}$	$NaZn_{63}Sb_{64}$	$KZn_{63}Sb_{64}$
Energy gap (eV)	0.03	0.013	0.05	0.069
Position of Fermi level (eV)	0.02	0.14	-0.21	-0.14
Effective mass (m_0)	-0.18/0.1	0.13	-0.2	-0.27

and pure ZnSb). The fact that pure ZnSb theoretically shows an n-type conductivity has already been discussed [26]: the experimentally observed p-type conductivity is most probably caused by the presence of intrinsic defects in the ZnSb structure and especially of the most probable defect: Zn vacancies. The tendency of the temperature dependence of the absolute value of the Seebeck coefficient for the doped samples is similar above approximately 150 K: it increases with increasing temperature, whereas the pure ZnSb structure shows an opposite behavior. In this case, the Seebeck coefficient increases steadily going into the direction of a sign change from negative to positive, but does not reach this point before the melting temperature.

The agreement between the calculated values of the Seebeck coefficient as a function of carrier concentration (n indicates the electron concentration in electrons/cell [e/cell] and p indicates the hole concentration in holes/cell [h/cell]) and the experimental values (Figure 4(a)) indicate that the rigid band approximation (RBA) applied in the theoretical simulations is reasonable, especially if the doping level is kept low. This kind of approximation has been widely used for the theoretical study of thermoelectric materials [36]. Therefore calculated transport properties can, with reasonable reliability, reflect the experiments as can be seen in figure 4.

This fact gives us a foundation for further predictions of the optimal doping concentrations for the considered ZnSb compounds in this article. As can be seen in figure 4, the difference between the dependency of $S(n)$ at 300 K and at 600 K is small. At lower temperatures, the maximal values of S , 125 and 169 $\mu\text{V K}^{-1}$, appear at $p = 0.0351$ h/cell and $n = 0.013$ e/cell for p-type and n-type conductivity, respectively. For higher temperatures, the maximal values of S , 104 and 163 $\mu\text{V K}^{-1}$, appear at $p = 0.15$ h/cell and $n = 0.1$ e/cell, respectively.

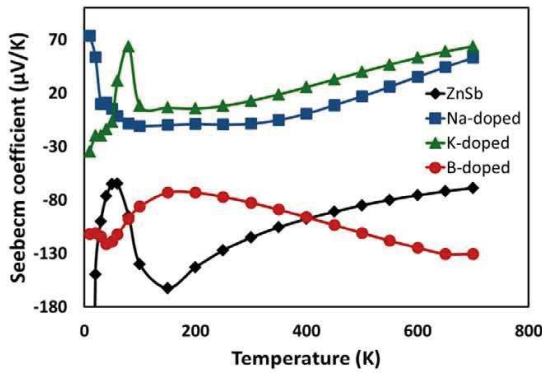


Figure 3. Calculated Seebeck coefficient as a function of temperature.

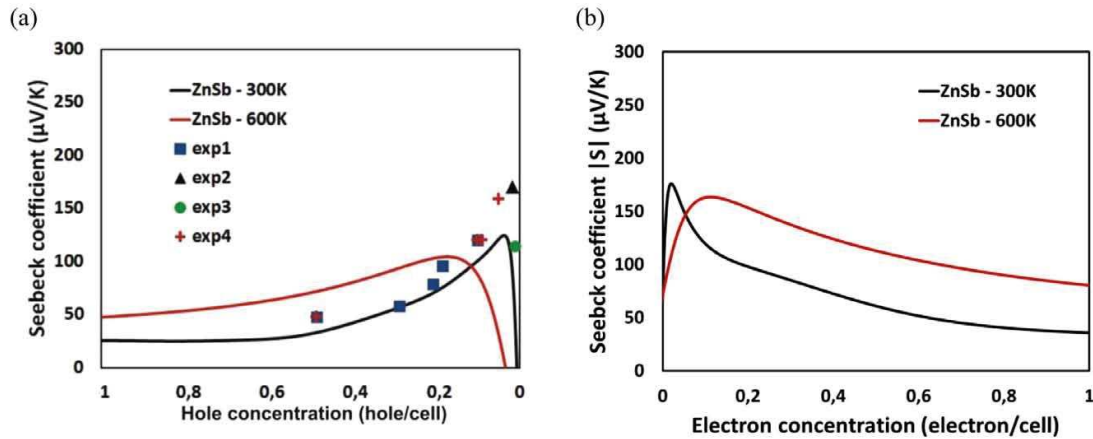


Figure 4. Seebeck coefficient as a function of the charge carrier concentration calculated at 300 K and 600 K for (a) p-type ZnSb along with available experimental values as found in the literature for 300 K (exp1 [32], exp2 [33], exp3 [34], exp4 [35]) and (b) n-type ZnSb.

In figure 5, we report the values of $S^2\sigma$, which is the power factor (PF) and the figure of merit zT . The figure of merit has been evaluated using the Wiedemann-Franz law to model the electronic thermal conductivity:

$$zT = \frac{S^2\sigma\tau}{LT^2\epsilon + \kappa_l\tau} T \quad (2)$$

The Lorentz number L has been taken here as a constant equal to $2.44 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$, the lattice part of the thermal conductivity κ_l has been fixed to $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ and the constant relaxation time τ has been fixed to 10^{-14} s for reasons explained later in the text.

Figure 5(a) displays the calculated power factor as a function of carrier concentration. From this Figure, we can see that to maximize the p-type PF to 0.43 (300 K) and $0.8 \text{ mWK}^{-2}\text{m}^{-1}$ (600 K), we should obtain a ZnSb composition with $p = 0.135$ (300 K) and $p = 0.281$ (600 K) h/cell. For the n-type doping, the maximum PF 1.04 (300 K) and $2.28 \text{ mWK}^{-2}\text{m}^{-1}$ (600 K) can be obtained with $n = 0.288$ (300 K) and 0.365 e/cell (600 K). The same analysis has been performed for the rest of the systems and the obtained data have been gathered in table 4.

In figure 5(b), we report the calculated values of zT as a function of the charge carrier concentration n/p for pure ZnSb. Similarly to the PF , zT shows one p-type and one n-type maximum in the concentration range from $p = 1$ h/cell to $n = 1$ e/cell. At 300 K, a zT of 0.095 and 0.19 can be expected for $p = 0.105$ h/cell and $n = 0.056$ e/cell, as well as a zT of 0.22 and 0.54 for 0.212 h/cell and 0.172 e/cell at 600 K. Given the approximations we used and the few experimental data that are available, we believe that the agreement between theoretical predictions and experiments is satisfactory. Thus, we performed the same analysis for the doped structures and the results can be found in table 5.

The experimental values of the n-type ZnSb are difficult to find because the samples are highly unstable and tend to

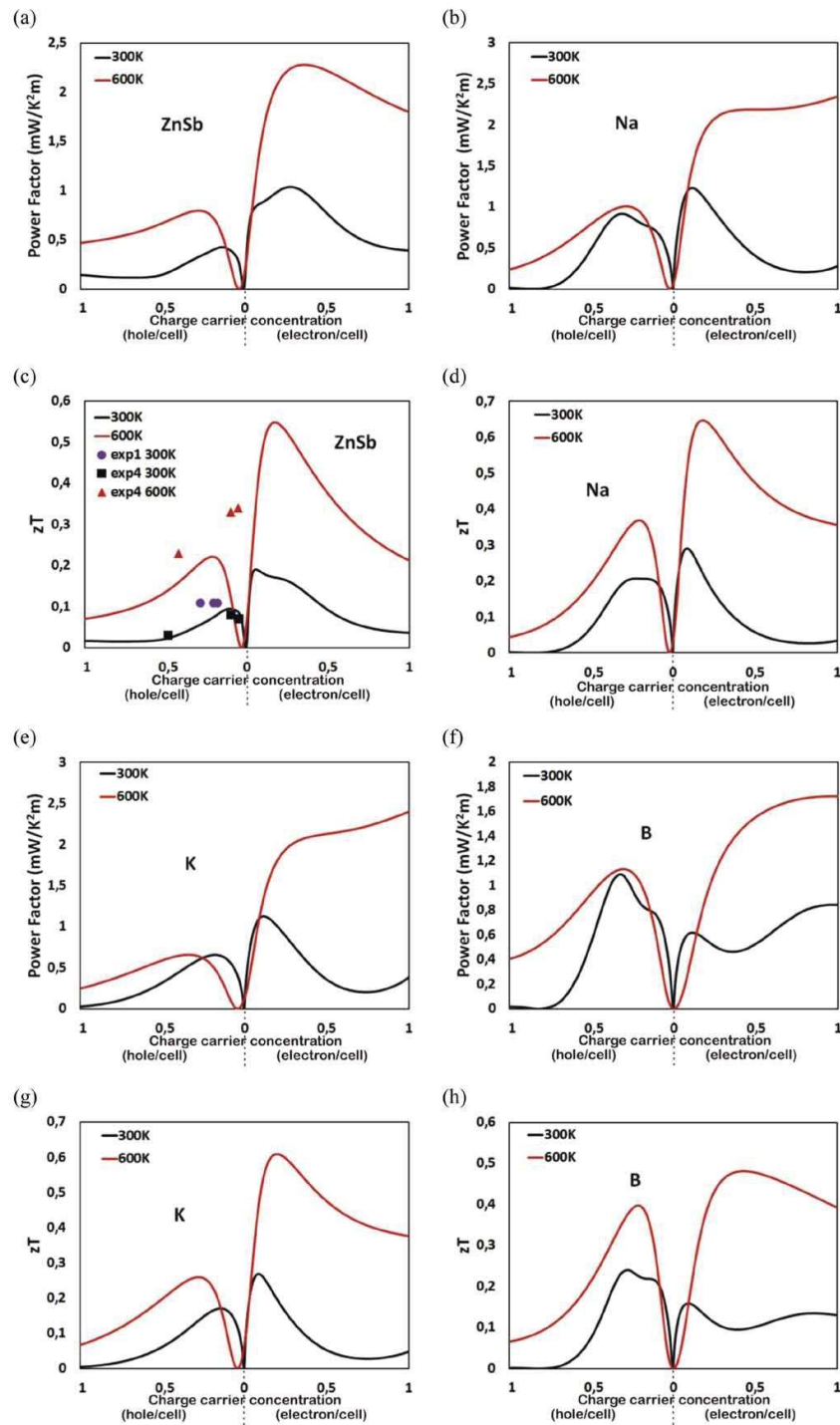


Figure 5. Calculated power factor ((a), (c), (e), (g)) and zT ((b), (d), (f), (h)) as a function of charge carrier concentration (at 300 K and 600 K) for pure and doped ZnSb structures ($AZn_{53}Sb_{54}$, $A = Na, K, B$), along with available experimental data of zT for pure ZnSb (exp1 [32], exp4 [35]).

Table 4. Theoretically predicted maximal values of the power factor for n-type and p-type ZnSb systems at 300 K and 600 K and the corresponding electron/cell concentrations.

	p-type				n-type			
	300 K		600 K		300 K		600 K	
	max PF	p (h/cell)	max PF	p (h/cell)	max PF	n (e/cell)	max PF	n (e/cell)
Pure ZnSb	0.43	0.135	0.8	0.281	1.04	0.288	2.28	0.365
BZn ₆₃ Sb ₆₄	1.09	0.323	1.13	0.278	0.62	0.105	1.72	1
NaZn ₆₃ Sb ₆₄	0.91	0.299	1.01	0.304	1.23	0.126	2.73	0.174
KZn ₆₃ Sb ₆₄	0.66	0.194	0.66	0.337	1.12	0.103	2.73	1.61

Table 5. Theoretically predicted maximal values of the figure of merit for n-type and p-type ZnSb systems at 300 K and 600 K and the corresponding electron/cell concentrations.

	p-type				n-type			
	300 K		600 K		300 K		600 K	
	max zT	p (h/cell)	max zT	p (h/cell)	max zT	n (e/cell)	max zT	n (e/cell)
Pure ZnSb	0.095	0.105	0.22	0.212	0.19	0.056	0.54	0.172
BZn ₆₃ Sb ₆₄	0.24	0.279	0.4	0.201	0.16	0.105	0.48	0.405
NaZn ₆₃ Sb ₆₄	0.21	0.217	0.37	0.221	0.29	0.092	0.65	0.187
KZn ₆₃ Sb ₆₄	0.17	0.148	0.26	0.281	0.27	0.074	0.6	0.199

Table 6. List of the equilibrium geometries used for the relaxation calculations.

Structures	Equilibrium geometries
$A_xZn_ySb_z$	Orthorhombic (Pbca)
Na	Bcc (Im – 3 m)
K	Bcc (Im – 3 m)
B	Rhombohedral (R – 3 m)
Zn	Hcp (P6 ₃ /mmc)
Sb	Hexagonal (R – 3 m)

Table 7. Formation enthalpies of pure and doped structures.

Compound	Formation energy (eV/atom)	Formation energy of a defect (eV/defect)
Zn ₆₄ Sb ₆₄	-0.031	-
NaZn ₆₃ Sb ₆₄	0.036	8.67
KZn ₆₃ Sb ₆₄	0.042	9.33
BZn ₆₃ Sb ₆₄	0.058	11.47

transform into p-type. The instability of the n-type samples has been carefully investigated by A. Abou-Zeid and G. Schneider [14]. They also claim that the production of n-conducting polycrystalline ZnSb was so far not possible because of the influence of inner polycrystalline interfaces and chemisorption processes. This can be the explanation of our experimental results that are discussed in the next part of this article.

The zT has been calculated using several different values of the relaxation time τ (not shown), and we have chosen to display in figure 5(c) the results obtained using $\tau = 10^{-14}$ that give the best agreement between theory and experiment. This value of the relaxation time has already been widely used in zT evaluations of thermoelectric materials, including in a previous study of ZnSb [37].

Considering the p-type doped structures (NaZn₆₃Sb₆₄, KZn₆₃Sb₆₄), only a slight enhancement of the thermoelectric properties is observed (as predicted by the evaluation of the effective masses) with the concentrations considered in this article, 0.8% at (which corresponds to 1 e/cell), but there exists a potential to further improve the properties after tuning the concentration of the doping elements. Concerning n-type doping of ZnSb, we find, through calculations, a potential new dopant: boron (BZn₆₃Sb₆₄). This is *a priori* an interesting result, but before moving to the laboratory we have calculated the different formation energies for the different dopants.

3.4. Formation energy

The enthalpies of formation $\Delta_f H$ of pure and doped structures have been calculated from the total energy data through the following equation to understand the macroscopic observations:

$$\Delta_f H(A_xZn_ySb_z) = E(A_xZn_ySb_z) - \left(\frac{x E(A)}{x+y+z} + \frac{y E(Zn)}{x+y+z} + \frac{z E(Sb)}{x+y+z} \right) \quad (3)$$

where the E is the calculated total energies (in eV/atom) of the structures $A_xZn_ySb_z$ and of the pure elements A (A = Na, K, B), Zn and Sb, each fully relaxed to their equilibrium geometries (see table 6). The obtained values are listed in table 7. The experimental value of the enthalpy of formation of ZnSb is relatively smaller (from -0.07 to -0.09 eV/atom [28, 38]) than the calculated one, which allows us to suspect that the over estimation is also true for the doped structures. This would mitigate the impact of our relatively elevated values. Despite the high formation energy of the Boron defect, we have decided to transfer this compound to the laboratory because it would be an important step forward if such an n-type ZnSb compound could be synthesized.

3.5. Macroscopic observation of the ingot

Synthesized undoped ZnSb (0 at% of boron) looks homogeneous from the top to the bottom of the ingot. Its aspect is



Figure 6. Macroscopic observation of (a) undoped ZnSb sample and (b) 1 at% B-doped ZnSb ingot.

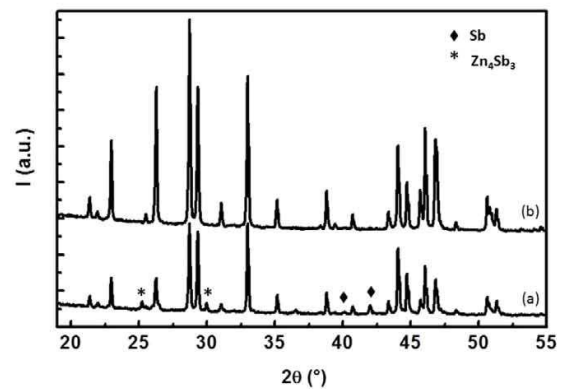


Figure 7. X-ray diffractogram of the ZnSb sample: (a) before annealing and (b) after annealing (ZnSb corresponds to the unmarked peaks).

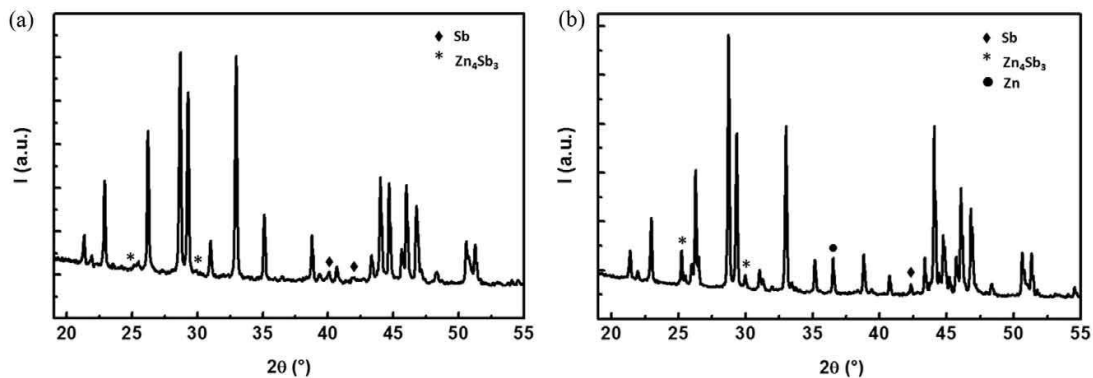


Figure 8. X-ray diffractogram of $Zn_{0.99}SbB_{0.01}$ (a) ingot and (b) black powder.

metallic and very well-crystallized (figure 6(a)). When a melted ZnSb sample containing small amounts of boron (1 at%) was quenched, two parts in the ingot were clearly evidenced: the bottom part of the ingot presents a bulk aspect, whereas in the top of the ingot black powder is present (figure 6(b)).

3.6. Structural characterization by x-ray diffraction and scanning electron microscopy

The x-ray diffraction patterns of ZnSb before and after annealing at 573 K are shown in figure 7. The main phase is ZnSb; moreover, the peaks of Sb and Zn_4Sb_3 phases are only observed for quenched samples. For the sample with 1 at% B ($Zn_{0.99}SbB_{0.01}$), the x-ray diffraction patterns of the milled ingot and the black powder are presented in figure 8(a) and 8(b). For the ingot (figure 8(a)), ZnSb was identified as the dominant phase. Only small peaks of Zn_4Sb_3 and Sb are identified in the background. Figure 8(b) shows the x-ray pattern obtained for the powder. The peaks corresponding to Zn_4Sb_3 , Sb and Zn phases are more intense. In both cases, no trace of boron appears because it was introduced in the mixture in an amorphous state.

The SEM analysis of the $Zn_{0.99}SbB_{0.01}$ sample revealed two different areas. The main constituents are ZnSb grains shown in light grey. The precipitates (white area) have been identified by the combined use of EDS and SEM analysis. They have an appearance suggesting an eutectic-like reaction between the ZnSb and the Sb phases. To find the localization of boron in the material, we investigated the materials by EDS analysis. For that, two parts of the ingot were examined; the first part concerns the bottom of the ingot.

Figure 9 shows the SEM micrographs obtained for these two samples associated with EDS analysis. We can distinguish a white phase located at the grain boundaries and a grey phase: spectra obtained by EDS show that boron could be present in the white area (4.3 at%), whereas in the grey area no boron is detected. The second analysis was performed on the black powder located at the top of the ingot (figure 10). Two zones are clearly identified: a well-crystallized phase with a metallic aspect that indubitably corresponds to the ZnSb phase and the black powder with a high percentage of boron in it (70.6 at% of boron).

These experimental results show that boron is not introduced into the structure of ZnSb but seems to be present at

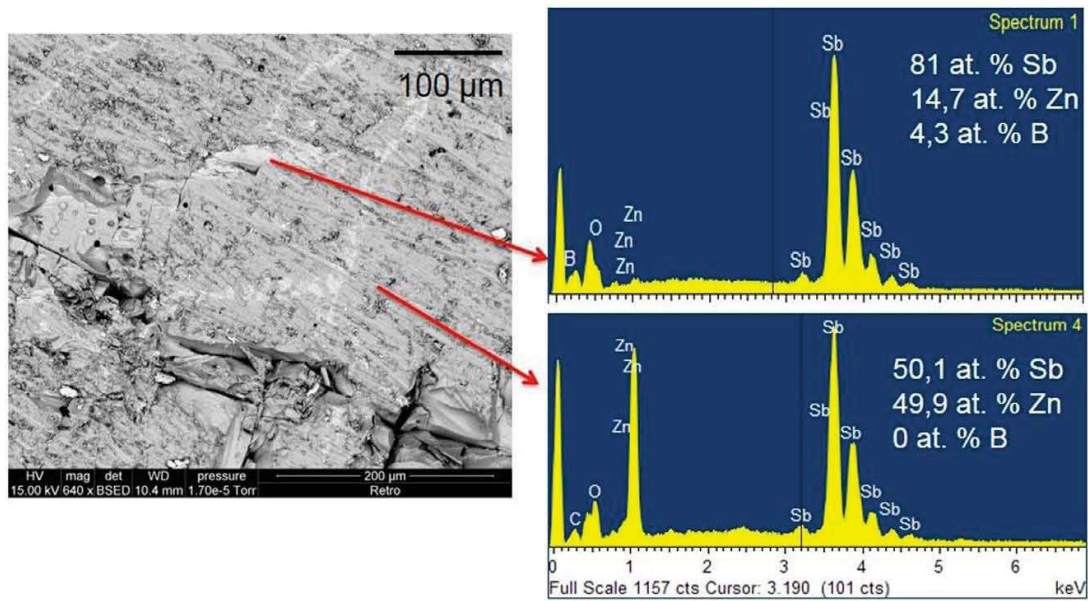


Figure 9. Scanning electron microscopy (SEM) observation in back-scattering electron diffraction (BSED) and EDS analysis of the bottom of the ingot.

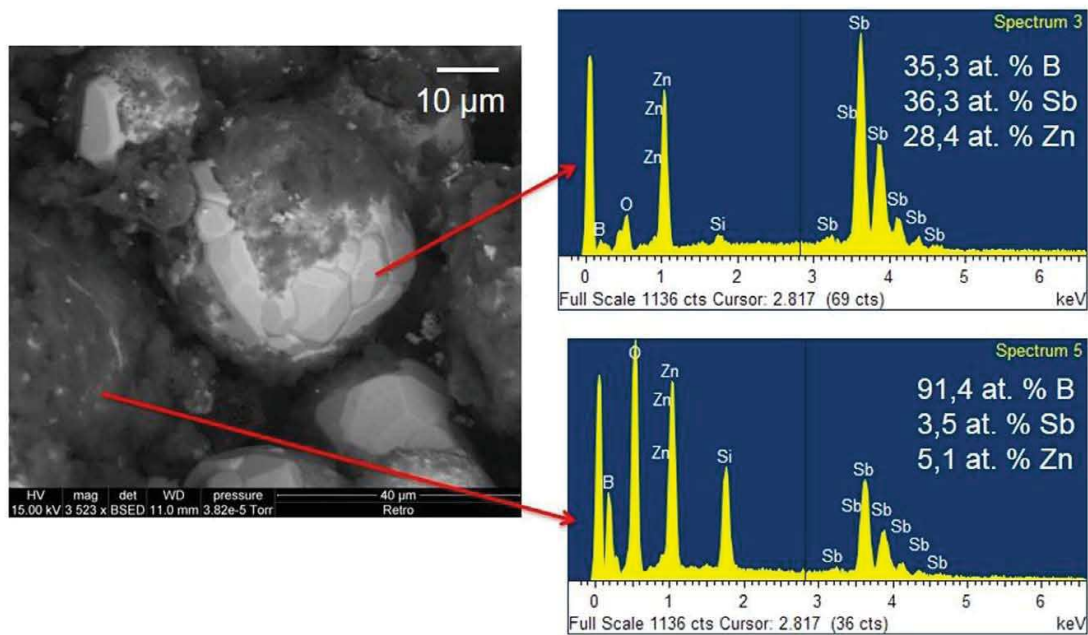


Figure 10. Scanning electron microscopy (SEM) observation in back-scattering electron diffraction (BSED) and EDS analysis of the black powder at the top of the ingot.

the grain boundaries with antimony. Our phase identification studies indicate that the solubility of B in ZnSb is low. Moreover, the ingot obtained by solidification is not homogeneous. Furthermore, the concentration of boron in the sample increases from the bottom to the top of the ingot. A possible explanation of this phenomenon is that at the beginning of the

process; Sb, Zn and B were mixed together and the repartition of the three elements was homogeneous in the ampoule. Afterwards, when this mixture was heated and melted in the furnace, boron could not be incorporated in the structure of ZnSb, possibly because of the high-formation enthalpy of a substitution B defect (11.47 eV/defect; see table 7). Then, because the

density of boron ($d_B^{(sol)} = 2.8 \text{ g cm}^{-3}$) is very low compared with that of Sb ($d_{Sb}^{(liq)} = 6.53 \text{ g cm}^{-3}$) and Zn ($d_{Zn}^{(liq)} = 6.57 \text{ g cm}^{-3}$), the boron migrates to the top of the sample in the liquid state. After quenching, the ingot appears in two parts: the bottom composed of ZnSb plus (Sb, B eutectic) in small proportions and the top with a black powder essentially composed of boron. To try to homogenize this sample, several thermal treatments were realized. In each case, the results give rise to a mixture of ZnSb compound plus (Sb, B eutectic).

4. Conclusions

In the present article, we have shown theoretical and experimental work regarding orthorhombic ZnSb doped with Na, K and B with the aim of designing better thermoelectric compounds. We have studied the electronic structure of these systems and have shown the similarity of their band structures and determined their effective masses, which compare well with previously published experimental data. Based on the analysis of the deformation charge densities, we have obtained the character of the bonds between the elements of the ZnSb matrix and the doping elements. Our first principles investigation has shown that the substitution of zinc by sodium and potassium results in p-type compounds with a maximum figure of merit of 0.21 and 0.17 (0.37 and 0.26), respectively, at 300 K and 600 K. Presence of boron in the ZnSb matrix leads to n-type conductivity, which is a new result, with a zT of 0.16 and 0.48 at 300 K and 600 K, respectively. Unfortunately, the synthesis of this compound seems to be unreachable because of its high formation energy. Nevertheless, the boron-doped structure has high potential in the production of an n-type leg in a ZnSb-based thermoelectric device if the formation energy barrier can be overcome.

Acknowledgments

We thank the companies Total and Hutchinson for financially supporting our work on the development of ZnSb-based thermoelectric materials. J C Tedenac is acknowledged for fruitful discussions. Part of the calculations have been performed at the "Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur" (CINES) computer center in Montpellier.

References

- [1] DeWitt B and Seltz H 1939 *J. Am. Chem. Soc.* **61** 3170–3
- [2] Shaver P J and Blair J 1966 *Phys. Rev.* **141** 649–63
- [3] Ioffe A F 1957 *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling* (London: Infosearch Ltd.)
- [4] Gleiter H 1992 *Nanostruct. Mater.* **1** 1–19
- [5] Nolas G S, Poon J and Kanatzidis M 2006 *Mater. Res. Soc. Bull.* **31** 199–205
- [6] Snyder G J and Toberer E S 2008 *Nat. Mater.* **7** 105–14
- [7] Guo J Q, Geng H Y, Ochi T, Suzuki S, Kikuchi M, Yamaguchi Y and Ito S 2012 *J. Electron. Mater.* **41** 1036–42
- [8] Kauzlarich S M, Brown S R and Snyder G J 2007 *Dalton Trans.* **21** 2099–107
- [9] Miller R C 1961 *Thermoelectricity: Science and Engineering* (New York: Interscience) pp 405–7
- [10] Böttger P H M, Valset K, Deledda S and Finstad T G 2010 *J. Electron. Mater.* **39** 1583
- [11] Böttger P H M, Pomrehn G S, Snyder G J and Finstad T G 2011 *Phys. Status Solidi a* **208** 2753–9
- [12] Song X, Böttger P H M, Finstad T G and Taftø J 2012 *Phys. Scr.* **T148** 014001
- [13] Xiong D-B, Okamoto N L and Inui H 2013 *Scr. Mater.* **69** 397–400
- [14] Abou-Zeid A and Schneider G 1975 *Z. Naturforsch* **30a** 381–2
- [15] Cromer D T 1959 *Acta Crystallogr.* **12** 41
- [16] Busmann E and Lohmeyer S 1961 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **312** 53–9
- [17] Cui S, Feng W, Hu H and Feng Z 2009 *Phys Status Solidi b* **246** 119–23
- [18] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **50** 17953–79
- [19] Kresse G and Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **54** 11169–86
- [20] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865–8
- [21] Tang W, Sanville E and Henkelman G 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 084204
- [22] Sanville E, Kenny S D, Smith R and Henkelman G 2007 *J. Comput. Chem.* **28** 899–8
- [23] Bjerg L, Madsen G K H and Iversen B B 2012 *Chem. Mater.* **24** 2111–6
- [24] Madsen G K H and Singh D J 2006 *Comput. Phys. Commun.* **175** 67–71
- [25] Carter F L and Mazelsky R 1964 *J. Phys. Chem. Solids* **25** 571–81
- [26] Jund P, Viennois R, Tao X, Niedziolka K and Tedenac J-C 2012 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **85** 224105
- [27] Komiya H, Masumoto K and Fan H Y 1963 *Phys. Rev.* **133** A1679
- [28] Arushanov E K 1986 *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **13** 1–38
- [29] Eklöf D, Fischer A, Wu Y, Scheidt E-W, Scherer W and Häussermann U 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 1407
- [30] Xiong D, Zhou S, Wang Q, Lou L, Huang Y and Ren X 2009 *Sci. China Ser. G* **52** 843–7
- [31] Heyd J, Scuseria G E and Ernzerhof M 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207
- [32] Gascoin F, Ottensmann S, Stark D, Haile S M and Snyder G J 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1860–4
- [33] Zhang H, Tang M B, Schnelle W, Baitinger M, Man Z Y, Chen H H, Yang X X, Zhao J T and Grin Y 2010 *J. Electron. Mater.* **39** 1772
- [34] Jang K W, Oh H J, Kim I K, Kim I H and Lee J I 2010 *Electron. Mater. Lett.* **6** 193–9
- [35] Toberer E S, May A F, Melot B C, Flage-Larsen E and Snyder G J 2010 *Dalton Trans.* **39** 1046–54
- [36] Jund P, Niedziolka K and Viennois R 2013 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **88** 174302
- [37] Bjerg L, Madsen G K H and Iversen B B 2011 *Chem. Mater.* **23** 3907–14
- [38] Goncharuk V A and Lukashenko G M 1988 *Rus. J. Phys. Chem.* **62** 834

Annexe 4 : Etude du dopage par mécanosynthèse du matériau ZnSb

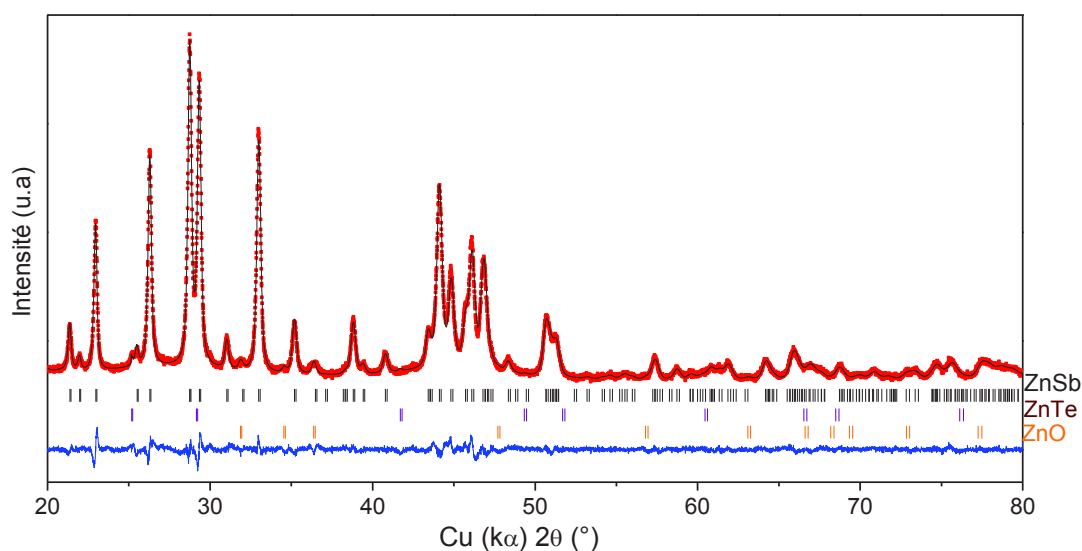
A. Synthèse et caractérisations

Le protocole de synthèse utilisé a été adapté de celui mis en œuvre pour l'obtention de la poudre « ZnSb 3h ». Un broyage, pendant 3h, sous atmosphère d'argon du zinc de l'antimoine et du tellure pour une composition nominale $\text{Zn}_{0,50}\text{Sb}_{0,49}\text{Te}_{0,01}$ a été réalisé. Le ratio masse de bille sur masse de poudre a été conservé à 20 pour 1 et la vitesse de broyage à 450 rpm. On observe que l'ajout de tellure n'impacte pas l'agglomération des poudres. Le rendement de la mécanosynthèse reste de 30 % dans le cas de cette synthèse.

L'analyse par diffraction des rayons X et l'affinement de Rietveld, annexe 4A.1, révèle la présence de ZnO et de ZnTe en plus de la phase ZnSb.

Les proportions des phases déterminées par la méthode de Rietveld sont : 88,9 % ZnSb, 11 % ZnO et 0,1 % ZnTe. Le facteur de profil χ^2 est de 2,7. Cependant, les facteurs de Bragg pour ZnO et ZnTe sont respectivement de 8,9 et 29 ce qui impose de prendre avec précaution la proportion de phases déterminée.

La présence de ZnO peut avoir comme origine une oxydation liée aux manipulations réalisées pour introduire le tellure au cours de la synthèse. Les paramètres de maille, annexe 4A.2, suggèrent une faible contraction, 0,2 %, du volume de la maille pour la phase ZnSb broyée avec du tellure par rapport à l'échantillon obtenu après 3h de broyage « ZnSb 3h ».

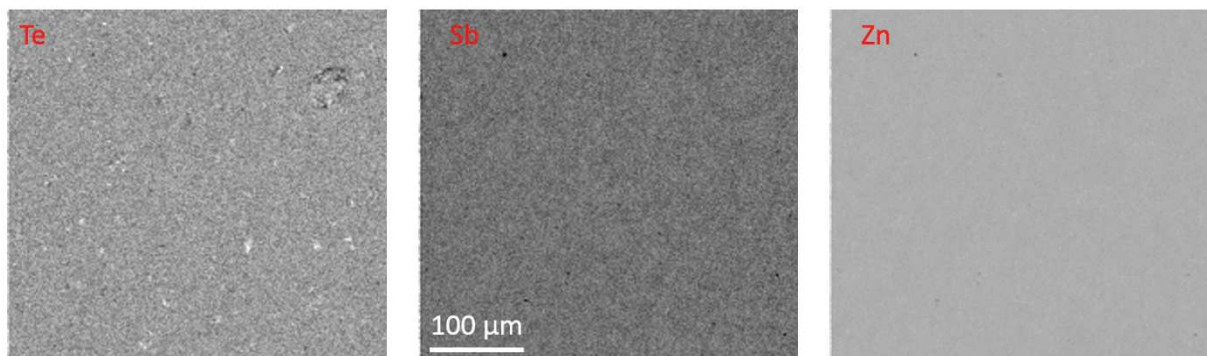


Annexe 4A.1 : diffractogramme de rayons X et affinement de Rietveld de $\text{Zn}_{0,50}\text{Sb}_{0,49}\text{Te}_{0,01}$; intensités observées en rouge, calculées en noir, différence observée-calculée en bleu ; (|) position des pics de ZnSb, (|) position des pics de ZnTe et (|) position des pics de ZnO

Annexe 4A.2 : paramètres de maille déterminés par affinement de Rietveld pour ZnSb broyé en présence de tellure

	a (nm)	B (nm)	C (nm)	V (nm ³)	
ZnSb:Te	0,6205	0,7735	0,8081	0,3879	Ce travail
ZnSb 3h	0,6202	0,7743	0,8100	0,3890	Ce travail
ZnSb	0,6203	0,7740	0,8097	0,3889	[87]

L'Annexe 4A.3 présente une cartographie de la répartition des atomes de tellure, d'antimoine et de zinc dans le matériau après densification par SPS. Cette analyse révèle, une répartition homogène du tellure, de l'antimoine et du zinc. La composition globale, déterminée par analyse WDS, de l'échantillon est 50,26 at% Zn, 48,72 at % Sb et 1,02 %at Te.



Annexe 4A.3: répartition des atomes de tellure, d'antimoine et de zinc dans le matériau $Zn_{0,50}Sb_{0,49}Te_{0,01}$ issu de mécanosynthèse après un frittage par SPS

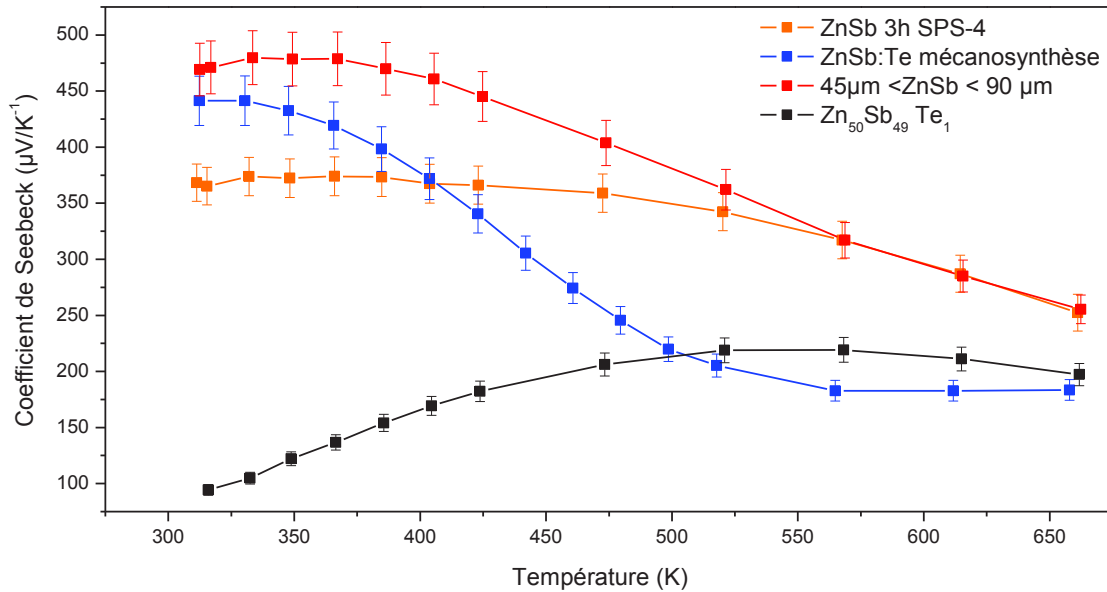
B. Caractérisations électriques

Les annexes 4B.1 et 4B.2 présentent l'évolution des propriétés électriques pour les matériaux issus de mécanosynthèse ainsi que les propriétés du matériau issu de solidification.

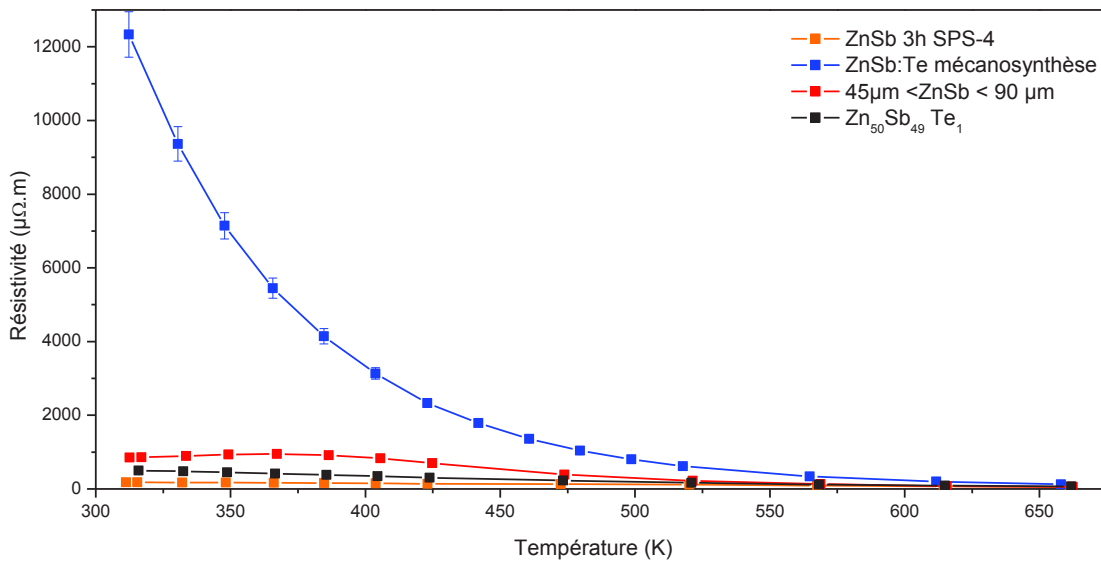
La valeur du coefficient de Seebeck à température ambiante qui se rapproche de celle obtenue pour le matériau « $45\mu\text{m} < \text{ZnSb} < 90\mu\text{m}$ » pourrait suggérer qu'il n'y a pas une grande variation de la concentration de porteurs. Néanmoins, la diminution rapide du coefficient de Seebeck, qui ne tend pas vers $250 \mu\text{V.K}^{-1}$ pour des températures supérieures à 650 K indique qu'il s'agit d'un matériau aux propriétés de conduction différentes.

Cette hypothèse est confirmée par la très grande différence de résistivité entre les matériaux. Cette différence peut être liée à la présence de ZnTe mis en évidence avant SPS par diffraction des rayons X. En effet, ZnTe est un semi-conducteur à large gap 2,26 eV [210] et sa résistivité est comprise entre $1 \cdot 10^6$ et $2 \cdot 10^8 \mu\Omega.\text{m}$ à température ambiante [211-213]. Le coefficient de Seebeck de ZnTe est de $490 \mu\text{V.K}^{-1}$ à température ambiante. La présence de ZnO semi-

conducteur de type n à large gap (3,37 eV) lorsqu'il est non dopé, ou de type p lorsqu'il est dopé par l'antimoine influence probablement les propriétés du matériau.



Annexe 4B.1 : évolution du coefficient de Seebeck en fonction de la température pour les pastilles issues de poudre de mécanosynthèse (ZnSb :Te mécanosynthèse) et (ZnSb 3h), de solidification (Zn₅₀Sb₄₉Te₁) et (45µm<ZnSb< 90µm).

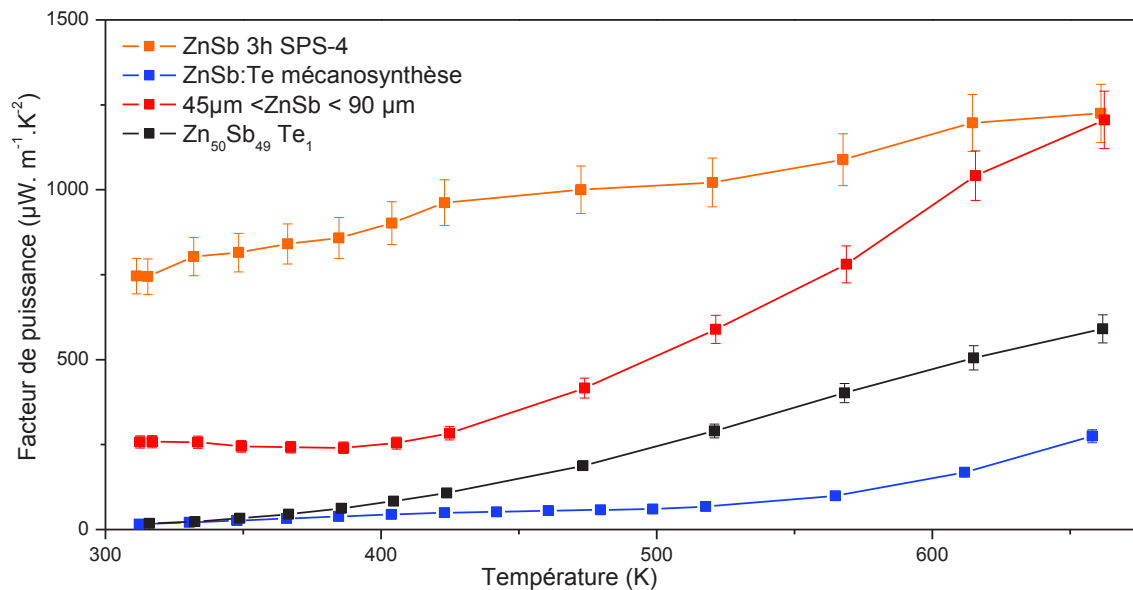


Annexe 4B.2 : évolution de la résistivité en fonction de la température pour les pastilles issues de poudre de mécanosynthèse (ZnSb :Te mécanosynthèse) (ZnSb 3h), de solidification (Zn₅₀Sb₄₉Te₁) et (45µm<ZnSb< 90µm).

Les différences de comportement en température pour le coefficient de Seebeck et de la résistivité peuvent être associées à une différence dans les mécanismes de conduction mais des mesures complémentaires, d'effet Hall, sont nécessaires pour apporter un éclairage sur ces phénomènes. Il ne s'agit pas de l'objet de cette étude. Notons toutefois que l'évolution de la résistivité du matériau contenant du tellure suggère que celui-ci se trouve dès la

température ambiante dans un régime de conduction intrinsèque. On n'observe pas le passage d'un régime extrinsèque à un régime intrinsèque comme c'est le cas pour ZnSb.

Le matériau obtenu présente un facteur de puissance plus faible par rapport au matériau ZnSb non dopé, Annexe 4B.3. De plus, ZnTe possède une conductivité thermique relativement élevée $\kappa \approx 3,7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [213]. La présence de ZnTe ne va donc pas dans le sens d'une amélioration des propriétés du matériau.



Annexe 4B.3 : évolution du facteur de puissance en fonction de la température pour les pastilles issues de poudre de mécanosynthèse (ZnSb :Te mécanosynthèse) et (ZnSb 3h), de solidification (Zn₅₀Sb₄₉Te₁) et (45µm<ZnSb< 90µm).

L'ajout de tellure lors de la mécanosynthèse ne semble pas conduire au dopage de ZnSb par le tellure. Bien que le tellure soit réparti de manière homogène dans l'échantillon la diffraction des rayons X met en évidence la présence de phases secondaires telles que ZnTe et ZnO sans mettre en évidence une variation significative des paramètres de maille. De plus, le matériau obtenu présente des propriétés électriques réduites par rapport aux différents matériaux obtenus dans cette étude.

Références bibliographiques

1. K. Mlynarczyk-Niedziolka, *Improving the thermoelectric properties of materials via numerical simulations. The case of zinc antimonides.*, 2013, Thèse de doctorat, Université de Montpellier.
2. Kryotherm. [Page consultée en 2014; Consultable à l'url:[http://kryotherm.ru/french.phtml?lalala=fr#s4.](http://kryotherm.ru/french.phtml?lalala=fr#s4)]
3. A. Denoix, *Etude et synthèse par chimie douce de nanoparticules de B-Zn₄Sb₃ pour la réalisation de composants thermoélectriques par des solutions d'impression.*, 2011, Thèse de Doctorat, Université Montpellier 2.
4. D.R. Lovett, *Semimetals and narrow-bandgap semiconductors*, ed. H.J Goldsmid and D.W.G Ballentyne. 1977.
5. J.M. Ziman, *Electrons and phonons: the theory of transport phenomena in solids*, ed. Oxford University Press. 1960.
6. N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid state physics* ,), ed. Rinehart and Winston Holt. 2005.
7. B. Lenoir, J.-P. Michenaud, A. Dauscher, *Thermoélectricité : des principes aux applications*. Techniques de l'ingénieur Propriétés électriques et électrochimiques, 2010. **TIB336DUO**(k730).
8. C. Wood, *Materials for thermoelectric energy conversion*. Reports on progress in physics, 1988. **51**(4): p. 459.
9. H.B. Callen, *The application of Onsager's reciprocal relations to thermoelectric, thermomagnetic, and galvanomagnetic effects*. Physical Review, 1948. **73**(11): p. 1349.
10. J.-H. Bahk, Z. Bian, A. Shakouri, *Electron energy filtering by a nonplanar potential to enhance the thermoelectric power factor in bulk materials*. Physical Review B, 2013. **87**(7): p. 075204.
11. K. Nishio, T. Hirano, *Improvement of the efficiency of thermoelectric energy conversion by utilizing potential barriers*. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers, 1997. **36**(1A): p. 170-174.
12. P. Bellanger, *Etude de l'influence des paramètres nano et microstructuraux sur les propriétés thermoélectriques des siliciures de magnésium (Mg₂(Si, Sn) de type-n*, 2014, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux.
13. S.N.F. Mott, H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, ed. Courier Corporation. 1958.
14. B. Paul, V. Ajay Kumar, P. Banerji, *Embedded Ag-rich nanodots in PbTe: Enhancement of thermoelectric properties through energy filtering of the carriers*. Journal of Applied Physics, 2010. **108**(6).
15. A.F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*, ed. Infosearch ltd. 1957.
16. P. Pichanusakorn, P. Bandaru, *Nanostructured thermoelectrics*. Materials Science & Engineering R-reports, 2010. **67**(2): p. 19-63.
17. C. Godart, *Matériaux à effets thermoélectriques*. Techniques de l'ingénieur Matériaux actifs et intelligents. Surfaces fonctionnelles, 2009. **TIB126DUO**(n1500).
18. Hi-ZTechnology. [Page consultée en 2015; Consultable à l'url:[http://www.hi-z.com/products.html.](http://www.hi-z.com/products.html)]
19. Metalprices. [Page consultée en 2015; Consultable à l'url:[http://www.metalprices.com/metal/tellurium/telluim-99-95-usa.](http://www.metalprices.com/metal/tellurium/telluim-99-95-usa)]
20. S. Hébert, D. Berthebaud, R. Daou, Y. Bréard, D. Pelloquin, E. Guilmeau, F. Gascoin, O. Lebedev, A. Maignan, *Searching for new thermoelectric materials: some examples among oxides, sulfides and selenides*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2015. **28**(1): p. 013001.

21. X. Lu, D.T. Morelli, *Natural mineral tetrahedrite as a direct source of thermoelectric materials*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(16): p. 5762-5766.
22. G.H. Kim, L. Shao, K. Zhang, K.P. Pipe, *Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency*. Nature Materials, 2013. **12**(8): p. 719-723.
23. M. Zebarjadi, K. Esfarjani, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, G. Chen, *Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(1): p. 5147-5162.
24. A. Zunger, *Practical doping principles*. Applied Physics Letters, 2003. **83**(1): p. 57-59.
25. C. Kilic, A. Zunger, *n-type doping and passivation of CuInSe₂ and CuGaSe₂ by hydrogen*. Physical Review B, 2003. **68**(7).
26. G.A. Slack, *New material and performance limits for thermoelectric cooling*, in *CRC handbook of thermoelectrics*, D. M. Rowe, Editor. 1995, CRC Press.
27. G.J. Snyder, M. Christensen, E. Nishibori, T. Caillat, B.B. Iversen, *Disordered zinc in Zn₄Sb₃ with phonon-glass and electron-crystal thermoelectric properties*. Nature Materials, 2004. **3**(7): p. 458-463.
28. G.D. Mahan, J.O. Sofo, *The best thermoelectric*. Applied Physical Sciences, 1995. **93**: p. 4.
29. J.P. Heremans, V. Jovovic, E.S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G.J. Snyder, *Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States*. Science, 2008. **321**(5888): p. 554-557.
30. A. Mehdizadeh Dehkordi, M. Zebarjadi, J. He, T.M. Tritt, *Thermoelectric power factor: Enhancement mechanisms and strategies for higher performance thermoelectric materials*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2015. **97**: p. 1-22.
31. O. Ben-Yehuda, R. Shuker, Y. Gelbstein, Z. Dashevsky, M.P. Dariel, *Highly textured Bi₂Te₃-based materials for thermoelectric energy conversion*. Journal of Applied Physics, 2007. **101**(11): p. 113707.
32. J. Seo, C. Lee, K. Park, *Effect of extrusion temperature and dopant on thermoelectric properties for hot-extruded p-type Te-doped Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ and n-type SbI₃-doped Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}*. Materials Science and Engineering: B, 1998. **54**(3): p. 135-140.
33. T. Zhu, Z. Xu, J. He, J. Shen, S. Zhu, L. Hu, T.M. Tritt, X. Zhao, *Hot deformation induced bulk nanostructuring of unidirectionally grown p-type (Bi,Sb)₂Te₃ thermoelectric materials*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(38): p. 11589-11594.
34. J. Sui, J. Li, J. He, Y.-L. Pei, D. Berardan, H. Wu, N. Dragoe, W. Cai, L.-D. Zhao, *Texturation boosts the thermoelectric performance of BiCuSeO oxyselenides*. Energy & Environmental Science, 2013. **6**(10): p. 2916-2920.
35. N. Mingo, D. Hauser, N.P. Kobayashi, M. Plissonnier, A. Shakouri, *"Nanoparticle-in-Alloy" Approach to Efficient Thermoelectrics: Silicides in SiGe*. Nano Letters, 2009. **9**(2): p. 711-715.
36. M.S. Dresselhaus, G. Chen, Y.M. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, F. J.P, P. Gogna, *New directions for low-dimensional thermoelectric material*. Advanced Materials, 2007. **19**: p. 1043-1053.
37. L.D. Hicks, T.C. Harman, X. Sun, M.S. Dresselhaus, *Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit*. Physical Review B, 1996. **53**(16): p. 10493-10496.
38. L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, *Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit*. Physical Review B, 1993. **47**(19): p. 12727-12731.
39. T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh, B.E. LaForge, *Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices*. Science, 2002. **297**(5590): p. 2229-2232.

40. J.P. Heremans, C.M. Thrush, D.T. Morelli, M.C. Wu, *Resistance, magnetoresistance, and thermopower of zinc nanowire composites*. Physical Review Letters, 2003. **91**(7).
41. K. Kishimoto, M. Tsukamoto, T. Koyanagi, *Temperature dependence of the Seebeck coefficient and the potential barrier scattering of n-type PbTe films prepared on heated glass substrates by rf sputtering*. Journal of Applied Physics, 2002. **92**(9): p. 5331-5339.
42. D. Narducci, E. Selezneva, G. Cerofolini, S. Frabboni, G. Ottaviani, *Impact of energy filtering and carrier localization on the thermoelectric properties of granular semiconductors*. Journal of Solid State Chemistry, 2012. **193**(0): p. 19-25.
43. S.V. Faleev, F. Léonard, *Theory of enhancement of thermoelectric properties of materials with nano-inclusions*. Physical Review B, 2008. **77**(21): p. 214304.
44. A. Popescu, L.M. Woods, J. Martin, G.S. Nolas, *Model of transport properties of thermoelectric nanocomposite materials*. Physical Review B, 2009. **79**(20): p. 205302.
45. J.P. Heremans, C.M. Thrush, D.T. Morelli, *Thermopower enhancement in lead telluride nanostructures*. Physical Review B, 2004. **70**(11).
46. T.H. Zou, X.Y. Qin, D. Li, B.J. Ren, G.L. Sun, Y.C. Dou, Y.Y. Li, L.L. Li, J. Zhang, H.X. Xin, *Enhanced thermoelectric performance via carrier energy filtering effect in beta-Zn₄Sb₃ alloy bulk embedded with (Bi₂Te₃)_(0.2)(Sb₂Te₃)_(0.8)*. Journal of Applied Physics, 2014. **115**(5): p. 053710.
47. D.-K. Ko, Y. Kang, C.B. Murray, *Enhanced Thermopower via Carrier Energy Filtering in Solution-Processable Pt-Sb₂Te₃ Nanocomposites*. Nano Lett., 2011. **11**(Copyright (C) 2013 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): p. 2841-2844.
48. K. Berland, X. Song, P.A. Carvalho, C. Persson, T.G. Finstad, O.M. Løvvik, *Enhancement of thermoelectric properties by energy filtering: Theoretical potential and experimental reality in nanostructured ZnSb*. Journal of Applied Physics, 2016. **119**(12): p. 125103.
49. M. Zebarjadi, G. Joshi, G. Zhu, B. Yu, A. Minnich, Y. Lan, X. Wang, M. Dresselhaus, Z. Ren, G. Chen, *Power Factor Enhancement by Modulation Doping in Bulk Nanocomposites*. Nano Letters, 2011. **11**(6): p. 2225-2230.
50. B. Yu, M. Zebarjadi, H. Wang, K. Lukas, H. Wang, D. Wang, C. Opeil, M. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, *Enhancement of Thermoelectric Properties by Modulation-Doping in Silicon Germanium Alloy Nanocomposites*. Nano Letters, 2012. **12**(4): p. 2077-2082.
51. D. Wu, Y. Pei, Z. Wang, H. Wu, L. Huang, L.-D. Zhao, J. He, *Significantly Enhanced Thermoelectric Performance in n-type Heterogeneous BiAgSeS Composites*. Advanced Functional Materials, 2014. **24**(48): p. 7763-7771.
52. Y.-L. Pei, H. Wu, D. Wu, F. Zheng, J. He, *High Thermoelectric Performance Realized in a BiCuSeO System by Improving Carrier Mobility through 3D Modulation Doping*. Journal of the American Chemical Society, 2014. **136**(39): p. 13902-13908.
53. M. Koirala, H. Zhao, M. Pokharel, S. Chen, T. Dahal, C. Opeil, G. Chen, Z. Ren, *Thermoelectric property enhancement by Cu nanoparticles in nanostructured FeSb₂*. Applied Physics Letters, 2013. **102**(21): p. 213111.
54. C. Barreateau, D. Berardan, N. Dragoe, *Studies on the thermal stability of BiCuSeO*. Journal of Solid State Chemistry, 2015. **222**: p. 53-59.
55. E. Hatzikraniotis, K. Zorbas, I. Samaras, T. Kyratsi, K. Paraskevopoulos, *Efficiency study of a commercial thermoelectric power generator (TEG) under thermal cycling*. Journal of Electronic Materials, 2010. **39**(9): p. 2112-2116.
56. S.A. Yamini, M. Brewis, J. Byrnes, R. Santos, A. Manettas, Y. Pei, *Fabrication of thermoelectric materials—thermal stability and repeatability of achieved efficiencies*. Journal of Materials Chemistry C, 2015. **3**(40): p. 10610-10615.

57. X. Song, K. Valset, J.S. Graff, A. Thøgersen, A.E. Gunnæs, S. Luxsacumar, O.M. Løvvik, G.J. Snyder, T.G. Finstad, *Nanostructuring of Undoped ZnSb by Cryo-Milling*. Journal of Electronic Materials, 2015: p. 1-7.
58. TMR. <http://www.transparencymarketresearch.com/pressrelease/thermoelectric-modules-market.htm>. [Page consultée en 2015.]
59. Idtechex. <http://www.idtechex.com/research/reports/thermoelectric-energy-harvesting-2014-2024-devices-applications-opportunities-000392.asp?viewopt=showall>. [Page consultée en 2015.]
60. *International Tables for Crystallography : Mathematical, Physical and Chemical Tables*. 3rd ed. Vol. C. 2004, Heidelberg: E. Prince, Springer.
61. W. He, G. Zhang, X. Zhang, J. Ji, G. Li, X. Zhao, *Recent development and application of thermoelectric generator and cooler*. Applied Energy, 2015. **143**: p. 1-25.
62. ThinIce. <http://thiniceweightloss.com/>. [Page consultée en 2015.]
63. NASA. [Page consultée en 2016; Consultable à l'url:http://mars.nasa.gov/mars2020/files/mep/MMRTG_FactSheet_update_10-2-13.pdf.]
64. M. Kishi, H. Nemoto, T. Hamao, M. Yamamoto, S. Sudou, M. Mandai, S. Yamamoto. *Micro thermoelectric modules and their application to wristwatches as an energy source*. in *Thermoelectrics, 1999. Eighteenth International Conference on thermoelectric*. 1999.
65. Goodyear. http://www.goodyear.eu/fr_fr/media-and-promotions/news-items/articles/2015/02/kidsply-by-GY_169388. [Page consultée en 2015.]
66. Powerpot. <http://powerpractical.com/pages/our-story>. [Page consultée en 2015.]
67. C. Maranville, *thermoelectric opportunities for light duty vehicles*, 2012.
68. G.P. Meisner, *Advanced Thermoelectric Materials and Generator Technology for Automotive Waste Heat at GM*. 2011.
69. L. Aixala, *RENOTER project presentation*. 2012.
70. E. Becquerel, *Mémoire sur les pouvoirs thermo-électriques des corps et sur la construction des piles thermo-électriques*. Annales de chimie et de physique, 1866(Quatrième série): p. 389-435.
71. S. Curtarolo, G.L.W. Hart, M.B. Nardelli, N. Mingo, S. Sanvito, O. Levy, *The high-throughput highway to computational materials design*. Nature Materials, 2013. **12**(3): p. 191-201.
72. J. Carrete, N. Mingo, S. Wang, S. Curtarolo, *Nanograined half-Heusler semiconductors as advanced thermoelectrics: an ab-initio high-throughput statistical study*. arXiv.org, e-Print Arch., Condens. Matter, 2014(Copyright (C) 2016 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): p. 1-11, arXiv:1408.5859v1 [cond-mat.mtrl-sci].
73. G.K.H. Madsen, *Automated search for new thermoelectric materials: The case of LiZnSb*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(37): p. 12140-12146.
74. G. Kresse, J. Hafner, *Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium*. Physical Review B, 1994. **49**(20): p. 14251-14269.
75. G. Kresse, D. Joubert, *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*. Physical Review B, 1999. **59**(3): p. 1758-1775.
76. P. Jund, R. Viennois, X. Tao, K. Niedziolka, J.-C. Tédénac, *Physical properties of thermoelectric zinc antimonide using first-principles calculations*. physical Review B, 2012. **85**(22): p. 33.
77. K. Niedziolka, R. Pothin, F. Rouessac, R.M. Ayrat, P. Jund, *Theoretical and experimental search for ZnSb-based thermoelectric materials*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2014. **26**(36): p. 365401.

78. K. Niedziółka, P. Jund, *Influence of the Exchange–Correlation Functional on the Electronic Properties of ZnSb as a Promising Thermoelectric Material*. Journal of Electronic Materials, 2015. **44**(6): p. 1540-1546.
79. G.K.H. Madsen, D.J. Singh, *BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities*. Computer Physics Communications, 2006. **175**(1): p. 67-71.
80. V. Izard, *V. Izard ; « Etude du système ternaire Cd-Sb-Zn ; élaboration et caractérisation du composé thermoélectrique Zn₄Sb₃ » ; Thèse de Doctorat, Université Montpellier 2. 2002.*
81. Y. Liu, J.-C. Tedenac, *Thermodynamic modeling of the Cd–Sb–Zn ternary system*. Calphad, 2009. **33**(4): p. 684-694.
82. J. Wang, K. Kovnir, *Elusive β -Zn₈Sb₇: A new zinc antimonide thermoelectric*. Journal of the American Chemical Society, 2015. **137**(39): p. 12474-12477.
83. C.S. Birkel, E. Mugnaioli, K. Ute, T. Gorelik, M. Pantho, *Solution Synthesis of a New Thermoelectric Zn_{1+x}Sb Nanophase and Its Structure Determination Using Automated Electron Diffraction Tomography*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(28): p. 9881-9889.
84. G.S. Pomrehn, E.S. Toberer, G.J. Snyder, A. van de Walle, *Predicted Electronic and Thermodynamic Properties of a Newly Discovered Zn₈Sb₇ Phase*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(29): p. 11255-11261.
85. B.L. Pedersen, B.B. Iversen, *Thermally stable thermoelectric Zn₄Sb₃ by zone-melting synthesis*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(16): p. 161907.
86. C.S. Birkel, T. Claudio, M. Panthöfer, A. Birkel, D. Koll, G. Kieslich, J. Schmidt, R. Hermann, W. Tremel, *Properties of spark plasma sintered nanostructured Zn_{1+x}Sb*. physica status solidi (a), 2011. **208**(8): p. 1913-1919.
87. Y. Mozharivskiy, A.O. Pecharsky, S. Bud'ko, G.J. Miller, *A promising thermoelectric material: Zn₄Sb₃ or Zn_{6- δ} Sb₅. Its composition, structure, stability, and polymorphs. structure and stability of Zn_{1- δ} Sb*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): p. 1580-1589.
88. T.A. Kostur, V.I. Psarev, *The effect of tellurium additions on the crystallization and electrical characteristics of the ZnSb compound*. Soviet Physics Journal, 1969. **12**(1): p. 88-91.
89. V.I. Psarev, I.V. Psareva, V.G. Kirii, *Fusion and crystallization of the compounds Cd₄Sb₃ and ZnSb*. Soviet Physics Journal, 1984. **27**(9): p. 753-757.
90. R.L. Eisner, R. Mazelsky, W.A. Tiller, *Growth of ZnSb Single Crystals*. Journal of Applied Physics, 1961. **32**(10): p. 1833-1834.
91. A. Hrubý, J. Beránková, V. Míšková, *Growth of ZnSb Single Crystals*. physica status solidi (b), 1963. **3**(2): p. 289-293.
92. H. Komiya, K. Masumoto, H.Y. Fan, *Optical and Electrical Properties and Energy Band Structure of ZnSb*. Physical Review, 1964. **133**(6A): p. A1679-A1684.
93. L. Mlnářiková, A. Tříška, L. Štourač, *The transport phenomena of pure and doped p-type ZnSb*. Czechoslovak Journal of Physics B, 1970. **20**(1): p. 63-72.
94. G.N. Kozhemyakin, *Indium inhomogeneity in In_xGa_{1-x}Sb ternary crystals grown by floating crucible Czochralski method*. Journal of Crystal Growth, 2000. **220**(1–2): p. 39-45.
95. D. Eklof, A. Fischer, Y. Wu, E.W. Scheidt, W. Scherer, U. Haussermann, *Transport properties of the II-V semiconductor ZnSb*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(4): p. 1407-1414.
96. M. Boström, S. Hovmöller, *Preparation and Crystal Structure of the Pseudo-Decagonal Approximant Mn₃Ga₅*. Journal of Solid State Chemistry, 2000. **153**(2): p. 398-403.

97. M. Bouharkat, F. Adjadj, *Experimental Investigation of the Bi-Sb-Zn System: Study of the Isoplethic Sections Bi-SbZn, Bi-Sb₃Zn₄ and Bi-Sb₂Zn₃*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2011. **32**(4): p. 279-283.
98. R. Venkatasubramanian, E. Watko, T. Colpitts, *Thermoelectric Properties of ZnSb Films Grown by MOCVD*. MRS Online Proceedings Library, 1997. **478**.
99. E.K. Arushanov, *Crystal growth, characterization and application of II V compounds*. Progress in Crystal Growth and Characterization, 1986. **13**(1): p. 1-38.
100. P.J. Shaver, J. Blair, *Thermal and Electronic Transport Properties of p-Type ZnSb*. Physical Review, 1966. **141**(2): p. 649-663.
101. M.V. Kot, I.V. Kretsu, *Anisotropy of Certain Electrical Properties of Single Crystals of Zinc Antimonide*. Soviet Physics-Solid State, 1960. **2**(6): p. 1134-1139.
102. W.J. Turner, A.S. Fischler, W.E. Reese, *Physical Properties of Several II-V Semiconductors*. Physical Review, 1961. **121**(3): p. 759-767.
103. E. Justi, W. Rasch, G. Schneider, *Untersuchungen an zonengeschmolzenen ZnSb-einkristallen*. Advanced Energy Conversion, 1964. **4**(1): p. 27-38.
104. K. Hetteer, E. Justi, G. Schneider, *Die elektrischen Transportgrößen von ZnSb bei höheren Temperaturen*. Advanced Energy Conversion, 1965. **5**(4): p. 355-363.
105. H.-G. Müller, G. Schneider, *Elektrische Transportgrößen von n- und p-ZnSb*. Zeitschrift für Naturforschung A, 1971. **26**(8): p. 1316-1322.
106. N.L. Kostur, V.I. Psarev, *Electrical properties of doped single crystals of ZnSb*. Soviet Physics Journal, 1967. **10**(2): p. 21-23.
107. B. Fay, E. Justi, G. Schneider, *Wärmeleitfähigkeit und Thermokraft von ZnSb bei tiefen Temperaturen*. Advanced Energy Conversion, 1965. **5**(4): p. 345-354.
108. L. Bjerg, G.K.H. Madsen, B.B. Iversen, *Ab initio Calculations of Intrinsic Point Defects in ZnSb*. Chemistry of Materials, 2012. **24**(11): p. 2111-2116.
109. G. Schneider, *Preparation and Properties of n-Type ZnSb*. physica status solidi (b), 1969. **33**(2): p. K133-K136.
110. A. Abou-zeid, G. Schneider, *Te-Doped n-Type ZnSb*. physica status solidi (a), 1971. **6**: p. K101-K103.
111. A. Abou-zeid, G. Schneider, *Various Donors in n-ZnSb and the influence of sample treatment*. Z.Naturforsch 1975. **30a**: p. 381-382.
112. A. Faghaninia, C.S. Lo, *First principles study of defect formation in thermoelectric zinc antimonide, β -Zn₄Sb₃*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2015. **27**(12): p. 125502.
113. C.-M. Park, H.-J. Sohn, *Quasi-Intercalation and Facile Amorphization in Layered ZnSb for Li-Ion Batteries*. Advanced Materials, 2010. **22**(1): p. 47-52.
114. C.P. Lu, X.B. Zhao, G.S. Cao, T.J. Zhu, *Effects of graphite on Zn-Sb alloys as anode materials for lithium-ion batteries*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2000. **10**(2): p. 204-208.
115. S. Saadat, Y.Y. Tay, J.X. Zhu, P.F. Teh, S. Maleksaeedi, M.M. Shahjamali, M. Shakerzadeh, M. Srinivasan, B.Y. Tay, H.H. Hng, J. Ma, Q.Y. Yan, *Template-Free Electrochemical Deposition of Interconnected ZnSb Nanoflakes for Li-Ion Battery Anodes*. Chemistry of Materials, 2011. **23**(4): p. 1032-1038.
116. S. Saadat, J.X. Zhu, M.M. Shahjamali, S. Maleksaeedi, Y.Y. Tay, B.Y. Tay, H.H. Hng, J. Ma, Q.Y. Yan, *Template free electrochemical deposition of ZnSb nanotubes for Li ion battery anodes*. Chemical Communications, 2011. **47**(35): p. 9849-9851.
117. S. Schlecht, C. Erk, M. Yosef, *Nanoscale Zinc Antimonides: Synthesis and Phase Stability*. Inorganic Chemistry, 2006. **45**(4): p. 1693-1697.
118. M. Zhong, X. Meng, J. Li, *Surfactant-assisted solvothermal synthesis of single-crystal zinc antimonide nanorods*. Applied Surface Science, 2015. **332**(0): p. 76-79.

119. G. Kieslich, C.S. Birkel, A. Stewart, U. Kolb, W. Tremel, *Solution Synthesis of Nanoparticulate Binary Transition Metal Antimonides*. Inorganic Chemistry, 2011. **50**(15): p. 6938-6943.
120. Y. Sun, M. Christensen, S. Johnsen, N.V. Nong, Y. Ma, M. Sillassen, E. Zhang, A.E.C. Palmqvist, J. Böttiger, B.B. Iversen, *Low-Cost High-Performance Zinc Antimonide Thin Films for Thermoelectric Applications*. Advanced Materials, 2012. **24**(13): p. 1693-1696.
121. Z.-h. Zheng, P. Fan, J.-t. Luo, P.-j. Liu, X.-m. Cai, G.-x. Liang, D.-p. Zhang, Y. Fan, *The influence of the transformation of electronic structure and micro-structure on improving the thermoelectric properties of zinc antimonide thin films*. Intermetallics, 2015. **64**(0): p. 18-22.
122. C. Okamura, T. Ueda, K. Hasezaki, *Preparation of Single-Phase ZnSb Thermoelectric Materials Using a Mechanical Grinding Process*. Materials transactions, 2010. **51**(5): p. 860-862.
123. K.-W. Jang, H.-J. Oh, I.-K. Kim, I.-H. Kim, J.-I. Lee, *Thermoelectric properties of $(\text{ZnSb})_{1-x}(\text{MSb})_x$ binary systems*. Electronic Materials Letters, 2010. **6**(4): p. 193-199.
124. P.H.M. Böttger, K. Valset, S. Deledda, T. Finstad, *Influence of Ball-Milling, Nanostructuring, and Ag Inclusions on Thermoelectric Properties of ZnSb*. Journal of Electronic Materials, 2010. **39**(9): p. 1583-1588.
125. X. Song, P.H.M. Böttger, O.B. Karlsen, T.G. Finstad, J. Taftø, *Impurity band conduction in the thermoelectric material ZnSb*. Physica Scripta, 2012. **2012**(T148): p. 014001.
126. K. Valset, P.H.M. Böttger, J. Taftø, T.G. Finstad, *Thermoelectric properties of Cu doped ZnSb containing Zn_3P_2 particles*. Journal of Applied Physics, 2012. **111**(2): p. 023703.
127. J. Sottmann, K. Valset, O. Karlsen, J. Taftø, *Synthesis and Measurement of the Thermoelectric Properties of Multiphase Composites: ZnSb Matrix with Zn_4Sb_3 , Zn_3P_2 , and Cu_5Zn_8* . Journal of Electronic Materials, 2013. **42**(7): p. 1820-1826.
128. D.-B. Xiong, N.L. Okamoto, H. Inui, *Enhanced thermoelectric figure of merit in p-type Ag-doped ZnSb nanostructured with Ag_3Sb* . Scripta Materialia, 2013. **69**(5): p. 397-400.
129. L.V. Prokofieva, P.P. Konstantinov, A.A. Shabal'din, D.A. Pshenai-Severin, A.T. Burkov, M.I. Fedorov, *Doping and defect formation in thermoelectric ZnSb doped with copper*. Semiconductors, 2014. **48**(12): p. 1571-1580.
130. P.H.M. Böttger, G.S. Pomrehn, G.J. Snyder, T.G. Finstad, *Doping of p-type ZnSb: Single parabolic band model and impurity band conduction*. physica status solidi (a), 2011. **208**(12): p. 2753-2759.
131. D.M. Triches, S.M. Souza, J.C. de Lima, T.A. Grandi, C.E.M. Campos, *Structural and photoacoustic studies of Zn_4Sb_3 and ZnSb phases prepared by mechanical alloying*. Journal of Applied Physics, 2009. **105**(6): p. 013509.
132. Z. Xiao, D. Liu, C. Wang, Z. Cao, X. Zhan, Z. Yin, Q. Chen, H. Liu, F. Xu, L. Sun, *Study on the effect of mechanical alloying on properties of Zn-Sb alloy*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009. **95**(2): p. 513-515.
133. F. Tseng, S. Li, C. Wu, Y. Pan, L. Li, *Thermoelectric and mechanical properties of ZnSb/SiC nanocomposites*. Journal of Materials Science: p. 1-10.
134. K. Hasezaki, M. Nishimura, M. Umata, H. Tsukua, M. Araoka, *Mechanical alloying of thermoelectric materials*. 1993.
135. H. Yin, M. Christensen, N. Lock, B.B. Iversen, *Zn migration during spark plasma sintering of thermoelectric Zn_4Sb_3* . Applied Physics Letters, 2012. **101**(4): p. 043901.

136. B.L. Pedersen, H. Birkedal, B.B. Iversen, M. Nygren, P.T. Frederiksen, *Influence of sample compaction on the thermoelectric performance of Zn₄Sb₃*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(24): p. 242108.
137. T. Koyanagi, K. Adachi, K. Kishimoto, K. Matsubara, *Thermoelectric Properties of ZnSb Ceramics Prepared by PIES Method*. The Transactions of the Institute of Electrical Engineers of Japan. A, 1996. **116**(3): p. 258-267.
138. K. Favier, *Etude de matériaux composites à base de nanosiliciures de métaux de transition pour la thermoélectricité. Thèse de Doctorat, Université Montpellier 2*. 2013.
139. Q. Guo, S. Luo, *Improved thermoelectric efficiency in p-type ZnSb through Zn deficiency*. Functional Materials Letters, 2015. **08**(02): p. 1550028.
140. P. Ziolkowski, G. Karpinski, T. Dasgupta, E. Müller, *Probing thermopower on the microscale*. physica status solidi (a), 2013. **210**(1): p. 89-105.
141. D. Platzek, G. Karpinski, C. Stiewe, P. Ziolkowski, C. Drasar, E. Müller. *Potential-Seebeck-microprobe (PSM): measuring the spatial resolution of the Seebeck coefficient and the electric potential*. in *Thermoelectrics, 2005. ICT 2005. 24th International Conference on*. 2005. IEEE.
142. T. Ueda, C. Okamura, Y. Noda, K. Hasezaki, *Effect of Tellurium Doping on the Thermoelectric Properties of ZnSb*. Journal of the Japan Institute of Metals, 2010. **74**(2): p. 110-113.
143. K. Valset, X. Song, T.G. Finstad, *A study of transport properties in Cu and P doped ZnSb*. Journal of Applied Physics, 2015. **117**(4): p. 045709.
144. P.H.M. Bottger, S. Diplas, E. Flage-Larsen, O. Prytz, T.G. Finstad, *Electronic structure of thermoelectric Zn-Sb*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2011. **23**(26).
145. A.A. Shabaldin, L.V. Prokof'eva, G.J. Snyder, P.P. Konstantinov, G.N. Isachenko, A.V. Asach, *The Influence of Weak Tin Doping on the Thermoelectric Properties of Zinc Antimonide*. Journal of Electronic Materials, 2015: p. 1-4.
146. M.I. Fedorov, L.V. Prokofieva, Y.I. Ravich, P.P. Konstantinov, D.A. Pshenay-Severin, A.A. Shabaldin, *Thermoelectric efficiency of intermetallic compound ZnSb*. Semiconductors, 2014. **48**(4): p. 432-437.
147. A.A. Shabaldin, L.V. Prokof'eva, P.P. Konstantinov, A.T. Burkov, M.I. Fedorov, *Acceptor Impurity of Copper in ZnSb Thermoelectric*. Materials Today: Proceedings, 2015. **2**(2): p. 699-704.
148. P.W. Bridgman. *Certain physical properties of single crystals of tungsten, antimony, bismuth, tellurium, cadmium, zinc, and tin*. in *Proceedings of the American academy of arts and sciences*. 1925. JSTOR.
149. D.C. Stockbarger, *The production of large single crystals of lithium fluoride*. Review of Scientific Instruments, 1936. **7**(3): p. 133-136.
150. Fritsch. [Page consultée en 2016; Consultable à l'url:<http://www.fritsch-france.fr/appareils/broyage/broyeurs-planetaire/pulverisette-54-classic-line/accessories/accessory-description/nc/item/1762/analysis/>.]
151. C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*. Progress in Materials Science, 2001. **46**(1-2): p. 1-184.
152. I. Kiyoshi, *Method of producing semiconductors and semiconductor elements utilizing electric spark discharge*, 1962, Google Patents.
153. M. Tokita, *Mechanism of Spark Plasma Sintering and its application to ceramics* Nyn Seramikkasu, 1997. **10**: p. 43-53.
154. G. Delaizir, G. Bernard-Granger, J. Monnier, R. Grodzki, O. Kim-Hak, P.D. Szkutnik, M. Soulier, S. Saunier, D. Goeuriot, O. Rouleau, J. Simon, C. Godart, C. Navone, *A comparative study of Spark Plasma Sintering (SPS), Hot Isostatic Pressing (HIP) and*

- microwaves sintering techniques on p-type Bi₂Te₃ thermoelectric properties*. Materials Research Bulletin, 2012. **47**(8): p. 1954-1960.
155. A.B. Blichfeld, B.B. Iversen, *Fast direct synthesis and compaction of phase pure thermoelectric ZnSb*. Journal of Materials Chemistry C, 2015. **3**(40): p. 10543-10553.
 156. P. Gravereau, *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*. 2011, Université Bordeaux 1, France: Sciences Chimiques. 209.
 157. *Université de Lyon : Diffractomètre*. [Page consultée 2016]; Consultable à l'url:http://cdalpha.univ-lyon1.fr/materiel/d8/img/d8_sheme.gif]
 158. J. Rodríguez-Carvajal, *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*. Physica B: Condensed Matter, 1993. **192**(1–2): p. 55-69.
 159. J.B. Hastings, W. Thomlinson, D.E. Cox, *Synchrotron X-ray powder diffraction*. Journal of Applied Crystallography, 1984. **17**(2): p. 85-95.
 160. H.M. Rietveld, *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. Journal of Applied Crystallography, 1969. **2**(2): p. 65-71.
 161. B.H. Toby, *R factors in Rietveld analysis: how good is good enough?* Powder diffraction, 2006. **21**(01): p. 67-70.
 162. J.A. Cape, G.W. Lehman, *Temperature and Finite Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity*. Journal of Applied Physics, 1963. **34**(7): p. 1909-1913.
 163. M.C. Biesinger, L.W. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, *Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn*. Applied Surface Science, 2010. **257**(3): p. 887-898.
 164. K. Masatake, K. Hara, J. Osugi, *Layer growth of ZnSb phase in the Zn-Sb diffusion couple at high pressure*. Review of Physical Chemistry of Japan, 1977. **47**(1).
 165. F. Seby, O. Donard, *Détermination d'espèces chimiques d'éléments (spéciation) dans l'environnement*. Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation, 2007(P3870v2).
 166. D. Cadavid, J.E. Rodriguez, *Thermoelectric properties of polycrystalline samples prepared by solid state reaction method*. Physica B: Condensed Matter, 2008. **403**(21–22): p. 3976-3979.
 167. G.S. Pomrehn, E.S. Toberer, G.J. Snyder, A. van de Walle, *Entropic stabilization and retrograde solubility in Zn₄Sb₃*. Physical Review B, 2011. **83**(9).
 168. J. Lin, X. Li, G. Qiao, Z. Wang, J.s. Carrete, Y. Ren, L. Ma, Y. Fei, B. Yang, L. Lei, *Unexpected high-temperature stability of β-Zn₄Sb₃ opens the door to enhanced thermoelectric performance*. Journal of the American Chemical Society, 2014. **136**(4): p. 1497-1504.
 169. A.P Rollet, R. Bouaziz, *L'analyse thermique*. 1972: Gauthier-Villars éditeur.
 170. A. Haloui, Y. Feutelais, B. Legendre, *Experimental study of the ternary system Cd · Te · Zn*. Journal of Alloys and Compounds, 1997. **260**(1 – 2): p. 179-192.
 171. C. Guo, C. Li, Z. Du, *Thermodynamic re-modeling of the Sb-Te system using associate and ionic models*. Journal of Electronic Materials, 2014. **43**(11): p. 4082-4089.
 172. R.F. Brebrick, *High Temperature Thermodynamic Properties of ZnTe (s)*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2011. **32**(6): p. 525-536.
 173. G. Gulliver, *The quantitative effect of rapid cooling upon the constitution of binary alloys*. J. Inst. Met, 1913. **9**(1): p. 120-157.
 174. W. Rostoker, J.R. Dvorak, *Interpretation of metallographic structures*. 2012: Elsevier.
 175. W. Li, L. Zhou, Y. Li, J. Jiang, G. Xu, *Thermoelectric properties of hot-pressed Zn₄Sb_{3-x}Te_x*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **486**(1–2): p. 335-337.
 176. G. Klancnik, J. Medved, *Ternary invariant point at 403 and 455 degrees C in the Al-Sb-Zn system*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012. **110**(1): p. 243-248.

177. Z. Zhu, X. Su, F. Yin, J. Wang, C. Wu, *Experimental Investigation of the Zn-Al-Sb System at 450 °C*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2009. **30**(6): p. 595-601.
178. A. Fischer, E.-W. Scheidt, W. Scherer, D. Benson, Y. Wu, D. Eklöf, U. Häussermann, *Thermal and vibrational properties of thermoelectric ZnSb: Exploring the origin of low thermal conductivity*. Physical Review B, 2015. **91**(22): p. 224309.
179. P. Hidnert, *Thermal expansion of monocrystalline and polycrystalline antimony*. National Bureau of Standard Jour. Research, 1935. **14**: p. 523.
180. B.L. Zhu, C.S. Xie, A.H. Wang, D.W. Zeng, M.L. Hu, W.Y. Wang, *Electrical conductivity and gas sensitivity of Zn-Sb-O thick films*. Materials Research Bulletin, 2004. **39**(3): p. 409-415.
181. J.C. Fan, K.M. Srekanth, Z. Xie, S.L. Chang, K.V. Rao, *p-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices*. Progress in Materials Science, 2013. **58**(Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): p. 874-985.
182. A. Iribarren, P. Fernández, J. Piqueras, *Cathodoluminescence study of Te-doped ZnO microstructures grown by a vapour-solid process*. Journal of Materials Science, 2008. **43**(8): p. 2844-2848.
183. F. Jamali-Sheini, R. Yousefi, M.R. Mahmoudian, N. Ali Bakr, A. Sa'aedi, N. Ming Huang, *Facile synthesis of different morphologies of Te-doped ZnO nanostructures*. Ceramics International, 2014. **40**(6): p. 7737-7743.
184. G.A. Saunders, C. Miziumski, G.S. Cooper, A. Lawson, *The seebeck coefficients of antimony and arsenic single crystals*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1965. **26**(8): p. 1299-1303.
185. A. Zunger, S.H. Wei, L.G. Ferreira, J.E. Bernard, *Special quasirandom structures*. physical review letters, 1990. **65**(3): p. 353-356.
186. D. Bernache-Assollant, *Chimie-physique du frittage*. 1993: Hermes.
187. F.V. Lenel, *Powder metallurgy: principles and applications*. 1980: Metal Powder Industry.
188. G. Upadhyaya, *Powder metallurgy technology*. 1997: Cambridge Int Science Publishing.
189. U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J. Garay, Z.A. Munir, *Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **394**(1): p. 139-148.
190. S.A. Humphry-Baker, C.A. Schuh, *Suppression of grain growth in nanocrystalline Bi₂Te₃ through oxide particle dispersions*. Journal of Applied Physics, 2014. **116**(17): p. 173505.
191. J. Räthel, M. Herrmann, W. Beckert, *Temperature distribution for electrically conductive and non-conductive materials during Field Assisted Sintering (FAST)*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(8): p. 1419-1425.
192. W. Yu-cheng, F. Zheng-yi, W. Wei-ming, Z. Han-xiong, *Temperature field distribution in Spark Plasma Sintering of BN*. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2002. **17**(2): p. 19-21.
193. H. Yin, A.B. Blichfeld, M. Christensen, B.B. Iversen, *Fast Direct Synthesis and Compaction of Homogenous Phase-Pure Thermoelectric Zn₄Sb₃*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014. **6**(13): p. 10542-10548.
194. W. Yucheng, F. Zhengyi, *Study of temperature field in spark plasma sintering*. Materials Science and Engineering: B, 2002. **90**(1-2): p. 34-37.
195. J.F. Shackelford, M.K. Muralidhara, *Introduction to materials science for engineers*. 2005.
196. G. Danilenko, V. Shevchenko, *Thermodynamic Properties of CdSb and ZnSb*. Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 1978. **14**(4): p. 627-630.

197. K. Mamedova, A.Y. Dzhangirov, O. Dzhafarov, V. Kostryukov, *Study of true heat capacity of ZnSb-CdSb solid solutions in interval from 12 till 300K*. 1975.
198. B.S.M. C. L. De Castro, *Nanoparticles from Mechanical Attrition*, in *Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles*, Marie-Isabelle Baraton, Editor. 2003.
199. A. Tonejc, D. Dužević, A. Tonejc, *Effects of ball milling on pure antimony, on GaSb alloy and on Ga+ Sb powder mixture; oxidation, glass formation and crystallization*. *Materials Science and Engineering: A*, 1991. **134**: p. 1372-1375.
200. T. Lou, G. Fan, B. Ding, Z. Hu, *The synthesis of NbSi₂ by mechanical alloying*. *Journal of materials research*, 1997. **12**(05): p. 1172-1175.
201. F. Rouessac, R.-M. Ayrat, *Combustion synthesis: a new approach for preparation of thermoelectric zinc antimonide compounds*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012. **530**: p. 56-62.
202. A. Nouri, C. Wen, *Surfactants in mechanical alloying/milling: a catch-22 situation*. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2014. **39**(2): p. 81-108.
203. Z. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, *The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: a review of the spark plasma sintering method*. *Journal of Materials Science*, 2006. **41**(3): p. 763-777.
204. S. Bhattacharya, N.H. Gunda, R. Stern, S. Jacobs, R. Chmielowski, G. Dennler, G.K. Madsen, *Achieving optimum carrier concentrations in p-doped SnS thermoelectrics*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015. **17**(14): p. 9161-9166.
205. F. Xiu, Z. Yang, L. Mandalapu, D. Zhao, J. Liu, *Photoluminescence study of Sb-doped p-type ZnO films by molecular-beam epitaxy*. *Applied Physics Letters*, 2005. **87**(25): p. 252102-252102.
206. X. Pan, Z. Ye, J. Li, X. Gu, Y. Zeng, H. He, L. Zhu, Y. Che, *Fabrication of Sb-doped p-type ZnO thin films by pulsed laser deposition*. *Appl. Surf. Sci.*, 2007. **253**(Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): p. 5067-5069.
207. T. Caillat, J.-P. Fleurial, A. Borshchevsky, *Preparation and thermoelectric properties of semiconducting Zn₄Sb₃*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1997. **58**(7): p. 1119-1125.
208. L. Bjerg, B.B. Iversen, G.K. Madsen, *Modeling the thermal conductivities of the zinc antimonides ZnSb and Zn₄Sb₃*. *Physical Review B*, 2014. **89**(2): p. 024304.
209. G. Klančnik, J. Medved, *Ternary invariant point at 403 and 455 °C in the Al–Sb–Zn system*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012. **110**(1): p. 243-248.
210. W.M. Haynes, *CRC handbook of chemistry and physics*. 92nd ed. 2011: CRC press.
211. D. Errandonea, A. Segura, D. Martínez-García, V. Muñoz-San Jose, *Hall-effect and resistivity measurements in CdTe and ZnTe at high pressure: Electronic structure of impurities in the zinc-blende phase and the semimetallic or metallic character of the high-pressure phases*. *Physical Review B*, 2009. **79**(12): p. 125203.
212. L.I. Berger, *Semiconductor materials*. 1996: CRC press.
213. A. Bhaskar, Y.-H. Pai, W.-M. Wu, C.-L. Chang, C.-J. Liu, *Low thermal conductivity and enhanced thermoelectric performance of nanostructured Al-doped ZnTe*. *Ceramics International*, 2016. **42**(1, Part B): p. 1070-1076.

Résumé

Mots clef : thermoélectricité, ZnSb, dopage, solidification, mécanosynthèse

La chaleur dégagée par des dispositifs à différentes échelles (microprocesseurs, automobiles, habitations, usines) constitue une source quasi inexploitée d'énergie. La conversion de cette énergie thermique en énergie électrique est possible via l'emploi de générateurs thermoélectriques. Cependant actuellement leur usage est peu répandu du fait de leur faible rendement, de la toxicité et du coût des matériaux. L'objectif de cette thèse qui fait suite à la thèse théorique de Kinga Niedziolka (Université Montpellier, 2014) était l'obtention de nouveaux matériaux thermoélectriques performants à base de ZnSb sur la base des résultats obtenus par modélisation. Conformément aux calculs réalisés et en accord avec le partenaire industriel (Hutchinson), les dopants choisis pour ZnSb ont été l'aluminium (1% en substitution du zinc), le tellure (1% en substitution de l'antimoine), le titane (1% en substitution du zinc) et l'yttrium (1% en substitution du zinc). L'objectif ici est de synthétiser et de caractériser les matériaux qui ont été calculés de type n (conduction électrique assurée par les électrons). Les matériaux ont été synthétisés par fusion, trempe et recuit et ont été obtenus sous forme de lingot polycristallin. Ils ont été caractérisés par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et microsonde de Castaing. Leur mise en forme pour les caractérisations thermoélectriques a ensuite été mise au point. C'est en utilisant la technique du Spark Plasma Sintering (SPS) que nous avons atteint des densités très intéressantes de l'ordre de 98% pour tous les matériaux contenant un dopant. Les caractérisations thermoélectriques ont été conduites en fonction de la température jusqu'à 600 K au moyen d'un appareillage de type ZEM-3. Les travaux de dopage se sont concentrés sur les matériaux dopés au tellure présentant les résultats les plus prometteurs. Cependant les caractérisations thermoélectriques des matériaux synthétisés n'ont pas permis de mettre en évidence le passage au type n souhaité. Cependant, une avancée a été réalisée en ce qui concerne ZnSb non dopé qui est naturellement un matériau de type p (conduction électrique assurée par les trous): grâce à la mise en œuvre de la mécanosynthèse nous avons obtenu un matériau présentant de meilleures propriétés que ceux existants. Des analyses de ce matériau au microscope électronique en transmission ainsi que des analyses par la méthode XPS ont conduit à l'identification de certains précipités responsables de l'amélioration de ses propriétés thermoélectriques. De plus, le matériau ZnSb obtenu, présente une grande stabilité en température ce qui renforce d'autant plus son intérêt d'utilisation par rapport à d'autres matériaux dans la même gamme de température.

Abstract

Key words: thermoelectricity, ZnSb, doping, solidification, mechanical alloying

The heat loss from different sources at different scales (microprocessors, cars, houses, factories) is an almost untapped source of energy. The conversion of this thermal energy into electrical energy is possible through the use of thermoelectric generators. However at the present time their use is not widespread due to their low efficiency, toxicity and because of the cost of the existing materials. The aim of this thesis that follows the DFT calculations previously made during Kinga Niedziolka's thesis, (University of Montpellier, 2014) was to obtain new efficient thermoelectric materials based on ZnSb relying on the calculation results. Based on the calculations and in agreement with the industrial partner Hutchinson, aluminum (1 % at. in substitution of Zn), tellurium (1 % at. in substitution of Sb), titanium (1 % at. in substitution of Zn) and yttrium (1 % at. in substitution of Zn) were selected as dopants. The objective, was to synthesize and characterize the materials which were calculated as n type semiconductors (electron conduction). The materials were synthesized by melting, quenching and annealing. They were obtained in the form of polycrystalline ingots. They were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and EDS and WDS microanalysis. Their shaping for thermoelectric characterization was then developed. The technique of Spark Plasma Sintering (SPS) was chosen to this aim and we achieved very interesting densities of around 98% for all doped materials. Thermoelectric characterizations were carried out up to 600 K by means of a ZEM-3 type apparatus. Only tellurium doped materials with the most promising results were thoroughly studied. However, the thermoelectric characterization of the synthesized doped materials didn't show the expected transition to an n-type conduction. However, progress was made regarding ZnSb as a p-type material. The optimization of the mechanical alloying process led to a very promising ZnSb material. The analyses of this material by transmission electron microscopy and XPS analysis led to the identification of some precipitates which give rise to improved thermoelectric properties compared to existing p-type ZnSb. Furthermore the obtained material has a high thermal stability reinforcing its interest compared to other materials for applications in the same temperature range.